

Biomarkers applications in the establishment of the origin, thermal maturity and alteration processes of the petroleum: Alturitas oil field, Venezuela

**Marcos Escobar^{1,2*}, Vicmar Azuaje¹, Angel Da Silva¹, Iván Esteves³,
Edgar Portillo³ y Carlos Alciaturi³**

¹Postgrado de Geología Petrolera, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. ²INZIT-CICASI. Km. 15 vía La Cañada, sector Palmarejo Viejo. Maracaibo, Venezuela. *escomar@cantv.net. ³Gerencia de Investigación y Desarrollo, INZIT-CICASI. Maracaibo, Venezuela.

Abstract

The identification of hopanes, steranes, n-alkanes, phenanthrenes, dibenzotiohenes, benzocarbazols and aromatic steroids was followed by using the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analytical technique on 30 crude oils from the Marcelina (Paleocene) reservoir at the Alturitas oil field, Maracaibo Lake Basin, Venezuela. The interpretation of the data, including the use of multivariate statistics, leads to the definition of a single non-biodegraded type of crude oil derived from a unique pulse of generation, migration and accumulation from a calcareous and thermally mature source rock deposited into an anoxic marine palaeoenvironment.

Key words: Maracaibo Lake Basin, biomarkers, crude oils, GC-MS, Alturitas.

Aplicación de los biomarcadores en el establecimiento del origen, madurez térmica y procesos de alteración del petróleo: campo Alturitas, Venezuela

Resumen

La técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (CG-EM) permitió identificar hopanos, esteranos, n-alcanos, fenantrenos, dibenzotiofenos, benzocarbazoles y esteroides aromáticos, sobre 30 muestras de crudo provenientes del yacimiento Marcelina (Paleoceno) del campo Alturitas, ubicado en la Cuenca del Lago de Maracaibo en Venezuela. El análisis de estos parámetros, incluyendo el uso de estadística multivariable, permitió concluir que todos los crudos, los cuales no han estado sometidos a procesos de biodegradación, provienen de un mismo pulso de generación, migración y acumulación, y han sido generados por una roca madre calcárea térmicamente madura, depositada en un paleoambiente marino de carácter anóxico.

Palabras clave: Cuenca del Lago de Maracaibo, biomarcadores, crudo, CG-EM, Alturitas.

Introducción

El presente estudio fue realizado sobre un conjunto de muestras de crudo, de 30 pozos del yacimiento Marcelina Superior-Inferior (Paleoce-

no) del campo Alturitas, ubicado a 30 Km al sur de la población de Machiques, Estado Zulia, Venezuela (Figura 1).

Estudios previos de geoquímica de producción en el área, sobre la base del análisis de hue-

lla digital o *fingerprint* [1], no arrojaron diferencias importantes en cuanto al origen, madurez térmica y alteraciones en el yacimiento de tales crudos [2, 3]. Ya que muchos autores han propuesto los biomarcadores como una herramienta poderosa de caracterización de crudos [4-6], se evaluó el uso de estos compuestos para complementar el modelo geoquímico propuesto para este yacimiento.

Marco Geológico

El intervalo productor seleccionado fue la Formación Marcelina del Paleoceno, secuencia interestratificada de lutitas oscuras y carbonáceas, areniscas micáceas con buenas características de roca yacimiento, y capas de carbón [7]. La estructura principal del Campo Alturitas corresponde a un anticlinal simétrico de rumbo noroeste-sureste, limitado al este por la Falla de Alturitas, y con un sistema secundario de fallas menores (Figura 1), perpendicular a la falla principal [8].

Metodología

Las fracciones de hidrocarburos saturados y compuestos aromáticos, posteriormente analizadas por la técnica CG-EM, así como los polares, se obtuvieron a través de análisis SARA, mediante cromatografía de columna sobre alúmina acti-

vada y eluyendo sucesivamente con n-hexano, tolueno y tolueno/metanol 70:30. El ensayo CG-EM se realizó en un equipo cromatógrafo de gases Agilent 6290N acoplado con un espectrómetro de masas Agilent 5973N, usando una columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud. Se empleó la opción de trabajo SIM (monitoreo de iones selectivos), con la cual se obtienen fragmentogramas, cromatogramas de familias de compuestos que poseen, en su espectro de masas, un fragmento de relación masa/carga determinada. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el procedimiento de normalización de áreas y la integración de los datos requirió el uso de técnicas de análisis estadístico multivariado.

Resultados

La Figura 2 muestra un cromatograma típico correspondiente a la fracción total de saturados, apreciándose en ella las distribuciones de n-alcános e hidrocarburos isoprenoides. En esta fracción, se hizo detalle sobre los iones m/z 191 (fragmentograma de terpanos, Figura 4), 217+218 (esteranos, Figura 5) y 177 (hopanos desmetilados, Figuras 10 y 11). Los fragmentogramas típicos obtenidos para los compuestos aromáticos, corresponden a los iones m/z 184+198+212 (benzotiofenos, Figura 8), 178+192+206 (fenantrenos, Figura 7), 217 (carbazoles, Figura 8) y 231 (esteroides monoaromá-

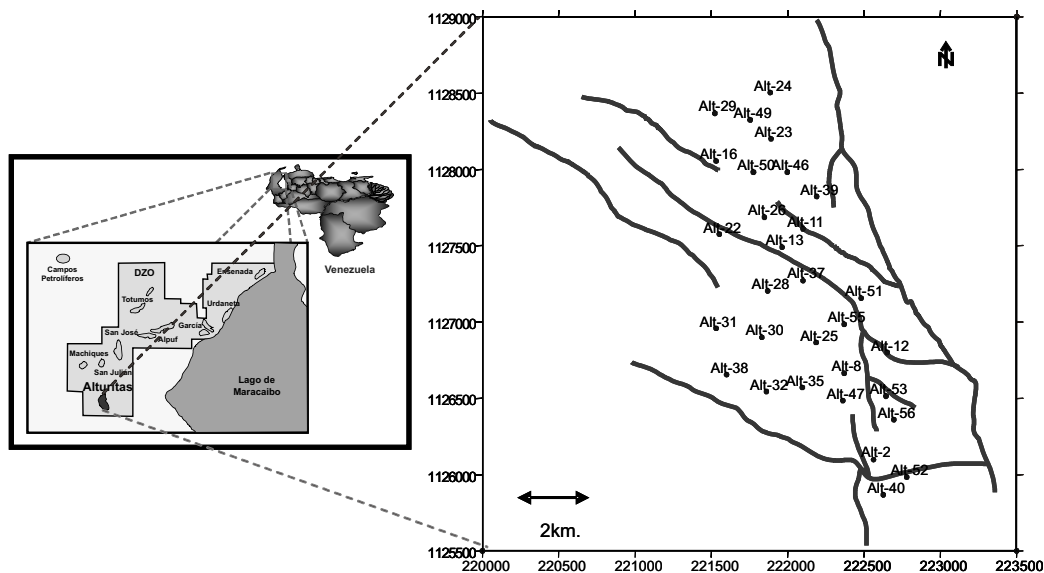


Figura 1. Ubicación del campo Alturitas y de los pozos objeto de estudio.

ticos, Figura 9). Los parámetros geoquímicos calculados para los biomarcadores objeto de estudio, se incluyen en la Tabla 1. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos.

Ambiente depositacional

Las distribuciones tipo unimodal de n-alcanos observadas, entre C₁₅ y C₃₅, con su máximo alrededor de C₂₀ (Figura 2), y las relaciones pristano/fitano (Pr/Fi, Tabla 1) con valores menores a la unidad en todas las muestras (0,53 en promedio), corresponden a un ambiente depositacional marino, fuertemente reductor [9], para la roca madre de los crudos.

Se utilizaron las relaciones Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈ (Tabla 1) con el propósito de correlacionar los crudos objeto de estudio utilizando el gráfico correspondiente a estas dos variables, presentado en Hunt [10]. Se observa que todos los pozos se agrupan en la zona que corresponde a crudos formados a partir de kerógeno tipo II maduro (Figura 3).

En los fragmentogramas correspondientes al ión m/z 191 (Figura 4) se aprecia la abundancia relativa del terpano tricíclico C₂₃ (C23-3) con respecto a sus homólogos C₂₁ y C₂₄ (Tabla 1). La predominancia del diterpano C₂₃ respecto a los demás diterpanos tricíclicos, permite concluir que los menes han sido generados de una roca madre carbonática depositada bajo condiciones fuertemente reductoras [11].

La presencia del triterpano pentacíclico 18(α)H-oleanano ha sido usada [12, 13] como in-

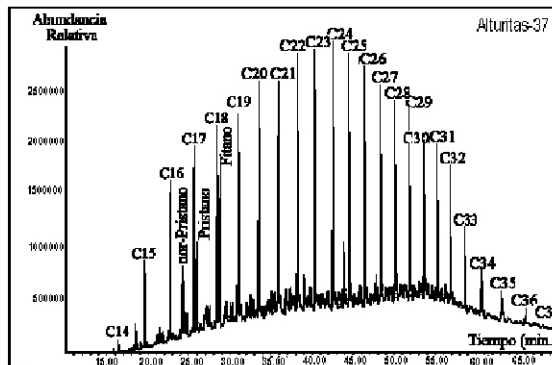


Figura 2. Cromatograma de la fracción de saturados para el pozo Alt-37.

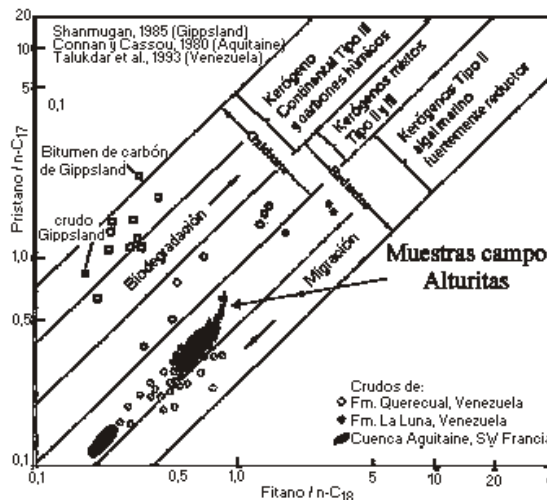


Figura 3. Gráfico de pristano/n-C17 vs. fitano/n-C18 para clasificación de crudos (Hunt, 1996).

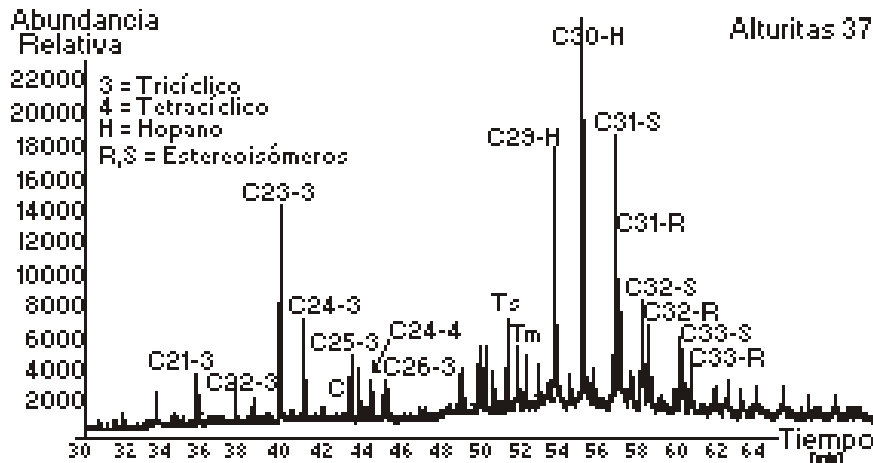


Figura 4. Fragmentograma del ion 191 (terpanos), fracción de saturados, pozo Alt-37.

Tabla 1
Parámetros calculados para los biomarcadores analizados en los crudos del campo Alturitas

Pozo	CPI	Pri/ Fit	Pri/ nC17	Fit/ nC18	C23-3/ C21-3	C23-3/ C24-3	C23/ (C23+C30H)	Ts/ (Ts+Tm)	%22S	TT/S	%20S	%bb	MPI-1	Rm	%TA21	C26/ C28TA	C27/ C28TA
Alt-2	0,94	0,54	0,40	0,72	4,3	2,5	0,37	0,67	0,53	2,58	0,61	0,68	0,64	0,79	16,4	32,0	63,4
Alt-8	0,98	0,56	0,40	0,69	4,5	2,3	0,38	0,69	0,6	2,72	0,36	0,82	0,61	0,76	20,9	14,2	58,8
Alt-11	0,97	0,56	0,42	0,75	3,9	2,3	0,38	0,64	0,65	2,47	0,42	0,74	0,57	0,76	18,6	23,9	58,4
Alt-12	0,97	0,59	0,47	0,77	3,8	2,5	0,37	0,67	0,68	2,74	0,40	0,75	0,64	0,74	16,6	7,4	61,1
Alt-13	0,98	0,65	0,63	0,91	4,5	2,3	0,36	0,66	0,56	2,15	0,64	0,76	0,61	0,79	21,0	23,7	69,8
Alt-16	0,98	0,42	0,41	0,78	4,5	2,2	0,66	0,90	0,63	1,27	0,44	0,68	0,58	0,75	21,2	19,4	58,5
Alt-22	0,98	0,59	0,49	0,82	4,8	2,4	0,40	0,67	0,53	2,67	0,49	0,97	0,80	0,88	19,9	31,4	60,7
Alt-23	0,97	0,53	0,42	0,78	3,7	2,4	0,39	0,64	0,55	n.d.	n.d.	n.d.	1,00	1,00	19,0	31,4	56,9
Alt-24	0,99	0,59	0,54	0,88	6,2	2,2	0,41	0,64	0,66	2,34	0,52	0,79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-25	0,98	0,40	0,44	0,77	6,8	2,0	0,34	0,65	0,66	3,93	0,69	0,77	0,80	0,88	20,13	34,13	62,9
Alt-26	0,92	0,50	0,39	0,77	3,8	2,3	0,40	0,62	0,53	3,13	0,49	0,84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-28	0,94	0,50	0,42	0,79	4,2	2,2	0,41	0,80	0,49	3,32	0,43	0,82	0,77	0,86	21,7	32,0	62,5
Alt-29	0,92	0,44	0,40	0,75	3,9	2,3	0,35	0,57	n.d.	2,51	0,47	0,81	n.d.	n.d.	17,7	32,7	58,4
Alt-30	0,91	0,52	0,43	0,73	4,6	5,9	0,44	0,56	0,55	2,79	0,75	0,88	0,72	0,83	23,3	35,6	60,4
Alt-31	0,97	0,57	0,43	0,76	4,0	2,1	0,40	0,61	0,57	3,31	0,66	0,80	0,75	0,85	20,2	31,7	57,1
Alt-32	0,94	0,43	0,38	0,71	3,9	2,3	0,39	0,56	0,76	2,39	0,49	0,71	0,93	0,96	23,3	30,2	58,6
Alt-35	1,03	0,42	0,40	0,72	6,7	2,2	0,41	0,67	0,60	2,57	0,64	0,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-37	0,98	0,53	0,48	0,84	6,2	2,1	0,32	0,69	0,56	2,92	0,47	0,82	0,46	0,68	20,9	33,2	65,3
Alt-38	0,91	0,48	0,39	0,72	4,7	2,5	0,39	0,60	n.d.	2,53	0,36	0,88	n.d.	n.d.	19,7	31,8	58,5
Alt-39	0,97	0,42	0,39	0,72	5,5	2,5	0,45	0,64	0,86	2,41	0,58	0,89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-40	0,94	0,54	0,45	0,81	4,6	2,2	0,39	0,67	0,72	3,39	0,73	0,76	0,87	0,92	18,5	34,1	58,0
Alt-46	0,97	0,49	0,38	0,77	9,8	2,0	0,34	0,84	0,56	n.d.	0,65	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-47	0,98	0,57	0,44	0,76	3,7	2,1	0,42	0,61	0,57	2,01	0,66	0,83	0,86	0,92	18,6	32,4	56,2
Alt-49	1,08	0,57	0,46	0,75	3,0	1,8	0,56	0,53	0,50	1,24	0,53	0,79	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-50	0,90	0,50	0,41	0,74	4,6	2,6	0,38	0,77	0,76	3,14	0,55	0,86	0,59	0,75	21,4	31,9	59,7
Alt-51	0,96	0,50	0,43	0,80	4,3	2,3	0,35	0,66	0,58	3,54	0,54	0,71	n.d.	n.d.	18,2	n.d.	n.d.
Alt-52	0,93	0,49	0,43	0,83	4,6	2,3	0,35	0,72	0,62	4,60	0,42	0,67	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alt-53	0,94	0,60	0,55	0,89	4,5	2,4	0,35	0,65	0,59	2,19	0,52	0,82	0,57	0,74	19,6	34,5	59,5
Alt-55	0,96	0,57	0,46	0,84	3,9	2,5	0,41	0,61	0,57	2,49	0,44	0,79	0,75	0,85	16,4	32,9	56,3
Alt-56	0,97	0,52	0,44	0,59	4,1	2,2	0,34	0,65	0,57	4,26	0,69	0,78	0,79	0,87	16,9	34,6	58,7

dicativa de crudos derivados de rocas madres del Terciario [14], conteniendo materia orgánica de origen continental. Su ausencia, corrobora un paleoambiente depositacional marino para la roca madre de estas muestras.

La abundancia de los esteranos regulares C₂₇ respecto a C₂₈ y C₂₉, vista en los fragmentogramas de los iones m/z 217 + 218 de los saturados (Figura 5), también se interpreta como indicativa de origen marino para la roca madre [15]. Las relaciones hopanoC₃₀/EsteranoC₂₉ (Tabla 1) produjeron valores menores a 5, lo cual ha sido empleado [16] como un indicador de crudos derivados de materia orgánica marina tipo algal.

La distribución tipo "V" de los isómeros del metildibenzotiofeno, que se observa en la Figura 6, donde 4-metil- > 2-metil + 3-metil- < 1-metil; aunado a una distribución típica para los metil-fenantrenos, en forma de "V invertida" (2-metil- < 3-metil- < 9-metil- > 1-metil-fenantreno, Figura 7) y la predominancia del compuesto 9-metilfenantreno sobre sus homólogos, corroboran

que todos los crudos provienen de una roca madre marina [17-19].

En los fragmentogramas correspondientes al ión 217 (Figura 8) de la fracción de aromáticos, fue posible identificar los benzocarbazoles, haciéndose evidente que la concentración relativa del benzo[b]carbazol es baja con respecto al benzo[a]carbazol y el benzo[c]carbazol. Esto ha sido asociado [20, 21], a rocas madres de origen marino.

Finalmente, se utilizaron las relaciones de esteroides triaromáticos C₂₆/C₂₈ y C₂₇/C₂₈ vistas en el fragmentograma típico del ión m/z 231 de la fracción de aromáticos (Figura 9), como parámetro de correlación de muestras de crudos [22]. Los cálculos resultaron en un promedio de 29,9% para C₂₆/C₂₈ y 59,5% para C₂₇/C₂₈ (Tabla 1), con valores muy bajos para la desviación estándar, lo cual permite inferir que las muestras analizadas provienen de una fuente (roca madre) común.

En resumen, las muestras estudiadas corresponden a crudos provenientes de una roca

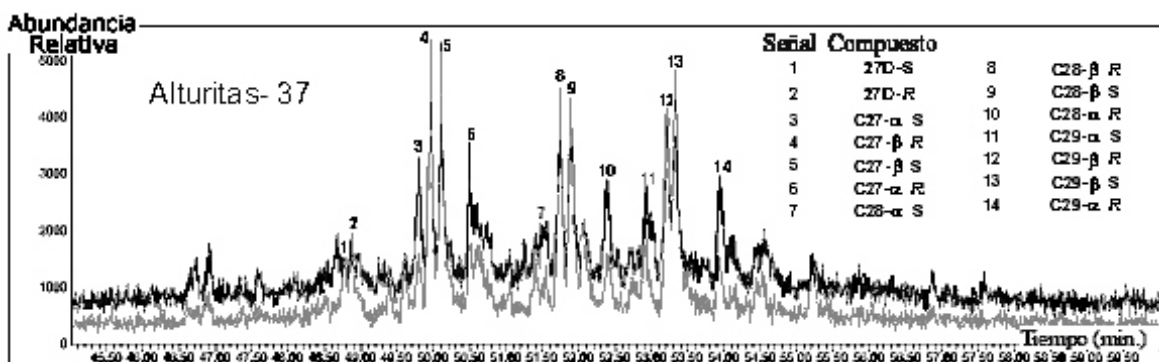


Figura 5. Fragmentograma de los iones 217 (gris) y 218 (negro), saturados, pozo Alt-37.

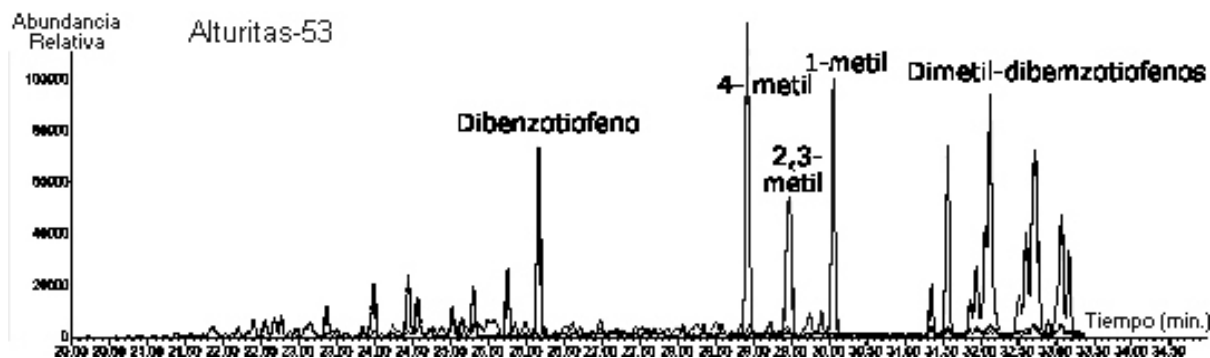


Figura 6. Fragmentograma de los iones 184+198+212 (dibenzotiofeno, metil- y dimetil-dibenzotiofenos) de la fracción de aromáticos para el pozo Alt-53.

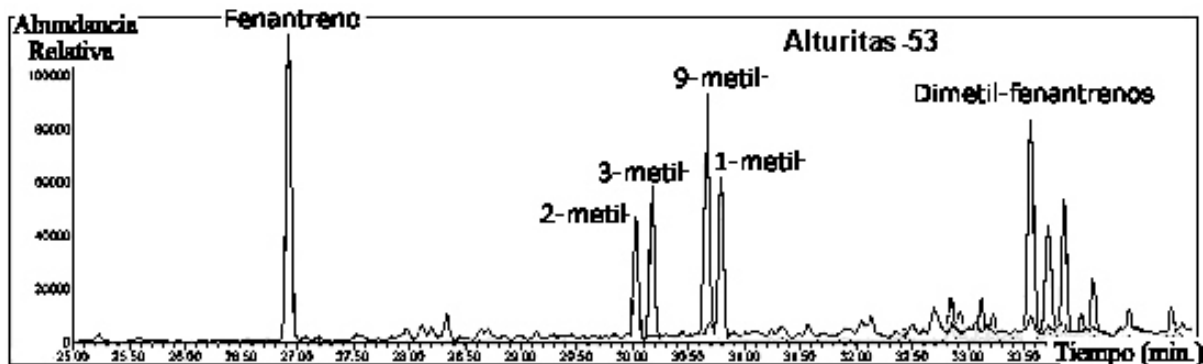


Figura 7. Fragmentograma de los iones 178+192+206 (fenantreno, metil- y dimetil-fenantrenos) de la fracción de aromáticos para el pozo Alt-53.

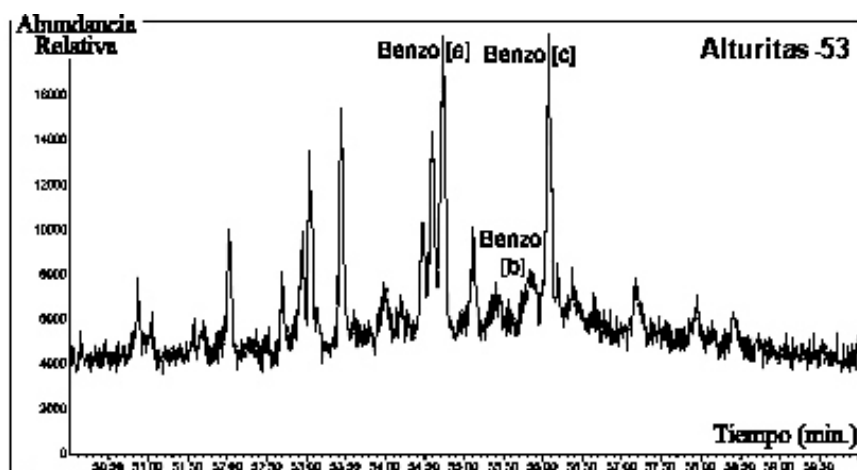


Figura 8. Fragmentograma del ión 217 (benzocarbazoles [a], [b] y [c]) de la fracción de aromáticos para el pozo Alt-53.

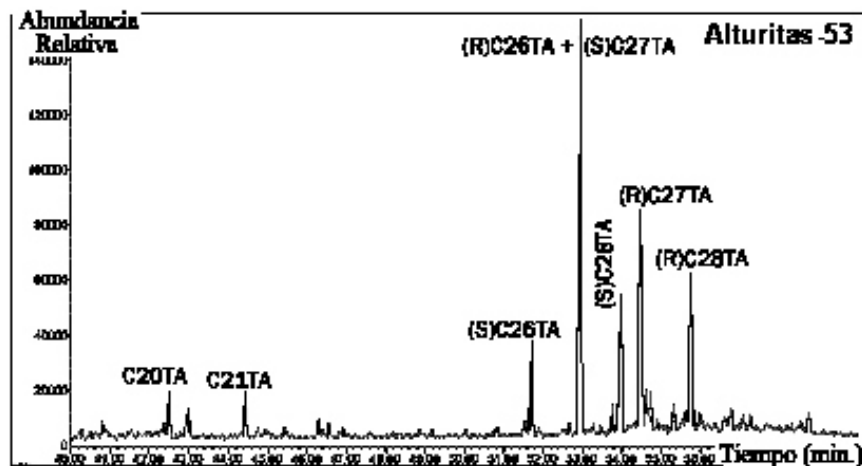


Figura 9. Fragmentograma del ión 231 de la fracción de aromáticos (esteroides triaromáticos, TA) para el pozo Alt-53.

madre depositada bajo una facies anóxica carbonática fuertemente reductora. Todo lo anterior coincide con lo expuesto por González de Juana *et al.* [7] para la Formación La Luna en el occidente venezolano. Adicionalmente, se observó muy poca variación entre las muestras de crudos del campo Alturitas objeto de estudio, lo cual podría interpretarse como que todos los crudos provienen de la misma sección volumétrica de su roca madre, correspondiendo muy probablemente a un evento único de generación, migración y acumulación en su trampa. Esto último corrobora los resultados derivados de la aplicación de la herramienta *Fingerprint* [1] sobre estos mismos crudos [2, 3].

Madurez térmica

Se calculó el índice de metilfenantreno-1 (MPI-1; [23], Tabla 1), el cual a su vez permitió el cálculo de la reflectancia de vitrinita (valor medio; [24], Tabla 1). El resultado promedio obtenido fue de 0,83, indicando esto que los crudos provienen de una roca madre evolucionada [8] con madurez térmica en el límite máximo de la ventana del petróleo.

El cálculo del índice preferencial de carbono (IPC, Tabla 1) [25] arrojó resultados ligeramente menores a la unidad (0,97 en promedio), lo cual indica que los crudos provienen de una roca madre térmicamente madura [9, 10].

La relación %22S ($\alpha,\beta C_{33}$ trishomohopanos; %22S=22S/(22S+22R, Tabla 1), que representa la isomerización del carbono C_{22} sobre el hopano C_{33} [15, 16] produjo valores que están en un promedio de 0,6, propios de crudos térmicamente maduros.

La relación % 20S (esterano C_{29} α,α,α) = 20S/(20S+20R), isomerización del carbono C_{20} sobre el esterano regular $\alpha\alpha C_{29}$, Figura 5, aumenta desde 0 a 0,5 a medida que incrementa el grado de madurez [15, 16]. Se encontró en estos crudos un promedio de 0,5 que es indicativo de un crudo maduro térmicamente; sin embargo, esta relación arrojó mucha variación entre las muestras estudiadas. Se atribuía este comportamiento a que ya se alcanzó el valor de equilibrio de la relación en cuestión [26]; sin embargo, se ha demostrado más recientemente [27] que la señal cromatográfica correspondiente al isómero α,α,α 20S, generalmente presenta coelución con otros

isómeros (probablemente C_{29} α,β,α , y epímeros 24S y 24R), lo cual introduce errores en su cuantificación.

La relación % $\beta\beta$ (esteranos $\beta,\beta C_{29}$, Tabla 1) = α,β,β (R+S)/(esteranos totales C_{29}), isomerización hacia los carbonos C_{14} y C_{17} en el esterano C_{29} , se incrementa desde 0-0,5 hasta 0,70-0,75 con el aumento en la madurez [15, 16]. Esta relación alcanza el equilibrio más lentamente que la relación %20S y, en las muestras analizadas, el promedio resultante se ubicó en 0,79, con la totalidad de las muestras con valores superiores a 0,70, tal como se esperaba para crudos maduros [28].

La integración de los triterpanos trisnorpentacíclicos (Ts, Tm, Figura 4) y el cálculo de su relación normalizada, dada por la fórmula Ts/(Ts+Tm) [15, 16] (Tabla 1), arrojó en promedio un valor de 0,65 con una reducida desviación estándar, lo cual corrobora que las muestras provienen de una roca madre térmicamente madura.

A partir de los fragmentogramas correspondientes al ión m/z 231 de la fracción de aromáticos (Figura 9) se calculó la relación %TA21 propuesta por Fakness *et al.* [22] como indicador de madurez relativa. Este parámetro relaciona la concentración del esteroide triaromático C_{21} con el C_{28} a través de la ecuación $100 \times C_{21}TA / (C_{21}TS + RC_{28}TA)$. En el caso de estudio (Tabla 1), las muestras presentan valores parecidos entre sí, con un promedio de 19,6%, indicando niveles similares de madurez térmica entre ellas.

La presencia de crudos térmicamente maduros en el yacimiento bajo estudio, coincide con la conclusión a la que llegaron Cassani *et al.* [6], para la gran mayoría de los campos petroleros de la Cuenca del Lago de Maracaibo, revisados por estos autores.

Biodegradación

Según Rheinheimer [29] el límite superior de temperatura para que sobrevivan las bacterias que comúnmente realizan el proceso de biodegradación, es de 75-80°C. Por lo tanto, utilizando un gradiente geotérmico normal de 3°C/100m, y la profundidad promedio del yacimiento Marcelina, la cual está en el orden de 3350 metros (11000 pies), se concluye que sobre los crudos objeto de estudio no se espera alguna

influencia de este proceso, debido a que los microorganismos que lo promueven, no son capaces de actuar a temperaturas en el orden de 120°C.

Un indicador de que las muestras estudiadas no han sido alteradas biológicamente lo constituye la ausencia de hopanos desmetilados (norhopanos) en el fragmentograma m/z 177 (Figura 10), aunado al hecho de que no se observa la intensa señal de la serie de 25-norhopanos, los cuales aparecen en este fragmentograma antes del pico predominante (Hopano regular C_{29}) y que [27, 30-31] asocian a crudos alterados por este proceso.

En general, los hopanos desmetilados están ausentes en las muestras del Campo Alturitas analizadas durante el presente estudio (Figura 1). Sin embargo, en cinco de éstas se observaron indicios de la presencia de hopanos desmetilados, en baja concentración (Figura 11). Gallango *et al.* [30] reportaron que varios crudos del Eoceno del Campo Alturitas presentan biodegradación. Este yacimiento actualmente está cerrado a producción. En vista de que las condiciones de temperatura del yacimiento Marcelina del Paleoceno no permiten la biodegradación, se cree que la presencia de hopanos desmetilados en algunas muestras, pudiese estar asociada a producción en conjunto de los yacimientos del Eoceno y Paleoceno, debido posiblemente a fallas en la cementación o cualquier otro problema asociado a la producción en pozos antiguos que propicie la extracción simultánea de crudo mezclado de varios niveles estratigráficos. Este fenómeno ha sido ya reportado en otros campos del Lago de Maracaibo [32, 33].

Análisis estadístico multivariado

Una vez cuantificados los biomarcadores y analizadas las relaciones propuestas para inferir condiciones de madurez, ambiente y biodegradación, se utilizaron estos parámetros para realizar un análisis estadístico multivariado, con el propósito de evaluar la posible existencia de alguna familia o agrupación dentro del conjunto de datos.

Se llevó a cabo el Análisis de Componentes Principales (PCA, [34]) empleando los resultados obtenidos para las diferentes relaciones de biomarcadores propuestas en el presente estudio (Tabla 1). Se usaron 25 variables y 30 muestras

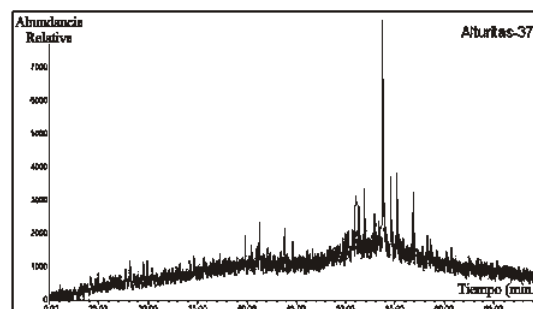


Figura 10. Fragmentograma del ion 177 (hopanos desmetilados) de la fracción de saturados, pozo Alt-37.

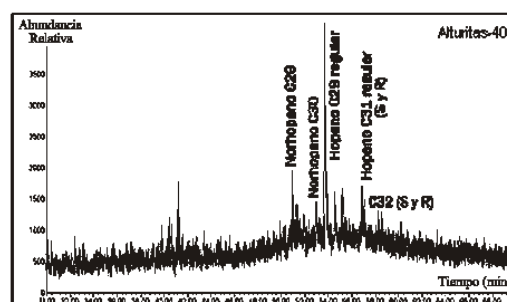


Figura 11. Fragmentograma del ion 177 de la fracción de saturados, pozo Alt-40.

del yacimiento Marcelina del campo Alturitas. El resultado indica que la variabilidad del sistema bajo estudio está esencialmente explicada mediante un solo componente, lo que se refleja en una varianza acumulada de más del 97% en el primer eje. La Figura 12 permite observar una distribución homogénea de las muestras alrededor del primer eje, formando una sola agrupación. Esto corrobora lo mencionado anteriormente, en el sentido que estos crudos han sido derivados por un único pulso de generación, migración y acumulación desde su roca fuente.

Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis de *cluster*, tomando en cuenta todas las variables medidas simultáneamente y empleando el porcentaje de similitud como parámetro de agrupamiento [34], la Figura 13 muestra el dendrograma resultante. El resultado obtenido evidencia un elevado porcentaje de similitud entre las muestras y parámetros evaluados, ya que la forma en la cual es posible obtener una primera división de las mismas, es colocando un nivel de corte inferior a 80% de similitud, lo cual permite inferir que los crudos estudiados en el Campo Alturitas pertenecen a un mismo tipo genético.

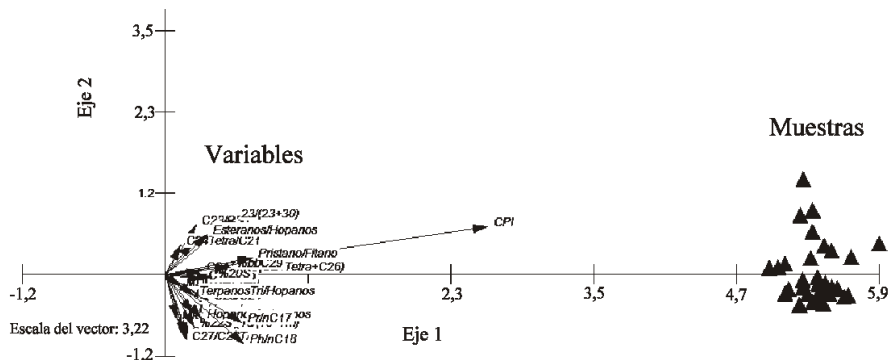


Figura 12. Gráfico de componentes principales [34] usando las relaciones calculadas a partir de los biomarcadores, crudos del campo Alturitas (▲).

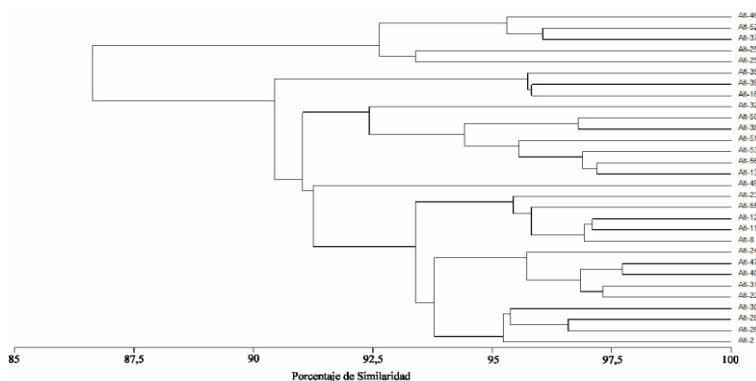


Figura 13. Dendrograma producto de un análisis de cluster [34] donde los datos de entrada son los biomarcadores normalizados. En el eje de ordenadas van los pozos.

Conclusiones

Todos los crudos analizados provienen de la misma roca madre madura depositada en un ambiente marino anóxico carbonático. Esta afirmación coincide con lo interpretado por Gallango y Tocco [35] para crudos de esta zona de la cuenca de Maracaibo y por Talukdar *et al.* [36] para la Formación La Luna en el área. Adicionalmente, se puede concluir que estos crudos provienen de un mismo pulso de generación, migración y acumulación, y no han estado sometidas a procesos de biodegradación.

Referencias Bibliográficas

1. Kaufman R.L., Ahmed A.S., and Elsinger R.J.: "Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: Application in the Gulf of Mexico". In: Schumaker D. and

Perkins B.F., eds., Proc. 9th Annual Research Conference of the SEPM, (1990) 263-282.

2. Escobar M.; Zárraga E. y Navea P.: "Geoquímica orgánica del petróleo de la Formación Marcelina (Paleoceno) en el campo Alturitas, Municipio Machiques del Estado Zulia, Venezuela". Memorias del V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón, Valledupar, Colombia, (2000) 399-402.
3. Zárraga E.: "Estudio Geoquímico del Petróleo de la Formación Marcelina en el Campo Alturitas, Estado Zulia, Venezuela". Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, 2000.
4. Philp P.: Biological markers in fossil fuel production. Mass Spectrometric Reviews, Vol. 4, No. 1 (1985) 1-54.
5. Talukdar S.; Gallango O., and Chin-A-Lien M.: "Generation and migration of hydrocar-

- bons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study". In: Leythaeuser D. and Rullkoter J., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem*, Vol. 10, No. 1/3 (1986) 261-279.
6. Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C y De Toni B.: "Geoquímica orgánica de los crudos venezolanos". En: *Simposio Bolivariano: Exploración Petrolera en las Cuenecas Subandinas: Memoria, Tomo II*. Caracas (1988) 613-637.
 7. González de Juana C., Iturralde J.M. y Picard X.: "Geología de Venezuela y de sus Cuenecas Petrolíferas": Ediciones Foninves, Caracas 1980.
 8. Lagoven: "Evaluación geológica del área de responsabilidad exploratoria de Perijá" Lagoven S.A., Departamento de Geología, División de Occidente, 1980.
 9. Tissot B.P. and Welte D.H.: "Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed.": Springer-Verlag, New York, 1984.
 10. Hunt J.M.: "Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd ed.": Freeman and Company, San Francisco, 1996.
 11. Palacas J.G.: "Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlations": *Proceeding of the 11th World Petroleum Congress*, Vol. 12 (1983) 31-33.
 12. Ensminger A., van Dorsselaer A., Spycerelie C., Albrecht D. and Ourisson G.: "Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: Origin and significance". In: Tissot B. y Bienner F., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1973: Editions Technip*, París (1974) 245-260.
 13. Simoneit B.R.T.: "Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 41(1977) 463-476.
 14. Del Olla D.: "Geoquímica de crudos, menes y rocas de edad Oligo-Miocena provenientes de la Cuenca de Falcón". Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Postgrado en Geoquímica, 1993.
 15. Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, No. 1, (1978) 77-95.
 16. Seifert W. and Moldowan J.: "Palaeoreconstruction by biological markers". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, (1981) 783-794.
 17. Hudges W.B.: "Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing of oils derived from carbonate versus siliciclastic sources". In: Palacas G., ed., *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks: AAPG Studies in Geology*, No. 18, (1985) 181-196.
 18. Hughes W., Holba A. y Dzou L.: "The ratios of dibenzothiophene to phenantrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59 (1995) 3581-3598.
 19. Budzinski H., Garrigues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M., Oudin J.L.: "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, No. 10, (1995) 2043-2056.
 20. Oldenburg T., Horsfield B., Wilkes H., Stoddart D. and Wilhelms A.: "Benzobenzocarbazole as a continental-deltaic source indicator, offshore Norway". In: *International Meeting of Organic Geochemistry (1999)* 541-542.
 21. Bakr M. and Wilkes H.: "The Influence of facies and depositional environment on the occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in crude oils: a case study from the Gulf of Suez, Egypt". *Org. Geochem.*, Vol. 33, (2002) 561-580.
 22. Fakness L.; Weiss H. and Daling P.: "Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification". SINTEF Applied Chemistry Report, 2002.
 23. Radke M., Welte D.H. and Willsch H.: "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 46, (1982) 1-10.

24. Radke M. and Welte D.: "The Methylphenantrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons". In: Bjoroy M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry* 1981, Wiley, Chichester (1983) 504-512.
25. Bray E.E and Evans E.D.: "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 22, No. 1, (1961) 2-15.
26. Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "Use of biological markers in petroleum exploration". In: Johns R.B. ed., *Methods in Geochemistry and Geophysics*, Vol. 24, (1986) 261-290.
27. Peters K.E. and Moldowan J.M.: "The Biomarker Guide". Prentice Hall, New Jersey 1993.
28. Farrimond P., Taylor A. and Telnaes N.: "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation". *Org. Geochem.*, Vol. 29, (1998) 1181-1197.
29. Rheinheimer G.: "Aquatic Microbiology". Wiley, London 1973.
30. Gallango O., Talukdar S. y Chin-A-Lien M.: "Características de los crudos marinos en la Cuenca de Maracaibo, Venezuela Occidental". En: *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*, Barquisimeto, Tomo III (1985) 1661-1693.
31. López, L., Lo Monaco, S. y Richardson, M.: "Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela". *Org. Geochem.*, Vol. 29, No. 1-3 (1998) 613-629.
32. García C., Urbina A. y Torres G.: "Estudio de depósitos provenientes de los pozos VLG-3789, 3786, 3803 y 3797 del campo Ceuta. Los Teques". PDVSA-Intevep, Los Teques, Informe Técnico INT-4729, 1998.
33. García M.C. and Chiavarallo N.: "Asphalthenes deposition control in Lake Maracaibo crude oil production". In: 201 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, paper SPE 65009, 2001.
34. Davis J.C.: "Statistics and data analysis in geology". Wiley, New York, 1973.
35. Gallango O. y Tocco R.: "Análisis geológico integrado de las cuencas Barinas-Maracaibo: Síntesis geoquímica de crudos". Intevep, S.A., Los Teques, Informe interno INT-02827,94, 1994.
36. Talukdar S.; Gallango O. y Ruggiero A.: "Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela como rocas madres de petróleo". En: *Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano*, Caracas, Tomo VI, (1985) 3606-3642.

Recibido el
En forma revisada el