

REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA
FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE POSTGRADO
PROGRAMA DE POSTGRADO EN GEOLOGÍA PETROLERA



GEOQUÍMICA DE CRUDOS CRETÁCEOS DEL LAGO DE MARACAIBO

Trabajo de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad del Zulia
para optar al grado académico de:

MAGISTER SCIENTIARUM EN GEOLOGÍA PETROLERA

Autor: Ing. Edeberto E. Bracho P.

Tutor: Dr. Marcos E. Escobar N.

Maracaibo, julio de 2010

Bracho Pérez Edeberto Enrique. **Geoquímica de Crudos Cretáceos del Lago de Maracaibo.** (2010) Trabajo de Grado. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. División de Postgrado. Maracaibo, Venezuela, 187 p, Tutor: Dr. Marcos Escobar N.

RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación fue llevar a cabo el análisis geoquímico de hidrocarburos en yacimientos del Cretáceo de la Cuenca del Lago de Maracaibo, a partir de la consolidación de datos preexistente de estudios anteriores, así como de la integración de datos recientes y de análisis más completos llevados a cabo en este estudio. El universo de muestras analizadas fue de 76 pozos, haciendo énfasis en crudos de los bloques I (U.E Lagomar) y VIII (U.E Centro y U.E Centro Lago), en ellos se logró realizar un mayor número de ensayos. Por medio del análisis SARA, el estudio de la fracción liviana (C_{15-}) con la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), además de la determinación de biomarcadores apropiados (por ejemplo; relaciones Prístano/Fitano, Pr/n- C_{17} y Fi/n- C_{18} , esteranos, terpanos, metildibenzotiofenos, entre otros), se logro definir las condiciones fisicoquímicas bajo la cuales fueron generados estos crudos y la influencia de las diferentes características paleoambientales de sedimentación en la roca madre (Formación la Luna), presentando la misma, diferencia de facies. En tal sentido, fue posible establecer la predominancia de ambientes calcáreos (marinos) hacia el norte y noreste de la cuenca e influencia siliciclástica (continental) hacia el suroeste, la existencia de rocas fuentes con diferentes niveles de madurez térmica e indicios de diferentes tiempos de generación y expulsión, se logro identificar y definir el origen genético de los crudos, que para su mayoría el kerógeno es de tipo II, con la casi total ausencia de alteración o biodegradación en su composición. Se probaron parámetros conocidos de correlación crudo-crudo (Ejemplo: relaciones V/Ni) en este estudio, lo cual ha arrojado la existencia de rocas madres comunes dentro de la Cuenca del Lago, Esto ha permitido establecer un modelo geoquímico actualizado, reconociendo la distribución general de hidrocarburos en los yacimientos cretácicos.

Palabras claves: Crudos cretácicos, Cuenca del Lago de Maracaibo, Biomarcadores, Fracción liviana (C_{15-}), Geoquímica de crudos, correlaciones crudo-crudo.

E-mail del autor: brachoewt@pdvsa.com, brachoewt@cantv.net, brachoewt@gmail.com

Bracho Pérez Edeberto Enrique. **Crude Oil Geochemistry of Cretaceous of Lake Maracaibo.** (2010) Trabajo de Grado. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. División de Postgrado. Maracaibo, Venezuela, 187 p, Tutor: Dr. Marcos Escobar N.

ABSTRACT

The main objective of this research was to conduct geochemical analysis of hydrocarbons in the Cretaceous deposits of the Maracaibo Lake basin through the consolidation of existing data from previous studies and the integration of recent data and more comprehensive analysis conducted in this study. The universe of analyzed samples was 76 wells, with emphasis on crude oils from block I (U.E. Lagomar) and VIII (U.E Centro y U.E Centro Lago), in which it was possible to conduct more tests. By means of SARA analysis, the study of light fraction (C_{15^-}) with the technique of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the identification of appropriate biomarkers (eg, pristane/phytane, Pr/n- C_{17} and Fi/n- C_{18} ratios, steranes, terpanes, methyl dibenzotiohenes, among others), was achieved to define the physicochemical conditions under which these oils were generated and the influence of different palaeoenvironmental characteristics of sedimentation in their source rock (Formación la Luna), unit on which it was established the presence of two sedimentary facies. In that sense, it was possible to establish on this unit the predominance of calcareous depositional environments (marine) to the north and northeast of the basin and clastic influence (terrestrial) to the southwest, among with the existence of the same source rocks with different levels of thermal maturity and the evidence of different pulses of generation and expulsion. It was possible to identify and define the genetic origin of the crude oils, derived from type II kerogen, with the almost total absence of alteration or biodegradation in its composition. Known oil-oil correlation parameters were tested (Example: V/Ni ratios) establishing the presence of a single crude oil type in the Maracaibo Lake Basin in this study. All of this had led to the definition of an updated geochemical model, allowing the recognition of the general distribution of hydrocarbons in the Cretaceous deposits.

Key Words: Cretaceous oil, Maracaibo Lake basin, biomarkers, light fraction (C_{15^-}), geochemical analysis of hydrocarbons, oil-oil correlation

Autor's e-mail: brachoewt@pdvsa.com, brachoewt@cantv.net, brachoewt@gmail.com

DEDICATORIA

Primeramente a la memoria de Mí Hermano...!

“Pues quiero rendir tributo más que una dedicatoria, a alguien que por siempre será muy especial. Quien me enseñó, que aun en las adversidades más fuertes que afrontamos en la vida, siempre habrá una razón más por la cual seguir luchando, creciendo y asumiendo los retos que nos depara la vida, ese fue mi hermano Edelberto Antonio; Aunque hoy no esté presente entre nosotros, merece todo mi respeto y admiración...! Sobre todo, porque cada día se fue haciendo más fuerte espiritualmente, a tal punto que le entrego cuerpo, vida y alma a nuestro padre y creador “Dios”, a él vaya mi triunfo alcanzado...! Hermanito solo es un hasta luego, espéreme que pronto estaremos contigo, ah y por favor ¡cuida a mi hijo que debe estar junto a tí...!”

También Dedico este Triunfo, Muy Especialmente a mis Hijos Sebastián Enrique y Victoria Paola

A mi Esposa Heydimar

A mis padres María y Edeberto

Y a todos y cada uno de ustedes, quienes de una u otra manera han tenido que ver con este trabajo.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por darme todo y cuanto tengo y soy y sin el ¡nada pudiese haber logrado..!

A mi Gran Familia y Seres Queridos; A mi madre María por haberme dado el ser, a mi padre Edeberto por haberme levantado como un varón.

A mi esposa Heydimar por ser guía en momentos difíciles.

A mis hijos Sebastián y Victoria por ser la inspiración y principal razón de vivir.

A mi hermanita Andreina por su ímpetu Juvenil y alegría espontánea.

A mis sobrinos, Miguel, Leander y Danilo por llenar los momentos de soledad.

A mis tíos y tías Maternos: Gerardo, Isabel, Bienvenida, Carmen, Mario, Luís, Víctor, Marina, María Salome y Luís Grande, Paternos: Manuel, Tirso, Lesbia, Carmen, Jesús, Ida, Mirian, Olga, porque siempre querían y tenían tiempo para hablar de algo especial.

Primos, primas, cuñados, suegros y demás seres queridos y allegados puesto que compartieron en algún momento su satisfacción por los logros que pudiera alcanzar.

Al Profesor Marcos Escobar, porque me gane un amigo mas.

Al Profesor Malandrino que siempre consigue desenredar algún inconveniente.

Al Custodio del Post-Grado el Sr. Ari, colaborador y auxiliar de los quehaceres del post.

A mi tutor Edwin Tillerio, sabio consejero y amistoso compañero.

A la Señora Esther Flores por creer en mí.

A los compañeros Migdalys M., Laurys D., Eloy de Armas, Luis Atencio por su gran ayuda.

A la Universidad del Zulia, Mi Alma Mater.

A Petróleos de Venezuela, principal empresa nacional y ejemplo mundial.

A la Gerencia de Estudios Integrados, escuela de enseñanza.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
DEDICATORIA.....	6
AGRADECIMIENTO.....	7
TABLA DE CONTENIDO.....	8
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABLAS.....	16
INTRODUCCIÓN.....	17
CAPÍTULO I.....	18
INFORMACION GENERAL.....	18
1.1 Ubicación Geográfica.....	18
1.2 Antecedentes.....	19
1.3 Justificación y Delimitación de la Investigación.....	29
1.4 Objetivos de la Investigación.....	30
1.4.1. Objetivo General.....	30
1.4.2. Objetivos Específicos.....	30
CAPÍTULO II.....	31
MARCO GEOLÓGICO.....	31
2.1 Cuenca Petrolífera del Lago De Maracaibo	31
2.2 Evolución Geológica de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	34
2.2.1 Formación Río Negro [Cretácico (Barremiense)].....	37
2.2.2 Formación Apón Cretácico (Aptiense - Albiense).....	37
2.2.3 Formación Lisure Cretácico (Albiense Medio).....	39
2.2.4 Formación Maraca Cretácico (Albiense Superior).....	39
2.2.5 Formación La Luna Cretácico (Cenomaniense - Campaniense).....	40

2.2.6	Formación Colón Cretácico (Campaniense-Maestrichtiense).....	41
2.2.7	Formación Mito Juan Cretáceo (Maestrichtiense Superior).....	41
2.3	Sistemas Petroleros.....	43
2.4	Estilos Estructurales.....	50
2.5	Estudios de Roca Madre en la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	52
2.6	Caso De Roca Madre: Formación la Luna.....	54
2.7	Análisis Térmico Sobre la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	61
2.8	Gradiente de Temperatura Actuales en la Roca Madre.....	62
2.9	Madurez Térmica de la Roca Madre.....	62
2.10	Otras Rocas Madre en la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	63
2.11	Principales Periodos de Generación y Expulsión (Cocinas).....	64
CAPITULO III.....		66
MARCO METODOLOGICO.....		66
3.1	Separación del Crudo en Saturados, Aromaticos, Resinas y Asfaltenos (S.A.R.A.).....	68
3.2	Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masa (GC-EM).....	68
3.2.1	Cromatografía de Gases.....	68
3.2.2	Espectrometría de Masa.....	72
3.2.3	Procedimiento de Análisis.....	73
CAPITULO IV.....		74
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		74
4.1	Características Generales de los Crudos.....	74
4.2	Uso de Diagramas Ternarios Para Reconocer Clases Geoquímicas de Crudos y Posibles Procesos de Alteración.....	80
4.3	Nivel de Óxido-Reducción del Paleoambiente Deposicional y Litología de la Roca Madre (Fm. La Luna).....	81
4.4	Relaciones Utilizadas Para Definir Posibles Ambientes de Depositación de la Roca Madre.....	83

4.4.1.	Relación Vanadio Sobre Níquel (V/Ni).....	83
4.4.2.	Relación Pristano Sobre Fitano (Pr/Fi).....	88
4.4.3.	Análisis de Compuestos Aromáticos con Azufre, Metildibenzotiofenos (MDBT) .	89
4.5	Madurez Térmica de la Roca Madre (Fm. La Luna).....	93
4.5.1.	Relación Entre Pr/N-C ₁₇ y F/N-C ₁₈	94
4.5.2.	Estéranos.....	98
4.6	Análisis de Madurez con Biomarcadores Saturados y Compuestos Aromáticos en la Fracción C ₁₅ ⁺	101
4.6.1.	Relación $\alpha\alpha 20s/(\alpha\alpha 20s+\alpha\alpha 20r)$ ó %20s.....	102
4.6.2.	Relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ó % $\beta\beta$	104
4.6.3.	Porcentaje de Aromatización de Esteroides (Monoaromáticos a Triaromáticos) T/(T+M) ó Ta/(Ma+Ta).....	105
4.7	Correlación Crudo-Crudo.....	107
4.7.1.	Utilización de la Fracción C ₁₅ ⁻ Para Reconocer Familia de Crudos	107
CONCLUSIONES.....		115
RECOMENDACIONES.....		116
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		117
APÉNDICE A1.....		127
FUNDAMENTOS TEÓRICO.....		127
GEOQUIMICA ORGANICA DEL PETOLEO.....		127
	Clasificación de los crudos.....	128
ORIGEN Y GENERACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS.....		130
MATERIA ORGÁNICA.....		131
	Materia Orgánica Húmica.....	131
	Materia Orgánica Acuática o Sapropélica.....	132
MEDIO AMBIENTE DE DEPOSITACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....		132
PRESERVACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....		134
ETAPAS DE TRANSFORMACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.....		135

Diagénesis.....	136
Catagénesis.....	137
Metagénesis.....	138
KERÓGENO.....	138
Kerógeno Tipo I.....	138
Kerógeno Tipo II.....	139
Kerógeno Tipo III.....	139
ROCA MADRE.....	139
MIGRACION DEL PETROLEO.....	141
Migración Primaria.....	143
Migración Secundaria	144
ACUMULACIÓN DEL PETROLEO.....	145
PROCESOS DE ALTERACIÓN DEL PETRÓLEO.....	146
Biodegradación.....	147
Lavado por aguas.....	151
Alteración térmica.....	151
Deasfaltación.....	152
Fraccionamiento evaporativo.....	153
BIOMARCADORES.....	154
n-alcanos o parafinas.....	155
Isoprenoides e hidrocarburos ramificados.....	160
Terpanos.....	163
Terpanos tricíclicos.....	164
Terpanos tetracíclicos.....	164
Triterpanos pentacíclicos.....	165
Triterpanos pentacíclicos basados en el esqueleto del hopano.....	165
Índice de Homohopano.....	168
Isomerización de Homohopanos (22S/(22S+22R)).....	169
Terpanos tricíclicos/17 α (H)-hopanos.....	169
Ts/(Ts+Tm).....	170
Ts/C3017 α (H)-hopano	170

Triterpanos pentacíclicos diferentes a los hopanos.....	170
Esteranos.....	171
Relación esteranos/triterpanos.....	173
Relación esteranos regulares/17 α (H)-hopanos.....	173
Isomerización de esteranos.....	174
Hidrocarburos Aromáticos.....	176
Metil-fenantreno.....	177
Índice de metil-fenantreno (MPI).....	177
Distribución de dibenzotiofeno.....	179
Relación dibenzotiofeno/fenantreno.....	179
TABLAS DE DATOS Y RESULTADOS A1.....	182

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Mapa de ubicación geográfica, de la cuenca del lago de Maracaibo.....	18
2	Distribución y tipos de crudos presentes en la cuenca del Lago de Maracaibo.....	32
3	Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del lago de Maracaibo.....	33
4	Corte estructural NO-SE a través de la Cuenca de Maracaibo, desde los andes merideños hasta la Serranía de Perijá.....	34
5	Mapa de distribución de terrenos alóctonos en el Norte de Suramérica.....	35
6	Relación estratigráfica entre las formaciones Río Negro, Apón, Lisure y Maraca.....	38
7	Relación estratigráfica entre las formaciones La Luna, Colon (Miembro Socuy) y Mito Juan	40
8	Mapa de distribución de facies sedimentarias dominantes Cretácico Tardío.....	42
9	Sistema petrolero de la Cuenca del Lago de Maracaibo, en su primera fase.....	43
10	Sistema petrolero definido en la cuenca del Lago de Maracaibo, roca madre Formación La Luna, en la Fase 1.....	44
11	Sistema petrolero de la "Fase 2"; Cuenca de Maracaibo.....	45
12	Sistema petrolero definido en la cuenca de Maracaibo, roca madre Formación La Luna, al tiempo presente.....	46
13	Sistema petrolero definido en la cuenca de Maracaibo, roca madre Grupo Orocué, al tiempo presente	46
14	Mayores elementos tectono-estructurales del noroeste de Sur América, América Central y del Caribe.....	47
15	Mapa Estructural tope de Calizas Cretácicas.....	48
16	Fases de Deformación y estilos estructurales.....	49
17	Etapas de generación principal de crudo, para la Formación La Luna, mostrando las direcciones principales de migración.....	55
18	Época en la cual la Formación La Luna alcanzó la madurez térmica.....	56
19	Madurez térmica de la Formación La Luna, tiempo actual.....	57
20	Mapa de distribución regional de madurez actual para la Formación La Luna.....	58
21	Tendencia del tipo de materia Orgánica – La Luna – Capacho – Navay.....	60
22	Mapa de Ubicación y Pozos con muestras utilizadas para este estudio.....	67
23	Cromatógrafo de gases.	71
24	Ejemplo de cromatograma.....	71
25	Sección de correlación A-A' a través de la región central de la Cuenca de Maracaibo.	78
26	Sección de correlación B-B' a través de la región suroeste-noreste de la Cuenca.....	79
27	Diagrama ternario de composición de las fracciones SARA en los crudos estudiados.....	80
28	Diagrama ternario de las concentraciones de parafinas, naftenos y aromáticos	81

Figura	Página
(PNA) en los crudos estudiados de la U.E. Lagomar, Bloques VIII y Centro Lago.....	
29 Mapa de la Paleogeografía del Cenomaniense.....	82
30 Relación Vanadio / Níquel, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	85
31 Histograma de frecuencias para la Relación Vanadio / Níquel, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	86
32 Relación Vanadio / (Vanadio mas Níquel), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.	87
33 Relación entre Pristano y Fitano (Pr/Fi), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.	89
34 Diagrama ternario de la familia de los isómeros del metildibenzotiofeno, para los crudos de U.E. Lagomar, Bloques VIII y Centro Lago.	90
35 Fragmentograma representativo de ion m/z 198 del centro del Lago de Maracaibo correspondientes a los Bloques I y VIII.	91
36 Fragmentograma representativo de ion m/z 198 correspondientes al campo Alturitas, costa Oeste del Lago de Maracaibo	91
37 Relación dibenzotiofeno (DBT)/fenantreno (F) Vs. relación pristano/gitano.....	92
38 Madurez actual, de la Formación La Luna	94
39 Diagrama Pristano/n-C17 Vs. Fitano/n-C18.....	95
40 Grafico de Fitano/n- C18, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	96
41 Grafico de Pristano/n- C17, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	98
42 Diagrama ternario de estéranos regulares en la fracción saturada de los crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.	99
43 Fragmentograma de masas y la comparación entre (a) Crudos en ambiente Marino (ALT-11) Cuenca del Lago de Maracaibo, (b) Campo Oriental (JU-455) y (c) un Crudo de ambiente Continental al Oriente de Venezuela (QG-295).....	100
44 Fragmentograma del ión m/z 218, para la muestra de crudo perteneciente al pozo VLA-0810 de la U.E. Lagomar.....	100
45 Biomarcadores como parámetros y en diferentes rangos de maduración.....	101
46 Mapa de madurez térmica %20S (20S/20S+20R), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.	103
47 Mapa de madurez térmica con %ββ, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo...	105
48 Mapa de madurez de T/(T+M), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.....	107
49 Diagramas polares para las muestras de crudos captados en Bloque VIII y Centro Lago.	109
50 Línea sísmica cubriendo los pozos sobre los cuales se hizo la caracterización geoquímica de fluidos, Bloque VIII y Centro Lago.	111
51 Diagramas de huellas digitales para las muestras de crudos en la U.E. Lagomar.....	112
52 Línea sísmica en la U.E. Lagomar, con los pozos estudiados (VLA-1402, 0810 y UD-0779).....	113

Figura	Página
A1.1 Tipos de hidrocarburos encontrados en el petróleo.....	128
A1.2 Esquema general de evolución de la materia orgánica, desde su depositación hasta el comienzo del metamorfismo.....	135
A1.3 Migración del petróleo.....	142
A1.4 Procesos de alteración del crudo en el yacimiento.....	147
A1.5 Tipos de parafinas.....	156
A1.6 Efecto de la biodegradación en la distribución de parafinas.....	159
A1.7 Estructura del isopreno.....	159
A1.8 Diterpanos acíclicos.....	160
A1.9 Proceso de transformación del fitol a isoprenoides C19 y C20 en medios reductores y oxidantes.....	161
A1.10 Gráfico de pristano/n-C17 vs. fitano/n-C18 para clasificación de crudos.....	162
A1.11 Estructura de los terpanos tricíclicos.....	163
A1.12 Estructura de los terpanos tetracíclicos.....	163
A1.13 Cromatograma correspondiente a los terpanos, m/z 191.....	163
A1.14 Estructura de los triterpanos pentacíclicos tipo hopano.....	166
A1.15 Cromatograma m/z 191 para dos muestras a diferentes niveles de madurez.....	167
A1.16 Transformación del hopano en sedimentos.....	169
A1.17 Estructura de C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-Hopano.....	170
A1.18 Estructura del 18 α (H)Oleanano.....	171
A1.19 Cambios estereoquímicos que pueden ocurrir en la molécula después de la formación del estero precursor.....	172
A1.20 Distribución de esteranos, m/z 217.....	173
A1.21 Gráfico de la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/F) vs. pristano/fitano (Pr/F).....	180

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Principales parámetros usados para analizar la fracción de alcanos policíclicos en el estudio de Volkman et al. (1983).....	21
2	Parámetros utilizados por Talukdar et al., 1986.....	22
3	C.O.T (Carbono Orgánico Total; expresado en % en peso).....	53
4	Comparación entre las reservas de Occidente, en el Cretáceo y en este Estudio....	74
5	Listado de Pozos con sus propiedades básicas de °API y Análisis SARA.....	75
6	Zonas definidas por las relaciones de dibentiofeno/fenantreno y pristano/fitano para ambientes sedimentarios y litología de la roca madre.....	93
A1.1	Composición elemental de crudos convencionales.....	128
A1.2	Contenido de Oxígeno en el Agua en Medio Ambiente Marino y Lacustre.....	133
A1.3	Diámetro Efectivo de las Moléculas de los Fluidos del Yacimiento.....	143
A1.4	Cambios en las propiedades de los hidrocarburos.....	148
A1.5	Cambios en la composición molecular del petróleo con el incremento de la biodegradación.....	149
A1.6	Distribución de n-alcanos en bacterias, algas y plantas superiores.....	156
A1.7	Muestra un resumen de los parámetros medidos con esteranos y triterpanos.....	175
A1.8	Listado de Pozos con algunas características básicas.....	182
A1.9	Listado de Pozos y elementos organometalicos.....	183
A1.10	Listado de Pozos con Parámetros Moleculares de biomarcadores hallados.....	185
A1.11	Listado de Pozos y valores de Dibenzotiofenos.....	186
A1.12	Relaciones de compuestos identificados en la fracción de C15- con mayor desviación estandar, utilizados en los diagramas polares, para los Bloques VIII y Centro Lago.....	186
A1.13	Relaciones de compuestos identificados en la fracción de C15- con mayor desviación estandar, utilizados en los diagramas polares, para los Bloques VIII y Centro Lago.....	187

INTRODUCCIÓN

La Cuenca del Lago de Maracaibo es una de las cuencas petroleras más prolífica del mundo; ha producido unos 50 millardos de barriles de crudo liviano y mediano, durante los últimos 65 años (Libros de reserva de Pdvsa 2009), de yacimientos principalmente del Eoceno y Mioceno. Se han perforado alrededor de mil pozos en el Cretáceo, mayoritariamente en yacimientos ubicados en la costa occidental del Lago, y algunos en los campos Tía Juana, Ceuta, Lama, Lamar, Centro y Urdaneta Oeste, con producción minoritaria de crudo y gas, y en algunos casos, presencia de H₂S (Talukdar y Marcano , 1994). Debido a la necesidad de buscar nuevos horizontes petrolíferos, en una cuenca cercana a cien años de explotación petrolera, el presente trabajo se enfoca en la caracterización geoquímica del crudo proveniente de yacimientos cretáceos en el Lago de Maracaibo, con la finalidad de reconocer (Tissot y Welte, 1984):

- El paleoambiente depositacional; materia orgánica Marina vs. Continental, roca madre detrítica o carbonática.
- La evolución térmica; historia de soterramiento de la roca madre, gradientes geotérmicos.
- La alteración del crudo en el depósito, biodegradación, fraccionamiento evapórativo, entre otros.
- La posibilidad que estos crudos provengan de una sola roca madre (correlaciones crudo-crudo).

Para los hidrocarburos almacenados en estos yacimientos del Cretáceo, se desconocen las razones por las cuales los crudos presentes hoy en día, tienen características y propiedades particulares, y por tanto, si han existido procesos de alteración del crudo, estos no se conocen. Adicionalmente, no se tiene certeza de la madurez térmica de los crudos presentes en el yacimiento, sus rocas madres y cuanto de ello ha sido almacenado en este yacimiento. Se cree que estos crudos se han originado de la Formación La Luna del Cretáceo, pero esta unidad geológica ha tenido dos períodos principales de generación de petróleo, uno durante el Eoceno y otro de edad Mioceno-Plioceno (Talukdar y Marcano, 1994). Todo ello conlleva a imprecisiones sobre el manejo y explicaciones para el área, que pudieran ser discernidas con el análisis y consolidación de información reciente y precisa que se pretende desarrollar en este estudio.

CAPÍTULO I

INFORMACION GENERAL

Ubicación Geográfica

La Cuenca Petrolífera del Lago de Maracaibo está ubicada al noroeste de Venezuela (ver Figura 1). En sentido estricto y restringida a territorio venezolano, se extiende sobre toda el área ocupada por las aguas del lago y los terrenos planos o suavemente ondulados que la circundan.



Figura 1. Mapa de ubicación geográfica, de la cuenca del lago de Maracaibo

Antecedentes

Muchos autores han propuesto el análisis molecular de los marcadores biológicos como un instrumento más asertivo en cuanto a la caracterización de los crudos; debido esencialmente a que en la actualidad se encuentra disponible la herramienta analítica que posibilita su estudio preciso. Se plantea en el presente trabajo la necesidad de evaluar compuestos de las familias de los esteranos, terpanos, esteroides aromáticos, fenantrenos, naftalenos, benzotiofenos entre otros, en muestras de crudos provenientes de pozos Cretáceos en el área de interés, con el fin de lograr una caracterización precisa de los crudos en términos de su origen, ambiente depositacional de su roca fuente, nivel de madurez térmica, posibles alteraciones posteriores a su acumulación en el yacimiento y rutas de llenado del mismo (migración secundaria), y generar un modelo geoquímico que pueda ser empleado en otros yacimientos petrolíferos, con miras a su posible utilización en la optimización del modelo geológico del área y en la detección de nuevos prospectos para su desarrollo futuro (Leythaeuser y Welte, 1969; Tissot y Welte, 1984; Philp, 1985; Escobar, 1987; Peters y Moldowan, 1993; entre otros).

Una vez afinadas las características particulares de este sistema petrolífero, a nivel de los crudos acumulados en yacimientos de edad Cretáceo, se espera poder proponer y definir mejores prospectos de áreas contentivas de hidrocarburos con posibilidades de desarrollo comercial, y futuras perforaciones de pozos en los campos, buscando la optimización de los recursos y mayor grado de certeza en las predicciones de perforación y a su vez mayor éxito en la producción.

Varios estudios han sido realizados durante el periodo desde los años 1960 hasta el presente para distinguir los tipos y el origen de los crudos de la Cuenca de Maracaibo. Entre estos cabe destacar los siguientes:

Brenneman (1960) definió dos tipos de crudos en los campos Costanero Bolívar basándose en el contenido de n-alcanos y variaciones en la gravedad API. **Bond (1967)** hizo un estudio regional y postuló la existencia de tres tipos de crudos precedentes de distintas fuentes no especificadas.

Boesi (1978) presentó para MARAVEN, S.A. el origen de las acumulaciones petrolíferas en el Eoceno del área del Lago de Maracaibo, basado en la hidrodinámica o penetración del petróleo a partir de segregación gravitacional de los fluidos, dejando como resultado acumulaciones de crudo comercial en la zona cresta de las estructuras y una extensa zona de petróleo residual hacia los flancos de las estructuras. La perenne presencia de una zona de hidrocarburos residuales alrededor de los yacimientos tiene una tercera explicación, se considera que el tectonismo ocurrido después de la retención del petróleo causó compresión o descompresión con pérdida del gas de los fluidos, dejando siempre a su alrededor una aureola de saturaciones intermedias. Por lo tanto, en caso de que el presente estudio arroje resultados de propiedades de diversos crudos en el mismo yacimiento, este análisis previo sería un soporte para la generación de posibles hipótesis y propuestas de próximos estudios geoquímicos en el área.

Barker et al. (1979) fueron los primeros en reconocer el efecto producido por la actividad bacteriana y el lavado de aguas (“water washing”) en la composición de los Campos Costaneros del Distrito Bolívar y clasificaron los crudos, aunque no de manera genética, en cuatro grupos basados en las variaciones composicionales de los mismos.

Bockmeulen et al. (1983) repiten las conclusiones de **Barker et al. (1979)** pero además sugieren en base a consideraciones geológicas que los crudos acumulados en los Campos Costanero Bolívar fueron derivados principalmente de la gruesa secuencia lutítica del Eoceno, aunque no descartan que parte de los mismos también puedan haber sido generados por la Formación la Luna.

Flory et al. (1983) sugieren en base a análisis de las fracciones de hidrocarburos saturados de los crudos por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas, y a un algoritmo de correlación de los esteranos y terpanos (biomarcadores) a nivel molecular, que los crudos alterados y no alterados del área oriental del Lago tienen un origen común y posiblemente derivan de la Formación la Luna.

Volkmar et al. (1983) realizaron una reconstrucción geoquímica de la generación de crudos en una cuenca australina a través de biomarcadores, con el fin de caracterizar origen, madurez, migración y biodegradación, para ello determinó diferentes relaciones en los alcanos policíclicos, acíclicos, bicíclicos y de bajo peso molecular. La Tabla 1 presenta los principales parámetros usados para analizar la fracción de alcanos policíclicos.

Tabla 1. Principales parámetros usados para analizar la fracción de alcanos policíclicos en el estudio de Volkman et al. (1983).

Parámetro	Uso
$C_{27} (20R)-5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -esterano/ $C_{29} (20R)-5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -esterano	a
$C_{27} (20R)-13\beta(H),17\alpha(H)$ -diasterano/ $C_{29} (20R)-13\beta(H),17\alpha(H)$ -diasterano	a
$C_{29} (20S)-5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -esterano/ $C_{29} (20R)-5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -esterano	b
$C_{29} (20R)-5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)$ -esterano/ $C_{29} (20R)-5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ -esterano	b, c
$C_{27} (20S)-13\beta(H),17\alpha(H)$ -diasterano/ $C_{27} (20R)-13\beta(H),17\alpha(H)$ -diasterano	b
$C_{31} (22S)-17\alpha(H)$ -homohopano/ (igual + $C_{31} (22R)-17\alpha(H)$ -homohopano) x 100	b
$C_{30} 17\beta(H),21\alpha(H)$ -moretano/ $C_{30} 17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopano	b
Ts/Tm	b
Ts/ $C_{30}17\alpha(H)$ -hopano	b
$C_{29} (20R + 20S)-13\beta(H),17\alpha(H)$ -diasteranos/ $C_{29} 5\alpha(H)$ -esterano	c
$C_{29} 17\alpha(H)-25$ -norhopano/ $C_{29} 17\alpha(H)-30$ -norhopano	d
a: fuente; b: madurez; c: migración; d: biodegradación	

Gallango et al. (1984) mostraron en su estudio la evaluación geoquímica regional de la Cuenca del Lago de Maracaibo, sobre la base del análisis de 650 muestras de roca de núcleo y/o canal, evaluándose del Cretáceo las rocas de las formaciones Maraca, Lisure y Apón del Grupo Cogollo, de la Formación la Luna y de las formaciones Capacho y Colón. Del Terciario se analizaron rocas de la secuencia Eocena y de la Formación la Rosa. También se realizó una serie de análisis convencionales y especiales sobre 130 muestras de crudos de los diferentes campos a lo largo de la cuenca y de diagramas de madurez de 81 pozos. El estudio incluyó correlaciones

crudo-crudo, clasificándolos en tres tipos genéticos principales: Tipo 1 - crudos marinos; tipo 2 – crudos terrestres; y tipo 3 – mezcla de crudos marinos y terrestres. El ejercicio de realizar correlaciones crudo-roca madre, permitió a los autores concluir que la Formación La Luna del Cretáceo, es la roca madre por excelencia de los crudos marinos, aunque no se descartan pequeñas contribuciones porcentuales de crudo generado por el Miembro Machiques de la Formación Apón y la Formación Capacho. Para culminar este estudio, se delineó la historia de generación y migración de hidrocarburos, mediante la reconstrucción de mapas de madurez – TTI de las varias rocas madres en diferentes tiempos geológicos (Formación la Luna en mayor grado y formaciones Capacho y Apón en menor grado del Cretáceo) y mapas paleoestructurales a niveles de rocas madres, sellos y yacimiento. Estos, definen la historia de generación y migración de los hidrocarburos y además, permiten estimar el volumen total de petróleo y gas generado, migrado y acumulado proveniente de las diferentes rocas madres, ubicadas tanto dentro de la cuenca como fuera al suroeste (Campos los Manuales, Las Cruces y West Tarra). Dentro de los crudos terrestres (cuya roca madre no especificaron) y mezcla de crudo, únicamente pudieron identificar crudos maduros.

Tabla 2. Parámetros utilizados por Talukdar et al., 1986.

Tipos de crudos encontrados en la Cuenca de Maracaibo

CRUDO	MARINO NO ALTERADO	MARINO ALTERADO	TERRESTRES
AZUFRE (%)	0.5 - 5.2	>1.3	< 0.5
VANADIO (ppm)	20 – 1100	200 - 500	4
API °	11 – 55	<25	36
n-ALCANOS	Gama completa	Ausentes	C ₂₃ – C ₃₅
PRISTANO/FITANO	<1	-	> 3
PRISTANO/n-c ₁₇	<0.5	-	> 0.6
ABUND. C ₂₉ - C ₂₇	C ₂₉ < C ₂₇	C ₂₉	C ₂₉ > C ₂₇
T*(T+M) ⁻¹ (%)	Variable	-	77-100
TRITERP. 18 α (H)	Ausentes	Ausentes	Presentes
Saturados/Aromáticos	0.6 - 14	<2.0	

Crudos marinos no alterados

CRUDO	Inmaduro	Maduro	Sobre maduro
AZUFRE (%)	>4	0.7 – 1.3	<0.5
VANADIO (ppm)	>900	20 - 500	<8
API °	<16	Variable	37 - 55
Saturados (%)	<25	50-70	>70
T*(T+M) ⁻¹ (%)	<51	>70	Ausentes

T*(T+M)⁻¹ (%): Relación de esteroides Triaromáticos*(Triaromáticos+Monoaromáticos)⁻¹ Mackenzie *et al.*, 1982

Talukdar et al. (1986) realizaron correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre en la cuenca petrolífera del Lago de Maracaibo, lo cual les permitió diferenciar los tipos de crudos y concluyeron que la Formación La Luna es la principal generadora de los hidrocarburos presentes en la cuenca, la Tabla 2 muestra los parámetros utilizados para llegar a esta conclusión. Adicionalmente, usando diferentes marcadores biológicos presentaron resultados acerca de la madurez y alteración de los crudos.

Cassani et al. (1988a) realizaron una recopilación de todos los datos geoquímicos disponibles para las principales cuencas petrolíferas de Venezuela en donde se usaron los biomarcadores para correlacionar crudos a nivel regional con el establecimiento de variables importantes del punto de vista geoquímico como lo son su origen, madurez térmica y posible grado de biodegradación. A partir de estos análisis se determinó que los crudos venezolanos de origen marinos poseen las siguientes características:

- Abundantes n-alcanos en el intervalo C_{20} - C_{24} .
- Relación pristano/fitano cercana a la unidad.
- Pristano/ nC_{17} menores de 0.5.
- Abundancia relativa de terpanos tricíclicos.
- Relación hopanos/esteranos menor de 3, típicamente entre 2 y 3.
- Distribución de esteranos regulares $\alpha\beta\beta$ C_{27} , C_{28} y C_{29} con un predominio de los componentes C_{27} sobre los C_{28} y C_{29} y una ligera baja concentración relativa de los componentes C_{28} .
- Ausencia generalizada del compuesto $18\alpha(H)$ oleanano
- Abundancia de esteroides aromáticos y petroporfirinas, siendo las de vanadio las más predominantes.

Por otro lado, los crudos terrestres en Venezuela se encuentran principalmente en la Cuenca Oriental de Venezuela y en cantidades menores en el suroeste de Cuenca de Maracaibo. Se caracterizan por poseer:

- Abundantes n-alcanos en el intervalo C_{23} - C_{35} .
- Alta relación pristano/fitano (mayor de 3).

- Pristano/nC₁₇ mayor de 0.6.
- Ausencia o baja concentración de terpanos tricíclicos.
- Relación hopanos/esteranos mayor de 4, típicamente entre 2 y 3.
- Alta concentración de esteranos regulares $\alpha\beta\beta$ C₂₉ comparado con los C₂₇, C₂₈ con ligeros cambios en la concentración de C₂₇ o C₂₉ dependiendo del tipo de materia orgánica.
- Presencia del compuesto 18 α (H) oleanano.

El grado de madurez de los crudos pudo estimarse utilizando el índice de metilfenantreno y la tendencia que se observa al graficar relación C₂₃/C₂₁ versus C₂₃/C₂₄ en los terpanos tricíclicos. Los efectos de la biodegradación se observaron de acuerdo a las concentraciones de n-alcenos y a la presencia o no de hopanos desmetilados. (Cassani et al., 1988a)

Cassani et al. (1988b) estudiaron muestras de crudo y roca de la Formación la Luna en la Cuenca de Maracaibo, incluyendo una muestra del Campo Alturitas, y señalan algunas limitaciones de los parámetros moleculares como indicadores de madurez, tal es el caso de $\beta\beta$ y %20S ya que se cree que para esta formación ya se había alcanzado el equilibrio térmico en el máximo de la ventana del petróleo. Adicionalmente, señalan que el índice de metilfenantreno no responde a la madurez de las muestras analizadas sino a su contenido de minerales carbonáticos, mientras que el incremento relativo de la concentración del isomero 3- y 2- con respecto al 9- y 1-metilfenantreno se acentúa al aumentar la madurez. En este estudio también se evaluó el potencial de los terpanos tricíclicos como indicadores de madurez propuesto por Ekweozor y Strausz (1983 en Cassani, 1988b) y utilizado por Cassani (1985 en Cassani, 1988b) en la Cuenca Oriental de Venezuela, los cuales corresponden a las relaciones C₂₃/C₂₁ y C₂₃/C₂₄ respectivamente, arrojando un cotejo satisfactorio que es interpretado como generación preferencial de C₂₁ y C₂₄ a partir de la funcionalización de su precursor durante la diagénesis.

En un trabajo similar en esta misma área, **Gallango y Cassani (1992)** observaron que para muestras muy maduras, existe una destrucción preferencial del esteroano C₂₉ en relación a C₂₇ y C₂₈ al tiempo que se incrementa la concentración de los esteranos regulares C₂₁ y C₂₂.

Parnaud et al. (1994) realizaron el modelaje geoquímico de las cuencas occidentales de Venezuela, Barinas y Maracaibo. En este, los autores trabajan sobre la base de una extensión de unos 100.000 Km², entre ambas cuencas, logran definir tres rocas madres; la primera perteneciente a las secuencias de la Formaciones La Luna-Capacho-Navay, con un valor promedio de COT de 4% (petrográficamente, poseen mas del 88% de kerógeno amorfo), responsable de la mayor parte de los crudos marinos encontrados en el área, con potencial petrolífero muy elevado de 20 mgHC/g roca en promedio. Una roca fuente secundaria representada por las lutitas carbonosas y los carbones de la Formación Carbonera, posiblemente responsables de la generación de menes y crudos que presentan aportes importantes de materia orgánica de origen continental, mostrando valores altos de índice de hidrogeno (700-800 mg HC/g COT), asociados a la exinita, maceral rico en hidrogeno del cual se puede generar hidrocarburos líquidos. Finalmente una tercera roca madre de las secuencias de la Formación Marcelina y del Grupo Orocué, que pudiera ser considerada roca madre accesoria, el promedio útil no supera los 50 pies, con un COT de 30% en promedio. Igualmente, se identificó en la secuencia de la Formación Apón del Cretácico, una roca madre que corresponde al Miembro Machiques. Este Miembro presenta niveles muy ricos en materia orgánica de origen marino. Sin embargo, su limitada extensión geográfica permite descartarla como roca madre principal.

De las correlaciones entre crudos y rocas madres, **Parnaud et al. (1994)** concluyeron: Que los crudos acumulados en los diferentes yacimientos (Cretácico, Eoceno, Oligoceno y Mioceno) en las cuencas bajo estudio, son todos de origen marino (exceptuando algunos del área Sur-Suroeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo), y están genéticamente relacionados con rocas madres de las secuencias del Cretácico Tardío. Los únicos crudos y menes de origen continental están localizados en el Flanco Norandino y en la parte Sur Occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Estos podrían haber sido generados por rocas madre del Eoceno Tardío - Oligoceno y del Paleoceno, cuya materia orgánica es fundamentalmente de tipo continental. Los crudos de Apure son de baja madurez, los de Barinas son maduros, mientras que los de Maracaibo cubren todo el intervalo de madurez, es decir desde poco maduros hasta muy maduros. La mezcla de crudos, con diferentes niveles de madurez y biodegradación observadas en la Cuenca del Lago de Maracaibo se debe a procesos de generación-migración, estrechamente relacionados con la evolución geológica de la cuenca. Las diferencias encontradas entre los

crudos de Apure, Barinas y Maracaibo se deben básicamente a efectos de madurez, procesos de biodegradación y a las condiciones físico-químicas que prevalecieron durante la sedimentación de las rocas madre que los generaron.

López et al. (1998) Interpretaron biodegradación en algunos crudos de la Cuenca de Barinas de acuerdo a la presencia de 25-norhopano en algunas muestras mientras que otras cuyo origen es el mismo no contienen tal biomarcador. Adicionalmente, toman en cuenta el decrecimiento de la gravedad API y la relación de hidrocarburos saturados/aromáticos, el aumento en el contenido de azufre, metales, asfaltenos y dia-/regular esteranos, así como la reducción relativa de los alcanos C_9-C_{14} y la relación n-alcanos a isoprenoides. Para la interpretación de condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca se utilizó la distribución de n-alcanos C_9-C_{40} (unimodal para ambientes marinos). La presencia de $18\alpha(H)$ -oleanano sirvió como indicador de ambiente terrestre y de edad para muestras específicas. La existencia de materia orgánica marina se complementó con las siguientes evidencias:

- Abundancia relativa de terpanos tricíclicos con máximo en C_{23}
- Presencia de C_{30} -hopano
- Abundancia relativa de esterano regular C_{27} con respecto al C_{29}
- Índice de oleanano. $18\alpha(H)$ -oleanano/ C_{30} -hopano.

La interpretación de las condiciones Redox se realizó sobre la base de la relación pristano/fitano. Por otra parte, la relación saturados/aromáticos sirvió de indicador de litofacies de la roca madre, tomando en cuenta que este parámetro suele ser mayor en crudos generados por rocas madre siliciclásticas comparadas con los generados por rocas ricas en carbonatos (Hughes, 1984; Peters y Moldowan, 1993) aunque puede ser afectada por biodegradación. Otra evidencia sobre litología de la roca madre se obtuvo de la distribución de los isómeros del dibenzotiofeno (DBT) (Hughes, 1984); así mismo, el gráfico Dibenzotiofeno/Fenantreno vs. pristano/fitano proporciona información adicional del tipo de roca madre.

Los parámetros utilizados para determinar el grado de madurez de los crudos incluyeron el Índice Preferencial de Carbono (IPC) y la relación Fenantreno /Metilfenantreno (Radke et al., 1986), así como el decrecimiento de la relación C_{30} -moretano/ C_{30} -hopano que indica un

aumento de la madurez (Peters y Moldowan, 1993). El grado de madurez así establecido fue soportado por las relaciones de los isómeros C₂₉ esteranos y la relación $\frac{T_s}{T_s + T_m}$.

Silliman et al. (2002) estudiaron la composición geoquímica de crudos de 34 campos petrolíferos en Wyoming. Los autores utilizaron la relaciones pristano/fitano, 30-hopano/hopano, terpanos tricíclicos C₂₃/hopano y la relación de esteranos $\frac{C_{21} + C_{22}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}}$, así como la abundancia de gammaceranos en las fracciones de hidrocarburos saturados para correlacionar crudos entre si.

Adicionalmente de la relación diasterano C₂₉/esteranos regulares versus $\frac{T_s}{T_s + T_m}$ permitió diferenciar muestras provenientes de diferentes roca madre, considerando que cocientes altos de la relación diasterano C₂₉/esteroano puede indicar valores más altos de la relación arcilla/materia orgánica debido al rearrreglo preferencial de esteranos o indicativo de oxidación extensiva de la materia orgánica durante la diagénesis temprana.

Bakr y Wilkes (2002), analizaron 27 muestras de crudo cuyo intervalo de madurez era bastante limitado (0,86-0,98 Ro), y observaron poca correlación de la relación $\frac{T_s}{T_s + T_m}$ con Rc infiriendo así la influencia de otros factores, tales como la facies por la presencia de minerales que catalizan el rearrreglo estructural de Tm y Ts o incluso por la presencia de carbonatos. Además observaron proporcionalidad directa entre $\frac{T_s}{T_s + T_m}$ y la abundancia relativa de C₂₇ diasteranos así como la relación Pristano/Fitano, por lo que concluyeron que para esta área esta relación es un indicativo de las características de la roca madre más que de la madurez.

Gallango et al. (2002) en otro estudio, propusieron en su trabajo realizado a través de estudios sísmicos, estructurales y geoquímicos en el cinturón plegado de La Sierra de Perijá al oeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, que hay evidencia de trampas estructurales que fueron llenadas en dos eventos migratorios de crudos. Por lo menos cuatro grandes eventos de deformación se identificaron en el área desde el Cretáceo Tardío hasta el Holoceno, estos son

alternados entre compresivos y distensivos. Concluyeron que la acumulación de crudo en diferentes trampas estructurales se realizó en dos momentos geológicos distintos, y se presume que estos hidrocarburos han sido expulsados de la Formación La Luna (Cretáceo), según análisis fisicoquímicos realizados al petróleo.

Basados en correlaciones crudo – crudo y crudo – roca madre, y un modelo teórico unidimensional de geoquímica, fundamentado en el Índice Tiempo-Temperatura de Lopatin (TTI), **Gallango et al. (2002)** propusieron dos fases para la generación y migración del petróleo, a partir de sus rocas madres, como responsables de la acumulación de los hidrocarburos presentes en el cinturón plegado de Perijá central. Concluyeron que los crudos encontrados en los pozos del área y los menes en superficie, han sido generados de la Formación La Luna.

Azuaje (2006) realizó un estudio sobre un conjunto de muestras de crudos del yacimiento Marcelina Superior-Inferior de edad Paleoceno del campo Alturitas, ubicado a 30 Km al sur de la población de Machiques, en la zona de Perijá, Estado Zulia. Utilizando los biomarcadores como una herramienta para la caracterización de los crudos, evaluó el uso de estos compuestos para complementar el modelo geoquímico propuesto para este yacimiento. Realizó análisis SARA sobre cada una de las muestras de crudo disponibles, y las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, fueron evaluadas a través de Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas. Posteriormente, se cuantificaron de manera relativa los biomarcadores presentes en el crudo y estudiando mediante la técnica del análisis estadístico multivariable. Permitiéndole concluir que todos los crudos provienen de la misma roca madre madura depositada en un ambiente marino carbonático. Lo que coincide con lo interpretado por Cassani et al. (1988) para crudos de esta zona de la Cuenca del Lago de Maracaibo y por Talukdar (1985) para la Formación La Luna en el área. Finalmente, concluye que estos crudos provienen de un mismo pulso de generación y no han estado sometidas a procesos de biodegradación.

Inciarte (2008) utilizó la técnica analítica de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas que le permitió identificar hopanos, esteranos, n-parafinas, isoprenoides acíclicos y esteroides aromáticos, en 11 muestras de menes recolectados en el sector Cachirí, Hoja Geológica Tulé, del Estado Zulia. Obteniendo que la madurez térmica del petróleo y el ambiente

deposicional de la roca generadora, concuerdan con los alcanzados por otros estudios realizados sobre la Cuenca del Lago de Maracaibo donde se establece a las calizas y lutitas calcáreas de la Formación La Luna del Cretáceo como la roca madre de los menes analizados, depositada en condiciones anóxicas. Logró establecer que estas muestras han sufrido biodegradación a niveles contrastantes (pérdida parcial de n-parafinas –nivel 2 de Peters y Moldowan (1993)– con ataque bacterial simultáneo sobre esteranos y hopanos –nivel 6–). Le permitió postular la posibilidad de un gradiente geotérmico anómalo, que haya podido madurar térmicamente crudo pesado somero previamente biodegradado, o más probablemente, dilución de crudo pesado previamente alterado por fluido liviano migrado recientemente, alcanzando esta mezcla la superficie en forma de mene.

PDVSA (2009), analizó e interpretó las características geoquímicas de muestras de crudo y agua de formación, producidos en los pozos cretácicos pertenecientes al Bloque VIII y Centro Lago; así como los pozos del Bloque I de la U.E. Lagomar. Los resultados obtenidos, permitieron establecer distintos tipos o familias de crudos entre las unidades de explotación. Así mismo, los autores caracterizaron las aguas de formación asociadas a los crudos de Centro Lago y Bloque VIII respectivamente. Se discriminaron en tres grupos o familias de crudos en los pozos muestreados en los Bloques VIII, mientras que en la U.E. Lagomar se discriminaron dos familias de crudos. Los análisis efectuados sobre las aguas de formación permitieron clasificar todas las muestras como aguas connatas del tipo cloruro-sodio.

Justificación y Delimitación de la investigación.

Una vez definido este sistema petrolífero, poder proponer y definir mejores prospectos de áreas contentivas de hidrocarburos con posibilidades de desarrollo comercial, y futuras perforaciones de pozos en los campos, buscando la optimización de los recursos y mayor grado de certeza en las predicciones de perforación y a su vez mayor éxito en la producción.

Para llevar esto a cabo, en este trabajo se realizaron una serie de análisis geoquímicos sobre cada una de las muestras de crudo disponibles y las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos fueron evaluadas a través de la técnica analítica de la Cromatografía de Gases acoplada a la Espectrometría de Masas.

Objetivos de la Investigación

1.4.1. Objetivo General

Realizar el estudio geoquímico de los crudos de los yacimientos Cretácicos, tanto de modo general en muestras de toda la cuenca, revisando variaciones de ciertos parámetros a lo largo de la cuenca, como más específicamente en los Campos del Bloque I y Bloque VIII del Lago de Maracaibo, utilizando tanto los biomarcadores, como la fracción liviana (C15⁻) del crudo.

1.4.2. Objetivos Específicos

Para Realizar el estudio geoquímico de los crudos de los yacimientos Cretácicos, en los Campos del Bloque I y Bloque VIII del Lago de Maracaibo, utilizando tanto los biomarcadores, como la fracción liviana (C15⁻) del crudo, se desarrollaran los siguientes objetivos específicos:

- Identificar mediante la técnica de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos de los crudos. Con ello, definir el origen genético, y determinar tipo de kerogeno y naturaleza de la roca madre de los crudos.
- Diferenciar posibles variaciones en cuanto al paleoambiente depositacional de la roca madre y hacer las comparaciones con las reportadas en la literatura y estudios anteriores.
- Caracterizar el crudo utilizando principalmente las fracciones livianas de hidrocarburos saturados denominada C15⁻. Hacer uso de la susceptibilidad de la misma frente a los procesos de post-acumulación tales como: biodegradación, fraccionamiento evaporativo, lavado por aguas o dismigración, para revisar la posibilidad de que alguno de estos procesos haya podido alterar las características originales de estos crudos en su yacimiento.
- Establecer parámetros de correlaciones crudo-crudo, utilizando biomarcadores, que indiquen la existencia o no de rocas madres comunes dentro del yacimiento.

CAPÍTULO II

MARCO GEOLÓGICO

Cuenca Petrolífera del Lago de Maracaibo

La Cuenca Petrolífera del Lago de Maracaibo está ubicada al noroeste de Venezuela. En sentido estricto y restringida a territorio venezolano, se extiende sobre toda el área ocupada por las aguas del lago y los terrenos planos o suavemente ondulados que la circundan y que de modo general, pueden delimitarse como sigue: al oeste-noreste por el piedemonte de la Sierra de Perijá, al oeste-suroeste por la frontera colombiana hasta un punto sobre el río Guarumito, 12,5 Km. Al oeste de la población de La Fría ; al sureste por el piedemonte andino desde el punto mencionado hacia el río Motatán, ligeramente al este del cruce de Agua Viva; al este-noreste por la zona de piedemonte occidental de la Serranía de Trujillo y una línea imaginaria dirigida al norte hasta encontrar la frontera de los estados Zulia y Falcón, donde puede observarse un pequeño saliente hacia el este en la región de Quiros y en su parte norte, por la línea geológica de la falla de Oca (Figura 1). La extensión de este trapezoide, de aproximadamente 50.000 Km², corresponde políticamente en su mayor parte al Estado Zulia y extensiones menores a los estados Táchira, Mérida y Trujillo. Las líneas mencionadas anteriormente son bastante arbitrarias en sentido fisiográfico y geológico, pero corresponden en realidad al carácter geo-económico de la cuenca petrolífera como tal. Geográficamente, está incluida en su totalidad dentro de la cuenca hidrográfica del Lago de Maracaibo (Brenneman, 1960; Talukdar et al., 1985).

La roca madre por excelencia en la zona es la Formación La Luna, de edad Cretáceo Tardío, cuyas facies se extendieron por toda Venezuela Occidental hasta Colombia. Sin embargo, se han encontrado rocas madre de importancia secundaria en los Grupos Cogollo (Miembro Machiques de la Formación Apón) y Orocué (Formación Los Cuervos). El petróleo fue generado, migrado y acumulado en diversos pulsos, siendo el más importante el ocurrido durante el levantamiento andino. Las principales rocas yacimiento clásticas son las Formaciones

Río Negro y Aguardiente (Cretáceo), Grupo Orocué y la Formación Marcelina (Paleoceno), Mirador-Misoa (Eoceno), Lagunillas y La Rosa (Mioceno) (Talukdar et al., 1985).

Las calizas (fracturadas) del Grupo Cogollo (Cretáceo Temprano) constituyen los yacimientos carbonáticos más relevantes, mientras que los sellos regionales más importantes son las Formaciones Colón (Cretáceo Tardío) y Paují (Eoceno). Localmente, constituyen sellos importantes el Miembro Machiques (Formación Apón) y las lutitas espesas dentro de las Formaciones ubicadas hacia el centro del Lago de Maracaibo, como Misoa, Lagunillas y La Rosa, e incluso secuencias cercanas a los frentes de deformación, como la Formación León y los Grupos Guayabo (Andes) y El Fausto (Perijá) (WEC, 1997).

La columna estratigráfica de la Cuenca del Lago de Maracaibo está integrada desde el Basamento Paleozoico ígneo-metamórfico hasta la Formación El Milagro de edad Pleistoceno, tal como se representa a continuación (Figura 2).

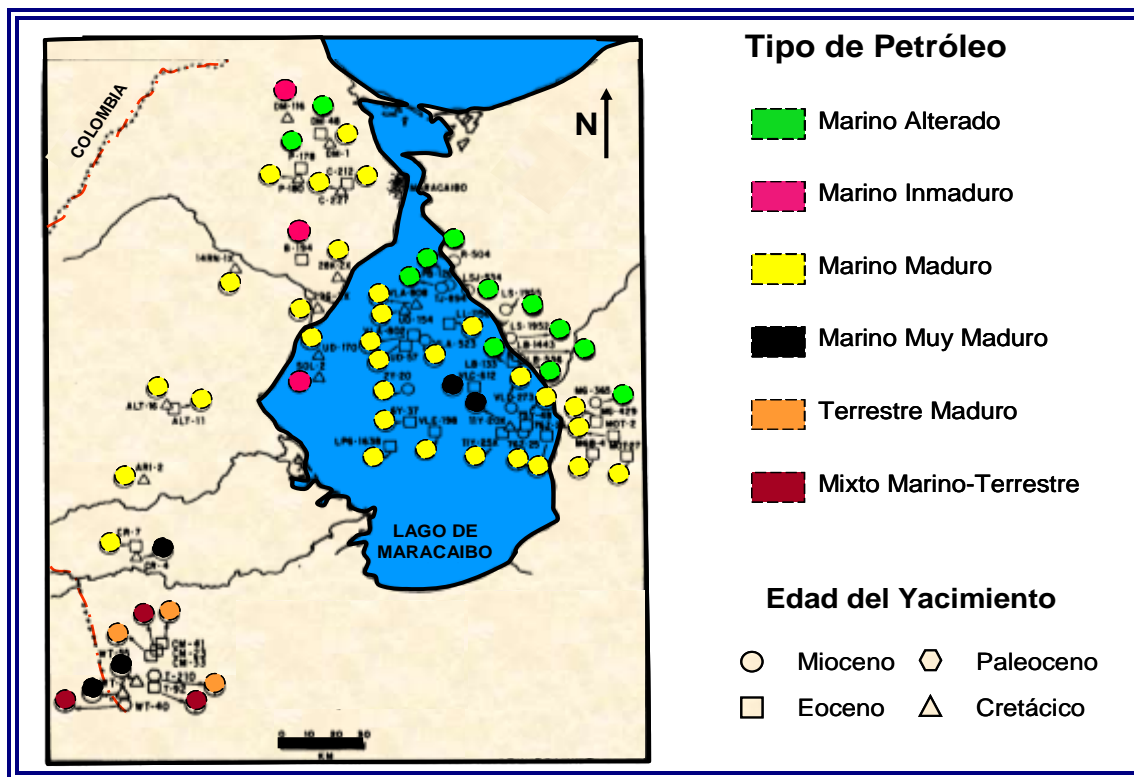


Figura 3. Distribución y tipos de crudos presentes en la cuenca del Lago de Maracaibo (Tomado de Gallango et al., 1985)

Los principales campos petroleros se encuentran en la costa oriental del Lago de Maracaibo, los que producen principalmente de yacimientos terciarios, como por ejemplo:

Cabimas, Tía Juana, Lagunillas, Bachaquero, Mene Grande y Motatán. En la costa oeste se encuentran campos con producción importante en el Cretácico, además del Terciario; entre los que se encuentran el campo de Urdaneta (Lago de Maracaibo) y los del Flanco Perijanero, que son, de norte a sur: La Concepción, Mara, La Paz, Boscán y Alturitas. En el centro, los campos se ubican a lo largo de la estructura del sistema de fallas de Lama-Icotea; entre ellos se cuentan: Lago, Centro, Lama y Lamar.

Los crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo se encuentran acumulados en yacimientos de diferentes edades: Cretáceo, Paleoceno, Eoceno y Mioceno; presentan diferentes grados de madurez y de alteración (Gallango et al., 1985) (Figura 3). En general, los crudos más livianos ocurren en yacimientos cretácicos profundos y se van haciendo más pesados a medida que se acercan a los yacimientos terciarios más someros.

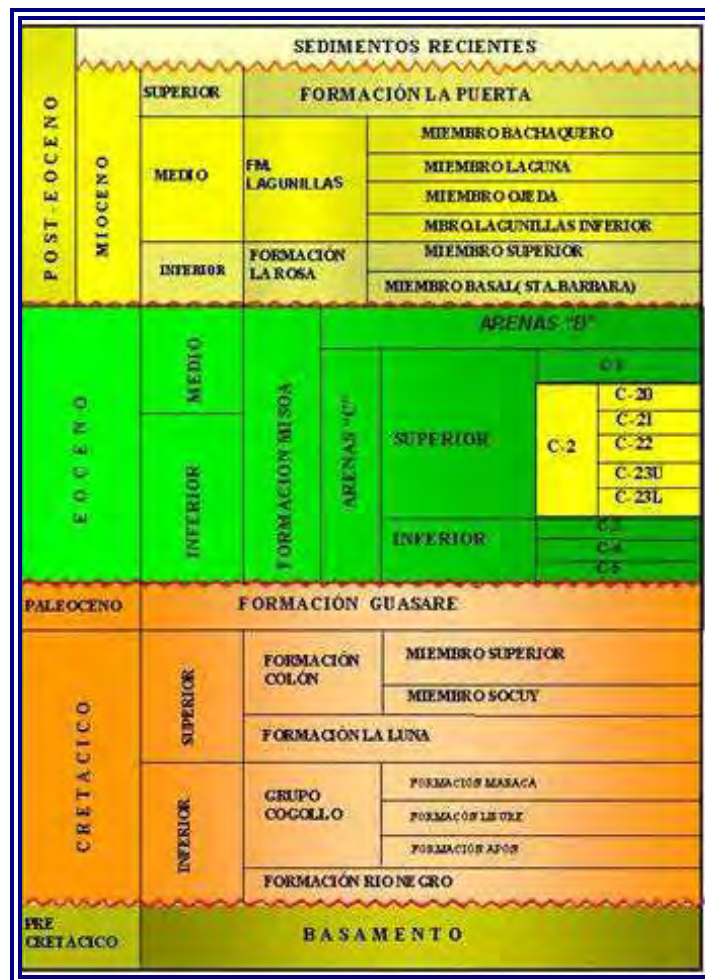


Figura 4. Columna estratigráfica generalizada de la cuenca del lago de Maracaibo, Fuente Archivos PDVSA 2009.

Evolución Geológica de la Cuenca del Lago de Maracaibo

Los terrenos que constituyen el Basamento Pre-Cámbrico de la Cuenca del Lago de Maracaibo son alóctonos adosados a la Placa Suramericana durante el Paleozoico Temprano (Orogénesis Caledoniana: 570- 385 M.a.); posteriormente ocurrió la sutura del alóctono al Paleozoico Superior, durante la Orogénesis Herciniana (385-245 Ma); dicho alóctono incluyó terrenos precámbricos, entre los cuales sólo se ha determinado la edad de las rocas graníticas de la Sierra Nevada de Santa Marta (Colombia). La última colisión tuvo su inicio a finales del Mesozoico (Cretáceo) (González de Juana et al., 1980).

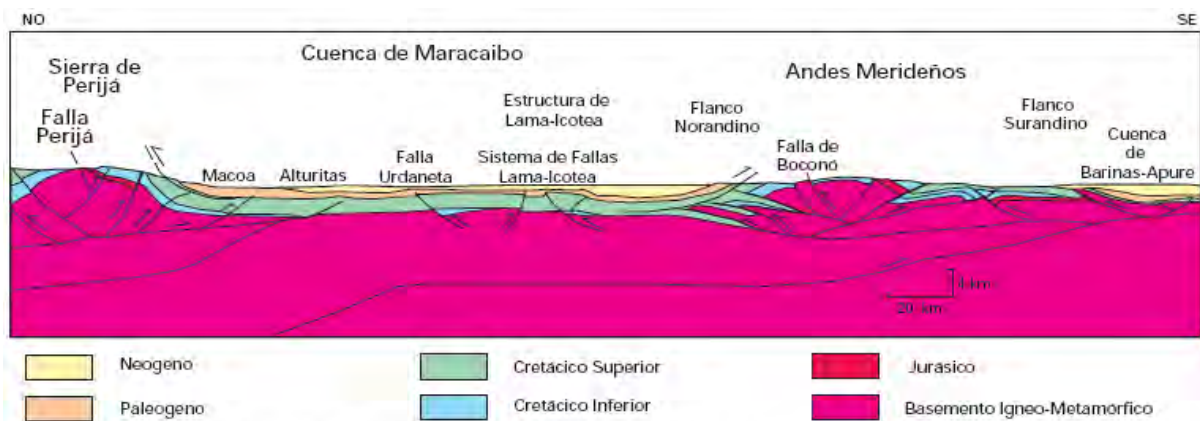


Figura 5. Corte estructural NO-SE a través de la Cuenca de Maracaibo, desde los andes merideños hasta la Serranía de Perijá (Tomado de WEC, 1997)

La Figura 6 muestra la distribución de los terrenos alóctonos que se soldaron al autóctono del Paleozoico Inferior, durante el período Ordovícico - Silúrico. Aquellos donde hay rocas paleozoicas y que se adosaron en el Paleozoico Inferior, se reconocen ahora como parte del basamento de los terrenos incorporados durante la historia tectónica del Caribe, como el constituyente del cinturón orogénico del Paleozoico Inferior al norte de la Falla de Apure y como parte del basamento de los Andes y de la cuenca del Lago de Maracaibo. En el subsuelo del Lago de Maracaibo este terreno está representado por rocas metasedimentarias ordovícicas, que también afloran en los Andes. Los terrenos alóctonos de edad devónica, que se adosaron a Suramérica en el Paleozoico Superior, están ahora aflorando en la Sierra de Perijá. Como parte de la historia de la acreción del alóctono del Paleozoico Superior contra el Inferior

(previamente suturado), se reconocen rocas graníticas producto de la subducción por debajo del borde norte de la Placa Suramericana (WEC, 1997).

En Venezuela, la rotura o “rifting” de Pangea (super-continente que reunía las masas continentales de América, Europa y África actuales) produjo varias estructuras importantes que posteriormente influyeron en la evolución de las cuencas sedimentarias venezolanas. Dentro de Venezuela Continental, la apertura del Proto-Caribe indujo el desarrollo de valles de extensión o grábenes con una tendencia noreste, en los que se incluyen los grábenes de Apure-Mantecal y Espino, así como también los grábenes de los Andes y Perijá, y el ubicado en el Lago de Maracaibo (WEC, 1997).

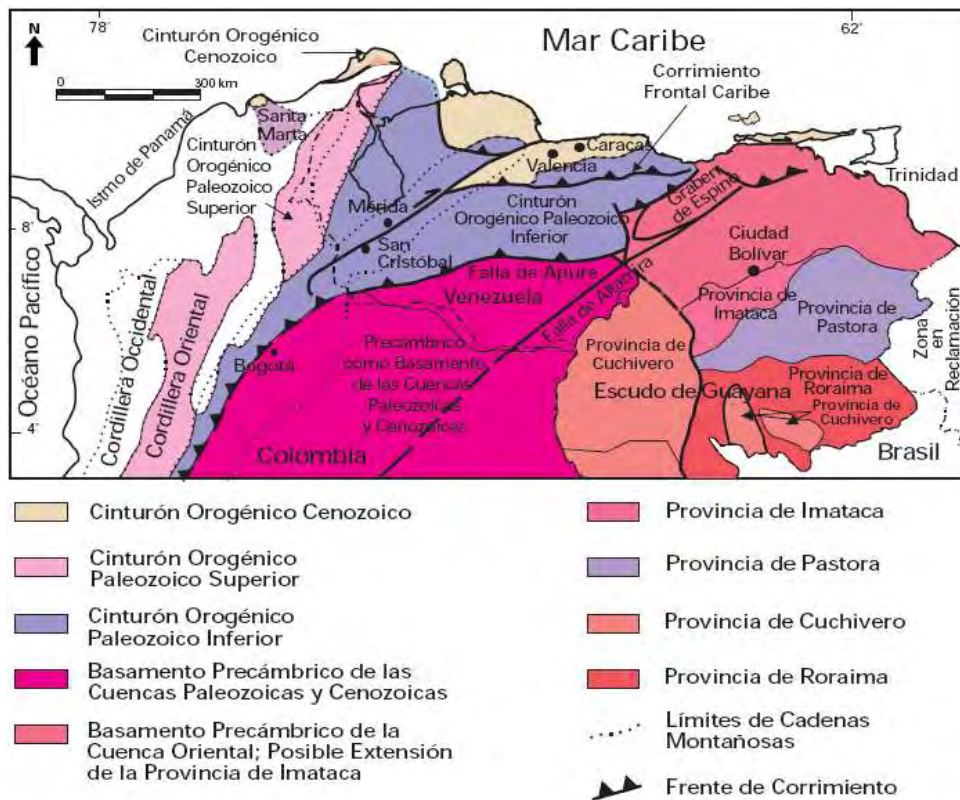


Figura 6. Mapa de distribución de terrenos alóctonos en el Norte de Suramérica. (Tomado de WEC, 1997)

Todos estos grábenes fueron rellenados durante el Jurásico por sedimentos continentales tipo “capas rojas”, volcánicas de diversa índole y eventualmente clásticos y calizas de invasiones marinas, siendo evidencia de ello, la Formación La Quinta.

Espesas secuencias volcánico-clásticas continentales de la formación la Quinta, se depositaron en un sistema de “grabens y semi-grabens” orientados en dirección NNE-SSO. Estas

estructuras distensivas que actualmente se encuentran invertidas, se desarrollaron principalmente en la región de la Sierra de Perijá y en la porción meridional de los Andes de Mérida (Surcos de Machiques y de Uribante). Las rocas continentales de la Formación la Quinta representan los sedimentos sintectónicos asociados a la apertura del margen occidental de la cuenca jurásica del Tethys.

La transgresión marina cretácica que se inició con las areniscas de la Formación Rio Negro marca el comienzo de un largo periodo de subsidencia y relajación termal de borde septentrional de la Placa Suramericana. Durante este tiempo, en el occidente de Venezuela se desarrolla una cuenca marginal que se comunica al oeste con una cuenca posterior a un arco volcánico (“back-arc basin”), mientras que en el Norte y noreste predominan condiciones de margen pasivo. Durante este tiempo se depositaron sedimentos ricos en materia orgánica bajo condiciones euxínicas (Formación la Luna). Ningún evento importante de deformación perturbó las unidades cretácicas durante su sedimentación. Durante el Maestrichtiense-Paleoceno Temprano, se evidenciaron los primeros efectos de una deformación compresiva al Oeste de la actual Sierra de Perijá. Simultáneamente se inicia el levantamiento del Arco de Mérida, que va a permanecer como zona positiva hasta el Eoceno Medio en la Cuenca de Barinas Apure (WEC, 1997).

Durante el Cretácico Temprano, la sedimentación fue controlada en su inicio por el sistema de fallas de los grábenes jurásicos, a continuación, la subsidencia se estabilizó y el Grupo Cogollo (carbonático) se depositó en un extenso mar epicontinental transgresivo sobre Venezuela Occidental (WEC, 1997).

En la Figura 6 se indica conceptualmente la distribución de paleoambientes y unidades estratigráficas principales durante el Cretáceo Tardío en el norte de la Placa Suramericana. A partir del final del Albiense, se inicia desde el este de Venezuela y de manera diacrónica hacia el oeste, la invasión marina que llegó a cubrir extensas zonas hacia el sur del país, las cuales se mantenían como áreas expuestas a la erosión desde finales del Jurásico o incluso desde finales del Paleozoico. Esta invasión marina coincide con el pulso mundial transgresivo del Cretáceo Tardío, responsable de la sedimentación de calizas, lutitas y ftanitas ricas en materia orgánica tanto en América como en Europa. Estas rocas se conocen en Venezuela como las Formaciones Querecual-San Antonio (Grupo Guayuta), Mucaria, Navay y La Luna (WEC, 1997).

1..1.1 Formación Río Negro [Cretácico (Barremiense)]

Durante el Barremiense, los surcos de Machiques, Uribante y Barquisimeto en Venezuela Occidental, se rellenaron con una secuencia sedimentaria de ambiente predominantemente fluvial, conocida como Formación Río Negro.

Su característica litológica más distintiva en el Surco de Machiques, es la presencia de areniscas arcósicas y arcosas, asperones, conglomerados y espesores menores de arcillitas y limolítas de colores brillantes. Esta formación se caracteriza, unas veces por sedimentos de origen fluvial con areniscas conglomeráticas y otras por arcosas de grano grueso con acanaladuras y lentes de conglomerados, frecuentemente con estratificación cruzada e intercalaciones de lutitas (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

La Formación Río Negro, es fundamentalmente una sedimentación de relleno de surcos; sin embargo, al progresar la transgresión sobre áreas positivas como la Plataforma de Maracaibo y el flanco noroeste del Alto de Mérida, se produce un rápido acuñamiento contra los bordes de las estructuras antes mencionadas. En los pozos perforados en el Lago de Maracaibo sólo se encuentran escasos metros de un conglomerado basal que está en contacto discordante sobre rocas pre-Cretácicas (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

Con excepción de algunos restos de plantas, no se han encontrado fósiles en el área tipo de esta formación, cuyo contacto es transicional con la Formación Apón suprayacente (Figura 7).

1..1.2 Formación Apón Cretácico (Aptiense - Albiense)

La Formación Apón, se compone de una caliza gris azulosa, dura, densa, en capas gruesas, generalmente fosilífera, con intervalos menores de lutitas que varían de calcáreas a arenosas. Un intervalo de lutitas calcáreas negras y calizas laminares delgadas sirvió para efectuar la subdivisión de esta formación en tres miembros, designados en forma ascendente como Tibú, Machiques y Piché, concordantes entre sí. El comienzo de una sedimentación transgresiva, está representado por el Miembro Tibú, que se caracteriza por calizas bioclásticas de aguas llanas, cuya edad está comprendida entre el Aptiense Inferior a Medio. A finales del Aptiense, se produce la sedimentación de extensos y relativamente delgados horizontes de lutitas

dolomíticas muy persistentes y de carácter regional, que ha sido denominado Miembro Guáimaros, con localidad tipo en el flanco occidental de Los Andes de Mérida (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009)

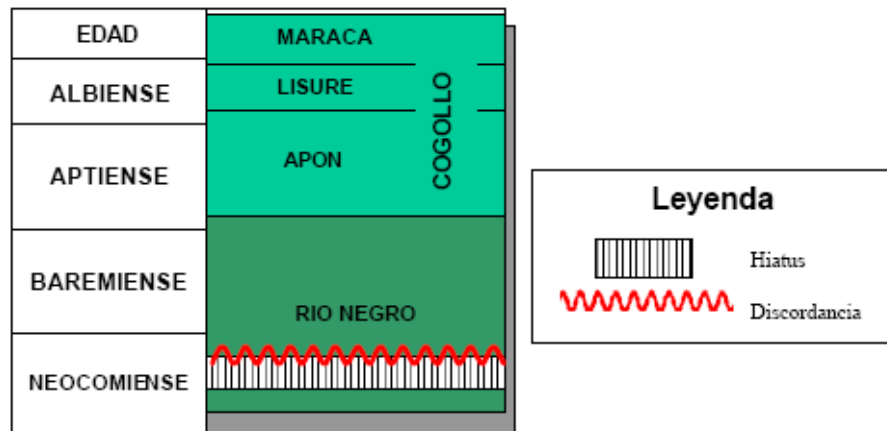


Figura 7. Relación estratigráfica entre las formaciones Río Negro, Apón, Lisure y Maraca, estas tres últimas pertenecientes al Grupo Cogollo (Tomado: Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

Casi simultáneamente, una notable subsidencia en la parte central del Surco de Machiques, produce una sedimentación de tipo peculiar, caracterizada por la presencia de lutitas calcáreas, calizas laminares oscuras, frecuentemente bituminosas, con concreciones elipsoidales de caliza densa que contienen amonites, pelecípodos y restos de peces, este intervalo se denomina Miembro Machiques, el cual está restringido estrictamente al Surco de Machiques y representa un período de sedimentación alternante euxínica y de aguas oxigenadas, presentando características de buenas rocas madres de hidrocarburos. A comienzos del Albiense, la Depresión de Machiques, vuelve nuevamente a la circulación normal; en la Plataforma de Maracaibo y Surco de Machiques, se reanuda la sedimentación de calizas bioclásticas de aguas oxigenadas denominadas Miembro Piché, de edad Albiense Inferior (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

La edad de la Formación Apón, se ha determinado basándose en la presencia de numerosos fósiles, como amonites, moluscos y foraminíferos característicos del Aptiense – Albiense. Esta formación se presenta en contacto concordante con la Formación Lisure, suprayacente y la Formación Río Negro infrayacente (Figura 8).

1..1.3 Formación Lisure Cretácico (Albiense Medio)

En el Surco de Machiques, una ligera subsidencia durante el Albiense Medio produjo una sedimentación característica de areniscas glauconíticas, areniscas laminares, intercalaciones de calizas glauconíticas, arenosas y coquinoides y algunas lutitas correspondientes a la Formación Lisure. Esta formación, ha sido extendida al subsuelo de la Plataforma de Maracaibo, pero más hacia el norte, aumenta su contenido de rocas carbonáticas y se incluye en el Grupo Cogollo sin diferenciar; mientras que hacia el sur, Lisure grada a la Formación Aguardiente con la cual es equivalente lateral parcial. En el subsuelo del Lago de Maracaibo, la Formación Lisure presenta un espesor promedio de 120 metros. Entre los fósiles de esta formación ubican a la unidad en el Albiense Medio a Superior, suprayacente a la Formación Apón, e infrayacente a la Formación Maraca (Figura 6) (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

1..1.4 Formación Maraca Cretácico (Albiense Superior)

Durante el Albiense Tardío, las condiciones de sedimentación se igualaron de manera notable y un delgado y extenso intervalo de caliza fosilífera, Formación Maraca, se sedimentó sobre la Plataforma de Maracaibo y Los Andes Venezolanos. En el subsuelo del Lago de Maracaibo, esta formación promedia 14 metros de espesor y se caracteriza por calcarenitas bioclásticas fosilíferas. El contacto entre la Formación Maraca y la Formación La Luna suprayacente, sugiere un violento cambio de ambiente, aunque las relaciones de campo entre ambas parecen ser concordantes y hasta transicionales; este contacto representa un cambio litológico contrastante que coloca a las calizas con ostras, de ambiente nerítico muy cercano a la costa de la Formación Maraca, con calizas negras y densas con faunas de amonites y lutitas negras marinas de ambientes euxínicos de la Formación La Luna, postulándose una profundización de los mares, en un evento contemporáneo con la base transgresiva del Cretácico Medio – Superior (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

1.1.5 Formación La Luna Cretácico (Cenomaniense - Campaniense)

La Formación La Luna, constituye la unidad litoestratigráfica más característica del Cretácico de Venezuela Occidental. Consiste típicamente en calizas laminadas densas de color gris oscuro a negro, carbonáceas a bituminosas, arcillas, calcáreas o no, de color negro; como carácter notorio, la formación presenta concreciones elipsoidales y discoidales de caliza negra dura, y es bastante común la presencia de ftanita negra.

EDAD	ESTRATIGRAFIA
MAESTRICHTIENSE	MITO JUAN
	COLON
CAMPANIENSE	SOCUY
SANTONIENSE	LA LUNA
CONIACIENSE	
TURONIENSE	
CENOMANIENSE	

Figura 8. Relación estratigráfica entre las formaciones La Luna, Colon (Miembro Socuy) y Mito Juan (Tomado Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

La Formación La Luna, se sedimentó en un ambiente marino, bajo condiciones de fondo eúxicas que inhibieron la vida bentónica; en este ambiente reductor, se preservó materia orgánica y se formó pirita durante las fases diagenéticas. Debido a su alto contenido de materia orgánica, la Formación La Luna, fue por excelencia la principal generadora de hidrocarburos en

la Cuenca del Lago de Maracaibo, donde se han encontrado espesores de hasta 81 metros. Dentro de esta formación se reconoce el Miembro Tres Esquinas que consiste de areniscas glauconíticas, calcáreas y fosilíferas de color gris verdoso (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

1..1.6 Formación Colón Cretácico (Campaniense-Maestrichtiense)

La Formación Colón, se caracteriza por lutitas microfossilíferas gris oscuro a negras, macizas, piríticas y ocasionalmente micáceas o glauconíticas, con margas y capas de caliza subordinada.

Las lutitas son más arenosas hacia la parte superior, donde la unidad pasa transicionalmente a la Formación Mito Juan (Figura 6). El contacto entre estas dos formaciones es difícil de reconocer por ser gradacional con intervalos lutíticos que poco a poco se hacen más arenosos. El ambiente de sedimentación de la Formación Colón, se considera como marino abierto con buena circulación de masas de agua y desarrollo favorable de microfaunas bentónicas y planctónicas. Dentro de esta formación se reconoce el Miembro Socuy (Figura 8), que está constituido por calizas que forman la base de la Formación Colón en Perijá y subsuelo de áreas vecinas, constituyendo un horizonte de carácter regional en la parte septentrional de la Cuenca de Maracaibo (Informe Proyecto Cretáceo PDVSA., 2009).

1..1.7 Formación Mito Juan Cretáceo (Maestrichtiense Superior)

La Formación Mito Juan, se caracteriza litológicamente por las arcillas grises, gris - verdosas y negras, localmente arenosas, en las cuales el contenido de limo y arena aumenta en sentido ascendente y en cuya parte superior se encuentran a veces capas delgadas de calizas y areniscas.

Esta formación, representa una facies de aguas marinas poco profundas con intervalos salobres; que es uno de los criterios de diferenciación con la Formación Colón infrayacente (Figura 8), además de la presencia de arenas, es el marcado cambio de las faunas de los foraminíferos en comparación con los de Colón (Sutton, 1946).

Hacia finales del Cretáceo y comienzos del Paleoceno, Venezuela Occidental sufrió finalmente el efecto de la colisión entre la Placa de Nazca (Océano Pacífico) y el Occidente Colombiano; existen evidencias de que la sedimentación del Grupo Orocué (y posiblemente las Formaciones Guasare y Marcelina) estuviesen controladas por los frentes de deformación de la citada colisión; éstos generaron sucesivos depocentros de edades cada vez más jóvenes hacia el este de lo que hoy en día es la Sierra de Perijá. Al norte y oeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo al inicio del Paleoceno, la Formación Guasare en cambio, representa ambientes más someros y que reflejan una mayor lejanía de los frentes de deformación, previamente a la instalación de los ambientes paludales costeros de la Formación Marcelina (WEC, 1997).

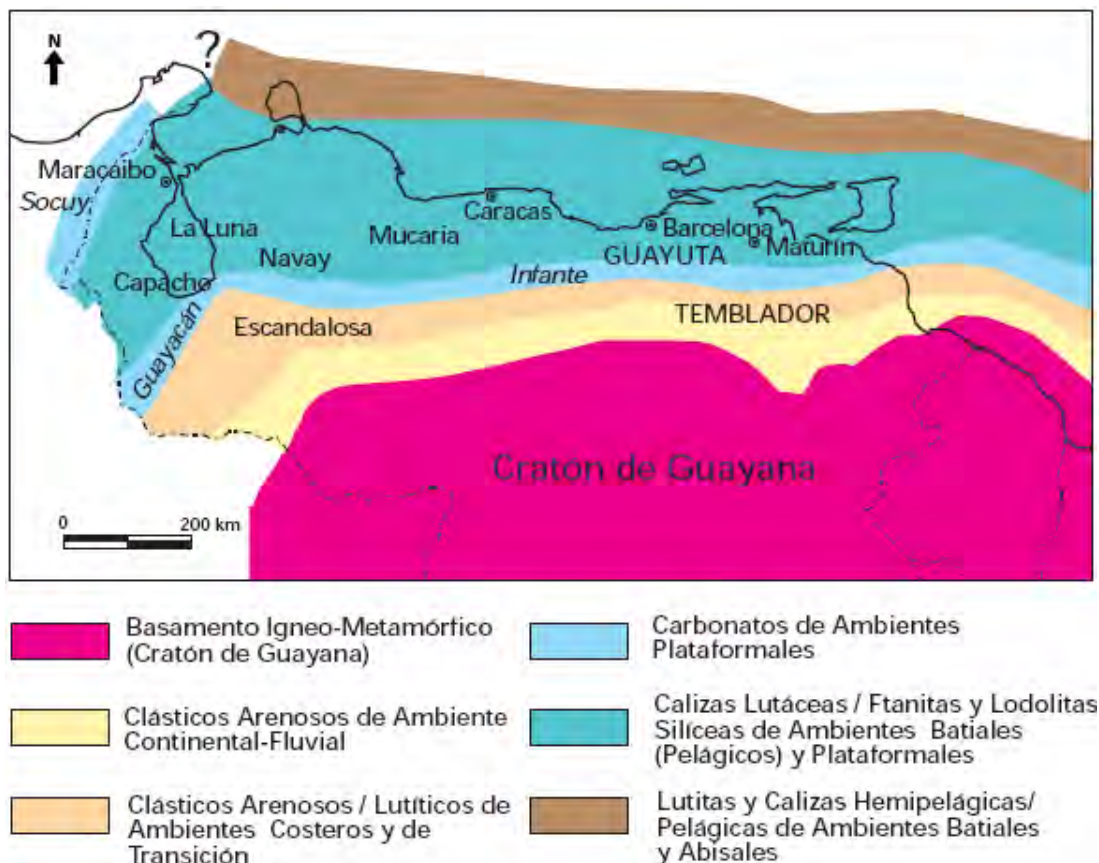


Figura 9. Mapa de distribución de facies sedimentarias dominantes Cretácico Tardío. (Tomado de WEC, 1997)

Durante el Eoceno, en la cuenca del Lago de Maracaibo existió un marco sedimentario complejo que se caracterizó por sistemas deltaicos-estuarinos, fluvio-costeros y marinos, en diferentes ubicaciones geográficas delante de los frentes de corrimiento, ya sea el de Perijá o el relativamente más joven del Estado Lara, hacia el este (González de Juana et al., 1980).

Durante el Oligoceno, la acumulación de sedimentos en la Cuenca de Maracaibo fue preservada mayormente hacia sus flancos: al oeste los clásticos arenosos de las Formaciones Carbonera y Ceibote (Grupo El Fausto), al sur y este los clásticos finos de la Formación León y hacia el centro del Lago de Maracaibo (González de Juana et al., 1980).

El Neógeno en Venezuela está signado por importantes períodos de formación de montañas, los cuales son una consecuencia directa de la interacción de las placas del Caribe y Suramérica. En el Plioceno, la orogénesis en todo el norte de Venezuela terminó de definir las cuencas petrolíferas actuales y levantó extensas zonas constituyendo el Sistema de Montañas del Caribe y el ramal de los Andes Venezolanos, el cual separa a las cuencas del Lago de Maracaibo y Barinas-Apure. En la Sierra de Perijá, el Grupo El Fausto es una unidad molásica, relacionada con las montañas de los frentes de deformación en el límite occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo (WEC, 1997).

Sistemas Petroleros

En la Figura 10, se observa el sistema petrolero generado a partir de la Formación La Luna en el subsuelo adyacente al noreste del Lago de Maracaibo (Figura 10). La generación ocurre al noreste de la cuenca; con migración y acumulación durante el Eoceno Tardío, hacia el suroeste; entrampándose en yacimientos cretácicos y eocenos, especialmente hacia el alto de Icotea. El momento crítico, donde se alcanza el máximo de probabilidades de acumulación, se encuentra en el límite Eoceno-Oligoceno (Figura 10).

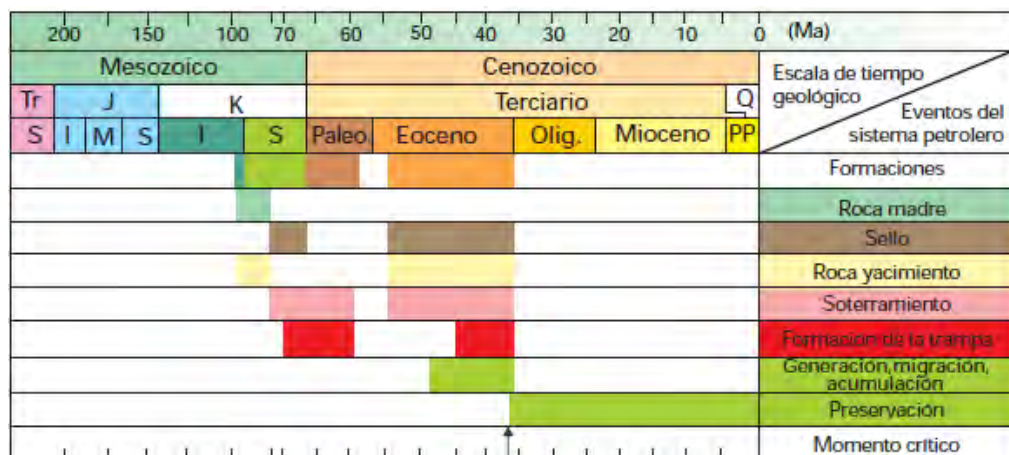


Figura 10. Sistema petrolero de la Cuenca del Lago de Maracaibo, en su primera fase. (Tomado de WEC, 1997)

Otro sistema está constituido por la roca madre cretácica (principalmente la Formación La Luna) en la mayor parte de la actual cuenca hidrográfica del Lago de Maracaibo (Figura 13), que en algunas áreas alcanza condiciones de sobremadurez. La generación, la migración y la acumulación ocurren en pleno levantamiento andino, llenando yacimientos prácticamente a lo largo de toda la columna estratigráfica. El momento crítico se ubica en nuestros días. Este sistema constituye el evento más importante de acumulación de hidrocarburos para los yacimientos terciarios, particularmente en las estructuras de los campos de la región occidental del Lago de Maracaibo, campos de Urdaneta, Lama-Icotea y los de la costa oriental del Lago de Maracaibo (Figura 13) (WEC, 1997).

En la Figura 11, se observa el sistema petrolero generado a partir de la Formación La Luna en la mayor parte de la actual cuenca hidrográfica del Lago de Maracaibo, que en algunas áreas alcanza condiciones de sobremadurez (WEC, 1997). La generación, la migración y la acumulación ocurren en pleno levantamiento andino, llenando yacimientos prácticamente a lo largo de toda la columna estratigráfica. El momento crítico se ubica en la actualidad. Este sistema constituye el evento más importante de acumulación de hidrocarburos para los yacimientos terciarios, particularmente en las estructuras de los campos de la región occidental del Lago de Maracaibo, campos de Urdaneta, Lama-Icotea y los de la costa oriental del Lago de Maracaibo.



Figura 11. Sistema petrolero definido en la cuenca del Lago de Maracaibo, roca madre Formación La Luna, en la Fase 1 (38 Ma) (Modificado de Talukdar y Marcano, 1994)

El tercer sistema lo constituye el Grupo Orocué, al suroeste del Lago de Maracaibo (Figura 13). Aparentemente, esta generación es responsable de los campos del noreste del Macizo de Santander, en la frontera Colombo-Venezolana. La generación, migración y acumulación ocurren en el clímax del levantamiento andino (Plioceno), el cual termina de separar completamente las cuencas de Maracaibo y Barinas-Apure, con la formación de todo un sistema estructural que incluye la reactivación de estructuras antiguas e involucra inclusive el basamento ígneo-metamórfico. La principal roca yacimiento es la secuencia clástica paleogena (Figura 12), que presenta un momento crítico actual (WEC, 1997).

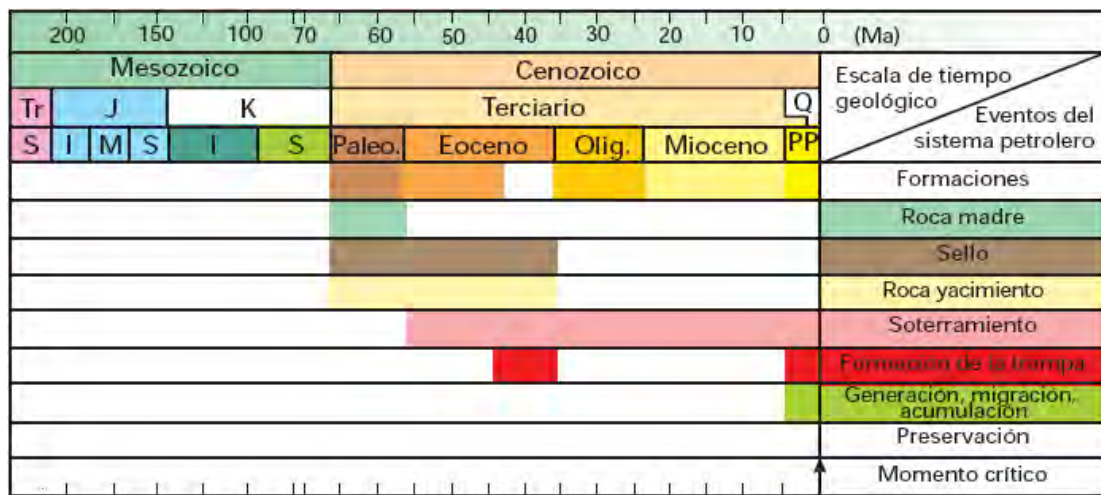


Figura 12. Sistema petrolero de la "Fase 2"; Cuenca de Maracaibo (Tomado de WEC, 1997)

Figura 14. Sistema petrolero definido en la cuenca de Maracaibo, roca madre Formación La Luna, al tiempo presente (Modificado de Talukdar y Marcano, 1994).

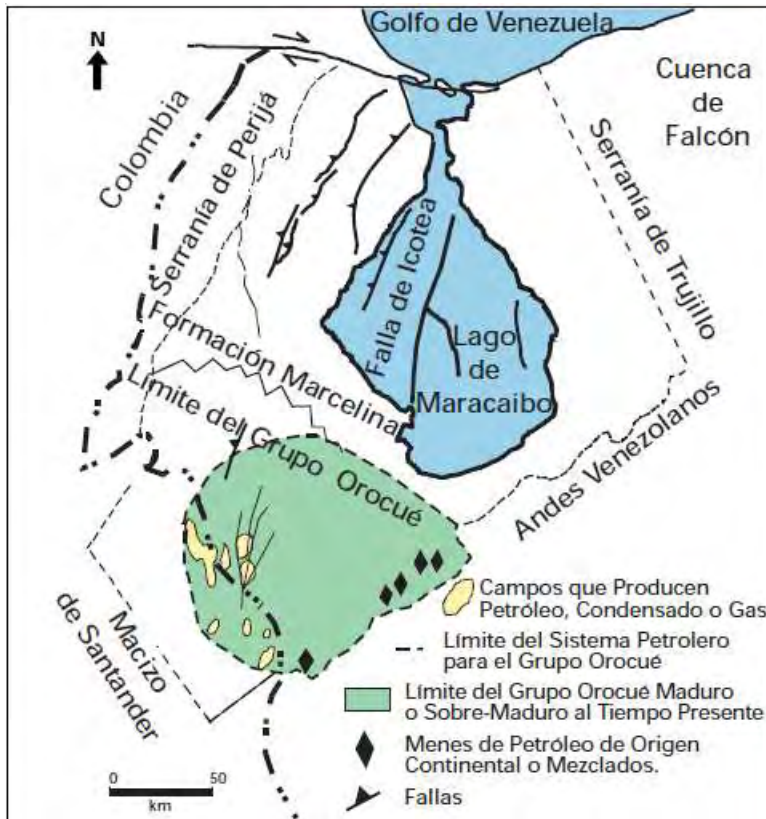
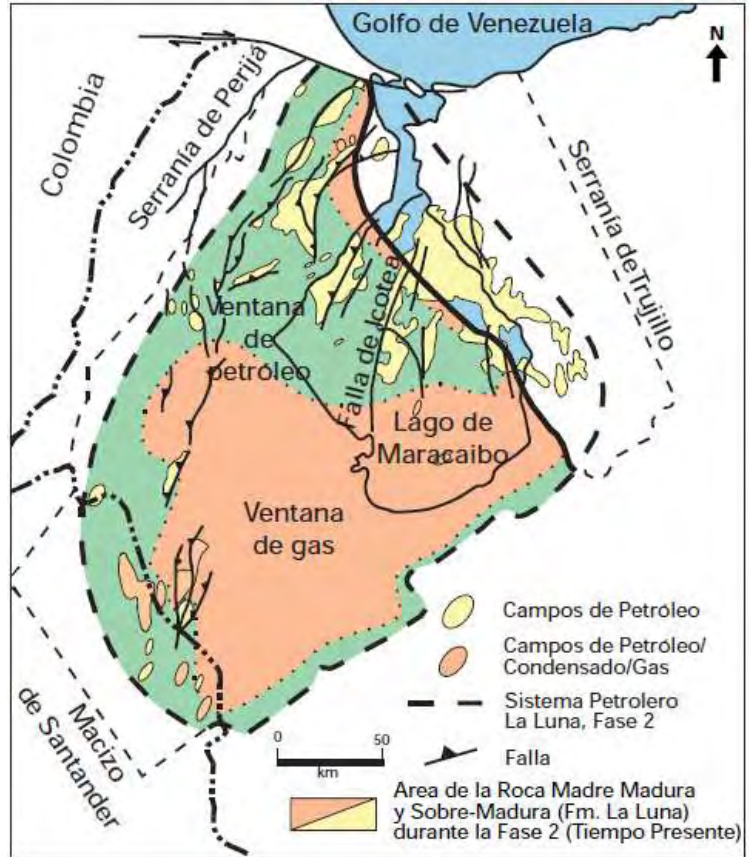


Figura 14. Sistema petrolero definido en la cuenca de Maracaibo, roca madre Grupo Orocué, al tiempo presente (Modificado de Talukdar y Marcano, 1994)

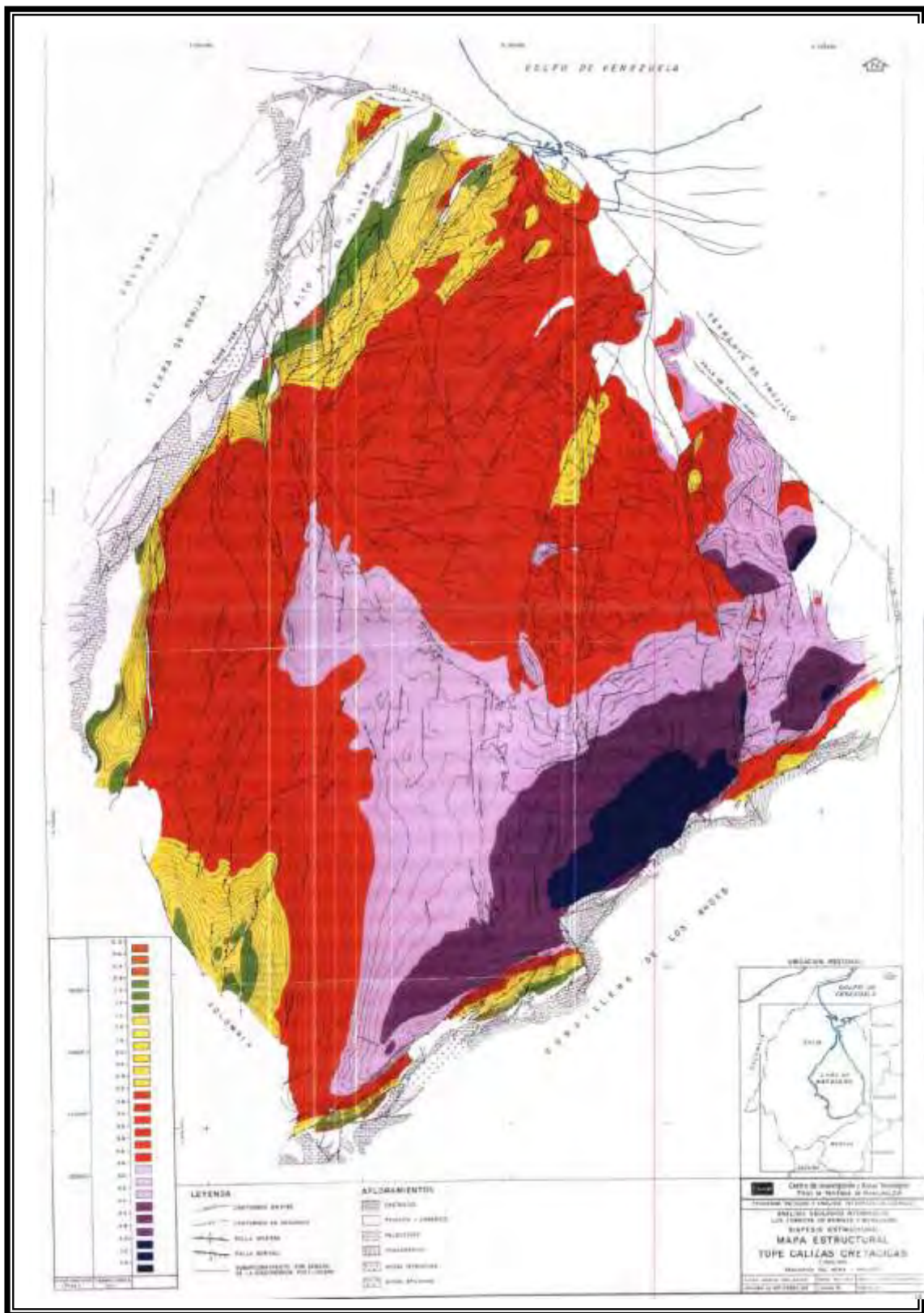


Figura 16. Mapa Estructural tope de Calizas Cretácicas (Tomado de Informe Parnaud et al., 1994)

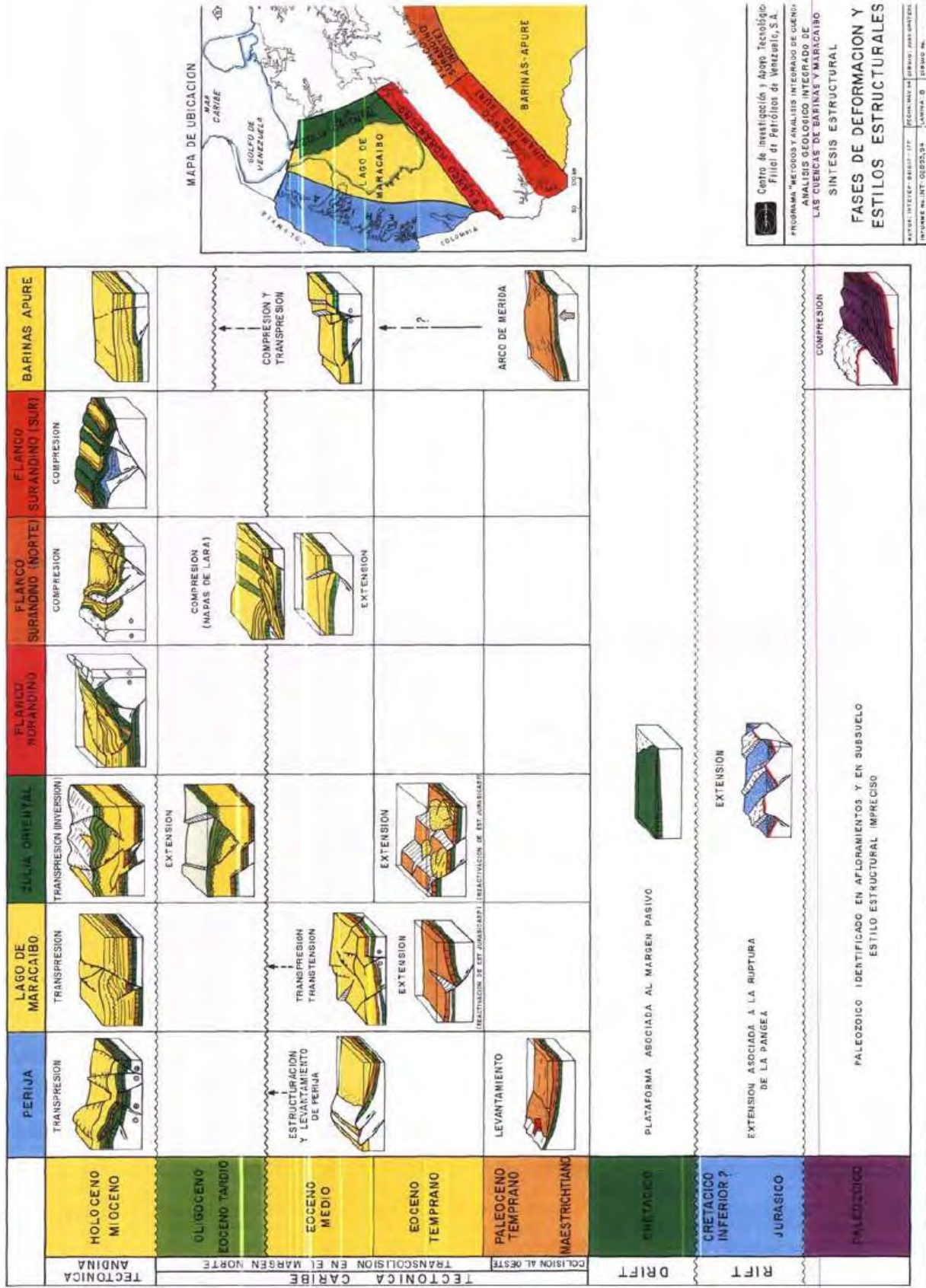


Figura 17. Fases de Deformación y estilos estructurales (Tomado Parnaud et al., 1994)

Estilos Estructurales

Las diferentes fases de deformación que afectan el occidente de Venezuela implican una historia estructural compleja y polifásica que se manifiesta con distintos estilos estructurales (De Toni et al., 1994). Para cada evento se observa tanto una superposición tectónica con reactivación de estructuras pre-existentes (estructuras heredadas) como formación de nuevas estructuras (estructuras neoformadas). La cronología relativa de los episodios tectónicos así como su reconstrucción cinemática, se basa en la relación que existe entre los marcadores sedimentarios y las estructuras (Parnaud et al., 1994) (Figura 16 y 16).

Tectónica de Basamento: Se presume que en el mesozoico la tectónica del basamento se inició durante el Jurásico con la apertura continental entre Norte y Suramérica. Las fallas normales asociadas a la apertura jurásica ("rift") controlaron posteriormente la reactivación de las estructuras en el basamento durante los episodios de compresión, transpresión, extensión y transtensión (alineamiento de Urdaneta, Icotea, Burro Negro, etc.). Durante los eventos de compresión que en la componente fue ortogonal con respecto a la orientación principal de las estructuras, se desarrollaron fallas inversas ("Short cut Thrusts") en los bordes de los "Grabens" (sector suroccidental del piedemonte surandino). Cuando la componente fue oblicua (Transpresión) se generó únicamente la inversión estructural de los "grabens" (Icotea). La compresión andina es quizás la manifestación más resaltante de tectónica de basamento reciente en el occidente de Venezuela. Aun cuando la geometría de los bloques tectónicos no está bien definida, la sísmica de Los Andes de Mérida evidencia una serie de cabalgamientos profundos que transportan el basamento hacia el Norte y noreste. La cobertura sedimentaria se pliega sobre los bloques fallados formando estructuras monoclinales (Figura 16) (Parnaud et al., 1994).

Tectónica de cobertura: Los niveles dúctiles del Cretácico Tardío (Formación Colón) y del Paleógeno (Secuencias de la Formación Trujillo y Pagüey) constituyen los horizontes principales de despegues activos durante los episodios compresivos Eocenos y Mioceno (corrimientos asociados a las Napas de Lara y zonas triangulares del Flanco Perijanero y Flanco Norandino), distensivos (Cuencas distensivas de Zulia Oriental) y transpresivas (Retrocorrimientos de la Paz-Mara y Lama-Icotea). En el dominio distensivo Zulia Oriental, las fallas normales lítricas se generan por una deformación dúctil de las unidades del Paleógeno que fueron plegadas

pasivamente (“drapping”) como respuesta a la reactivación por extensión (deformación frágil) de estructuras jurásicas en el basamento. Los despegues de estas fallas lítricas se localizan en los horizontes dúctiles de las secuencias de la Formación Colón y Formación Trujillo. En el dominio transpresivo, las estructuras que involucran basamento (La Paz-Mara e Icotea) generan retrocorrimientos (“fish-tails”) en la cobertura sedimentaria, donde mecánicamente transfieren el acortamiento en sentido contrario al del sistema principal. En algunos casos, los niveles incompetentes dentro del Eoceno Temprano (Formación Misoa) actúan como horizontes dúctiles propensos a esta deformación disarmónica (Parnaud et al., 1994).

Inversiones Estructurales: Gran cantidad de estructuras interpretadas en la Cuenca del Lago de Maracaibo, piedemonte surandino y Zulia oriental corresponden con estructuras invertidas. Los espesos paquetes de sedimentos depositados en las cuencas distensivas jurásicas y paleógenas fueron deformadas posteriormente por compresión. La inversión estructural generó enormes pliegues asociados a estructuras profundas altamente complejas y variables. Estas estructuras corresponden con fallas inversas tipo “Short Cut Thrust” en el basamento y fallas inversas y retrocorrimientos en la cobertura (Parnaud et al., 1994).

Zonas Triangulares: El flanco sur oriental de la Sierra de Perijá y el Flanco Norandino constituyen dos zonas triangulares del Neógeno con desacoplamiento del basamento a nivel de las lutitas dúctiles del Cretácico Tardío de la secuencia de la Formación Colón. La zona triangular representa el frente de deformación de los cabalgamientos ciegos del basamento. El acortamiento en estas cadenas se transfiere dentro del mismo nivel dúctil en un retrocorrimiento que transporta y pliega pasivamente la cobertura post-Colón en sentido opuesto al de los cabalgamientos del basamento. Otros retrocorrimientos menores también aparecen dentro de las secuencias miocenas (Parnaud et al., 1994).

Estructuras en “flor” y en “pop-ups”: La mayoría de los alineamientos estructurales que involucran basamento y que han sido originados y/o reactivados por tectónica rumbo deslizante, generan fallas muy verticales dentro de la cobertura sedimentaria con frecuentes saltos aparentes normales e inversos. En algunas estructuras se observa que los saltos en las fallas se alternan consecutivamente dentro de la misma estructura, lo que comprueba la existencia de transcurrancia en los alineamientos. Este tipo de tectónica es responsable de las estructuras tipo “flor” o de culminaciones regionales importantes como el “pop-up” meridional del frente de Perijá (Figura 16) (Parnaud et al., 1994).

Estudios de Roca Madre en la Cuenca del Lago de Maracaibo

En la Evaluación de una roca madre se trata de identificar aquellas formaciones geológicas que tengan suficiente materia orgánica para generar hidrocarburos tanto líquidos como gaseosos, en cantidades comerciales.

La literatura (Tissot y Welte, 1984) ha definido a una **roca madre de petróleo**, como aquella secuencia sedimentaria de grano fino y coloración generalmente oscura, que puede ser o ha sido capaz de generar y expulsar petróleo líquido, en algún momento de su historia geológica. En este sentido, cabe definir a una **roca madre potencial**, como aquella unidad litológica que puede ser capaz de generar petróleo, por poseer tanto la cantidad como el tipo de materia orgánica apta para generar hidrocarburos. Por otra parte, una **roca madre efectiva**, es aquella roca que ya ha sido capaz de producir y expulsar petróleo, por haber estado en algún momento de su historia geológica sometida a condiciones de presión y temperatura adecuadas (ha alcanzado la madurez térmica). Dentro de este último contexto, puede definirse una **roca madre activa**, como aquella que actualmente genera crudo y/o gas, mientras que una **roca madre inactiva** sería una roca fuente que estuvo alguna vez activa, pero que detuvo temporalmente su generación debido a procesos de enfriamiento asociados con eventos de levantamiento y erosión. Este tipo de roca madre, mantiene aun cierto potencial de producción de hidrocarburos.

La generación de petróleo y gas depende de la riqueza orgánica, del tipo de materia orgánica y del nivel de madurez térmica de las rocas madres. Estos tres factores: **Tipo de materia orgánica, cantidad de materia orgánica y maduración térmica**, son importantes en la evaluación de las rocas madres con potencial de generación de petróleo (Durand, 1980; Tissot y Welte, 1984).

La cantidad y el tipo de materia orgánica están muy interrelacionadas en términos de la generación de petróleo. Por ejemplo, una pequeña cantidad de macérales del grupo de las liptinitas, especialmente las alginitas (0,5% en volumen de roca total) representa que la roca poseerá un potencial de roca fuente de hidrocarburo mucho mejor que el que puede presentar otra roca que contenga una cantidad grande de inertinita (2,0%). La cantidad de materia orgánica en sedimentos y rocas se expresa comúnmente en porcentaje en peso (base seca) de

Carbono Orgánico Total (COT). La Tabla 3, muestra los factores de conversión comúnmente empleados para determinar la cantidad de materia orgánica en las rocas, a partir de las medidas de COT. En el laboratorio, la determinación de COT se realiza usualmente pulverizando finamente la roca, eliminando los carbonatos minerales por tratamiento con ácido clorhídrico, quemando el residuo del tratamiento anterior en una atmósfera oxidante y midiendo la cantidad de CO₂ que se produce en la combustión.

Valores mínimos aceptables de COT para varios tipos de rocas madre de petróleo, son 0,5% para lutitas, 0,3% para carbonatos y 1,0% para rocas clásticas de grano fino, en general. La cantidad de hidrocarburos separados del bitumen extraído de muestras de roca finamente pulverizada, también provee una buena indicación de si existe algún potencial generador de petróleo en esta roca. Se considera que una roca madre aceptable, requiere una concentración mínima de hidrocarburos (saturados más aromáticos) entre 200 y 300 ppm (Tissot y Welte, 1984).

Las areniscas no poseen algún potencial para la generación de hidrocarburos, debido a que son depositadas en ambientes óxicos y de alta energía donde la materia orgánica no puede ser preservada. Además, la materia orgánica esta en bajas concentraciones debido a la alta tasa de sedimentación.

Unas definiciones de la riqueza orgánica a ser utilizadas para lutitas y calizas, pueden ser las consideradas por Gallango et al., 1984, en el estudio de geoquímica que hicieron en la Cuenca del Lago de Maracaibo y que sirve de referencia al presente trabajo, estas se dan a continuación:

Tabla 3. C.O.T (Carbono Orgánico Total; expresado en % en peso. Tomado de Gallango et al., 1984)

Para rocas madres lutitas

Pobre	Medio	Bueno	Muy Bueno	Excelente
0,5	0,5-1,00	1,00-2,00	2,00-4,00	4,00

Para rocas madres calizas

Pobre	Medio	Bueno	Muy Bueno	Excelente
0,3	0,3-0,5	0,5-1,00	1,00-2,00	2,00

Caso de Roca Madre: Formación La Luna

La Formación La Luna ha sido considerada desde hace mucho tiempo como la principal roca madre de los crudos presentes en la Cuenca del Lago de Maracaibo (Hedberg, 1931). Otros intervalos mencionados en la literatura como roca madre de estos crudos, son el Miembro Machiques de la Formación Apón (Salvador y Hotz, 1963), la Formación Capacho (Blaser, 1979; Core Labs, 1982; Gallango et al., 1984), la Formación Colón (Gallango et al., 1984), las lutitas marinas del Eoceno en la región nororiental de la cuenca (Bockmeulen et al., 1983), las lutitas carbonosas y los carbones de la Formación Carbonera (Parnaud et al., 1994), y algunas secuencias de la Formación Marcelina y del Grupo Orocué, ambas del Paleoceno (Parnaud et al., 1994).

Stauffer y Betoret (1979) y Corpoven (1982) introducen un estudio de evaluación del potencial petrolero de la Cuenca del lago de Maracaibo. Los autores presentaron mapas de paleotemperaturas de la Formación La Luna y medidas de reflectancia de vitrinita, carbono orgánico total e índices de madurez térmica derivados de pirólisis Rock-Eval (Espitalie, 1977), realizadas sobre 12 pozos distribuidos en toda la cuenca. Las secciones estudiadas incluyeron desde el Mioceno hasta el Cretáceo. Los autores establecieron que las rocas madres efectivas están localizadas en el Cretáceo; la sección terciaria se encuentra constantemente inmadura. Los valores de reflectancia de vitrinita, junto con la construcción de los perfiles de maduración del kerógeno (Dow, 1977) permitieron a los autores la elaboración de un mapa donde se muestran las principales etapas de generación de hidrocarburos para la Formación La Luna y Grupo Cogollo (Figura 18).

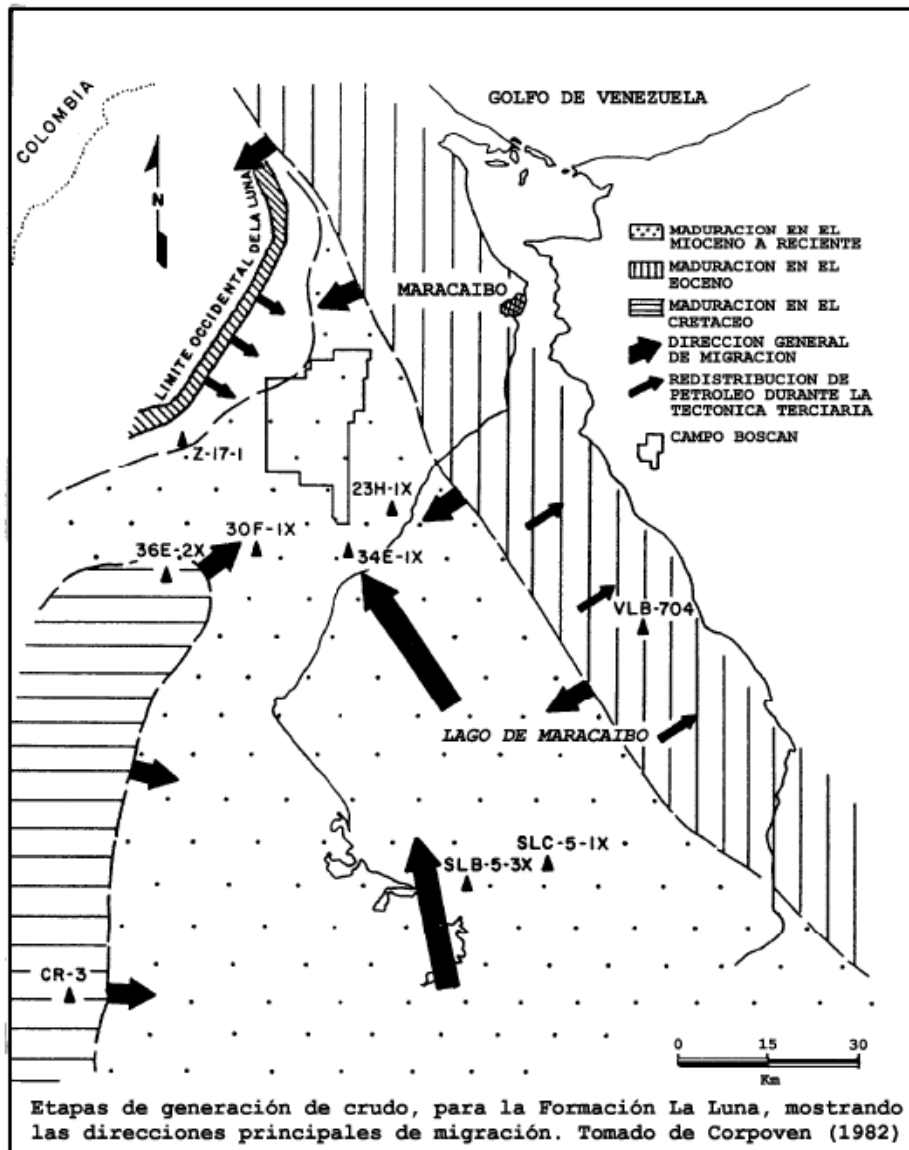


Figura 18. Etapas de generación principal de crudo, para la Formación La Luna, mostrando las direcciones principales de migración (Tomado de Corpoven, 1982).

Blaser (1979) presentó un trabajo de la misma naturaleza de los anteriores. En este estudio, se analizaron rocas del Terciario y Cretáceo en 56 pozos y varias secciones de afloramiento, distribuidos de modo regional en la Cuenca del Lago de Maracaibo. Los estudios del grado de madurez térmica en las rocas, expresados según la escala DOM (grado de metamorfismo orgánico, Hood et al., 1975), indicaron que la Formación La Luna ha alcanzado la etapa principal de generación de hidrocarburos en casi toda la cuenca (Figura 19).

Core Labs (1982) incluyó en su estudio la historia de generación y migración de crudos a partir de la Formación La Luna, utilizando la escala TTI, a través del análisis de rocas del Cretáceo en 30 pozos. La Figura 20 representa el nivel actual de madurez térmica de la citada unidad en la Cuenca del Lago de Maracaibo.

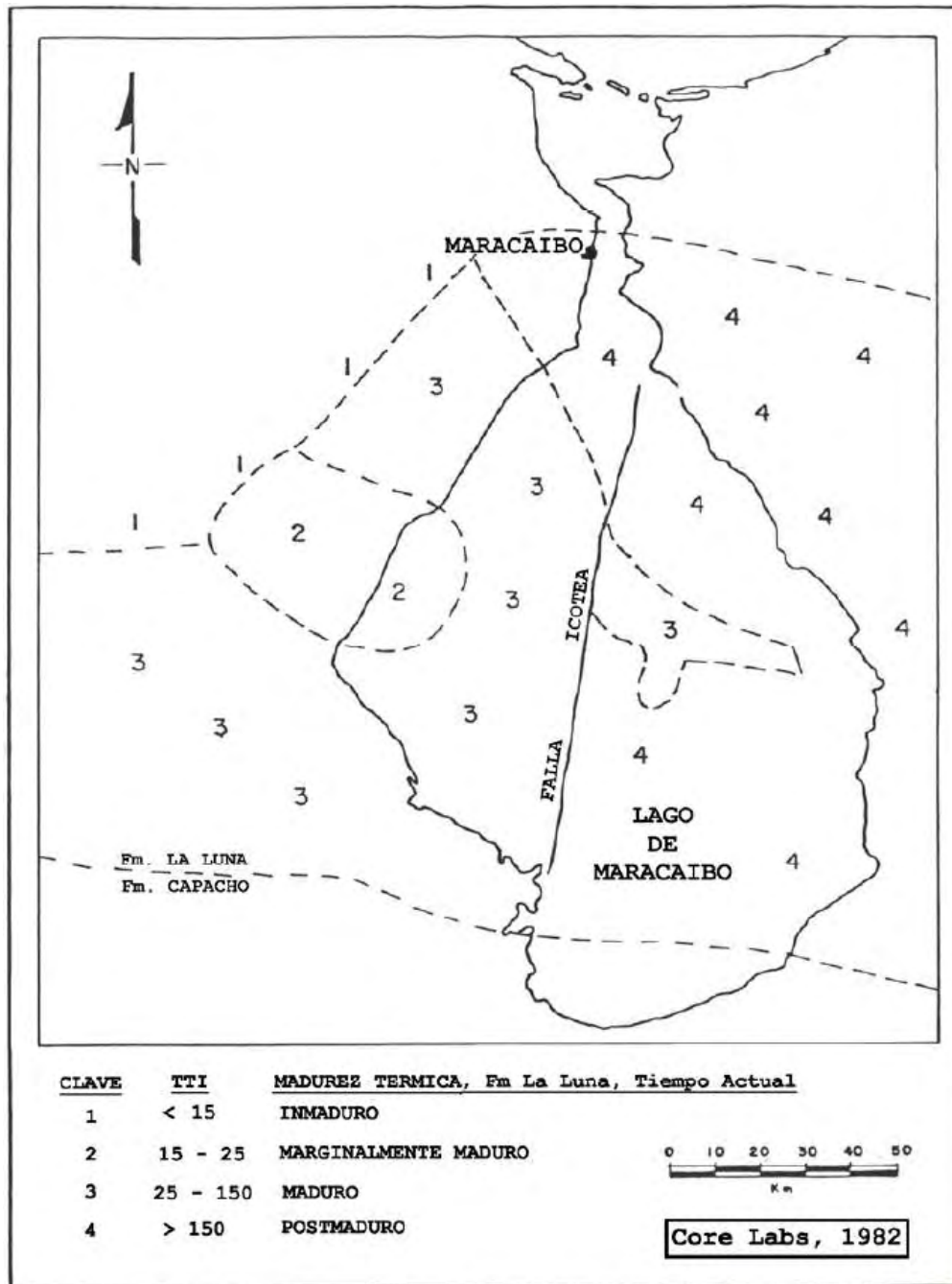


Figura 20. Madurez térmica de la Formación La Luna, tiempo actual. (Tomado de Core Labs, 1982).

Gallango et al. (1984), Talukdar et al. (1985, 1986) incluyeron en su estudio geoquímico orgánico regional de la Cuenca del lago de Maracaibo, la identificación de rocas madres por medio de la evaluación de ocho formaciones del Cretáceo y once del Terciario, utilizando muestras de canal y núcleos de 42 pozos.

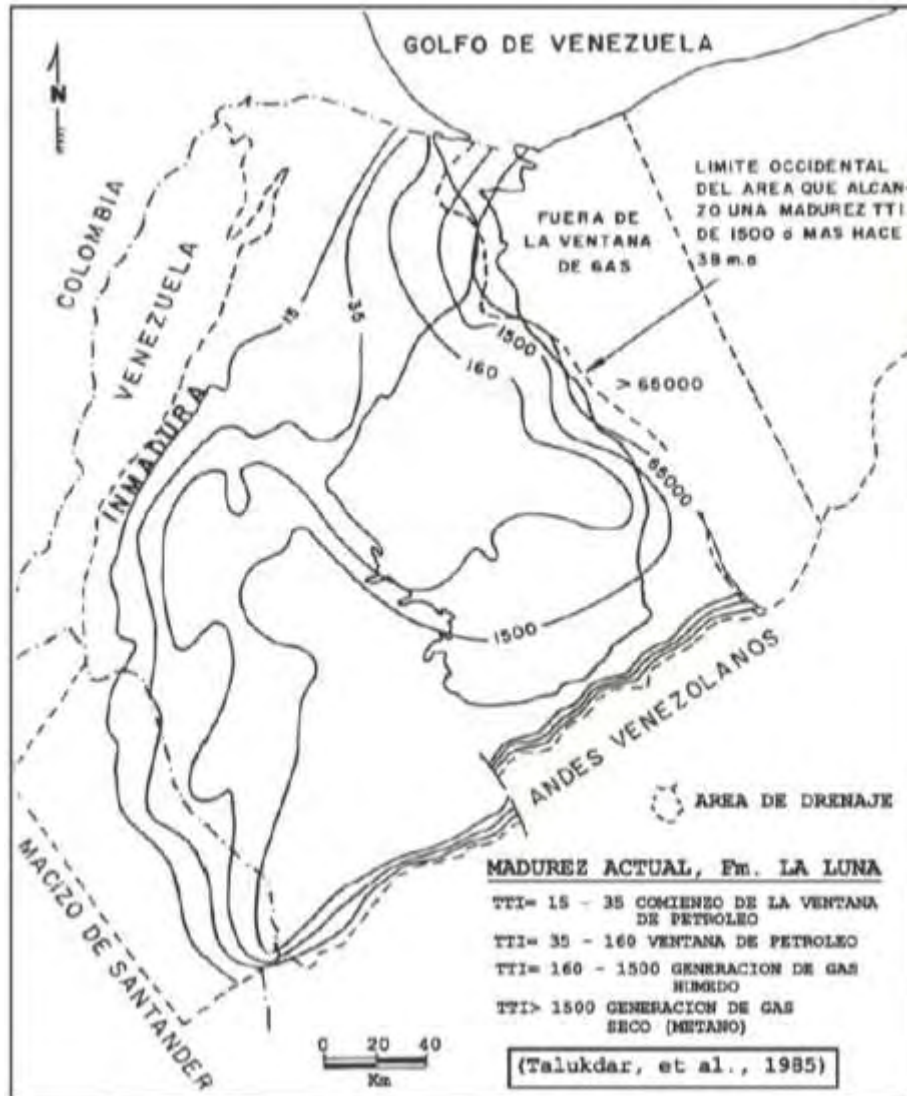


Figura 21. Mapa de distribución regional de madurez actual para la Formación La Luna. (Tomado de Talukdar et al., 1985).

Los parámetros empleados para evaluar la capacidad de generación de hidrocarburos, fueron el contenido de carbono orgánico total (COT), los índices de hidrogeno y oxigeno determinados por pirólisis Rock-Eval, los análisis elementales sobre el kerógeno (relación

atómica H/C), la reflectancia de la vitrinita, la temperatura máxima de pirólisis (Tmax, Rock Eval) y la caracterización geoquímica del bitumen, incluyendo análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Los autores concluyeron que la Formación La Luna es la principal secuencia sedimentaria generadora de crudos en esta cuenca. Los datos de madurez observados y calculados (ver diagrama TTI vs. relación porcentual bitumen/COT, Figura 5 en Talukdar et al., 1986), indican que esta unidad ha generado y expulsado petróleo a niveles de madurez térmica más bajos que otras rocas madres; el comienzo, máximo y final de la ventana del petróleo, han sido determinados a valores de TTI 15 (Tmax = 429°C), TTI 35 (Tmax = 435°C) y TTI 160 (Tmax = 450°C), respectivamente. La madurez térmica actual de las rocas de la Formación La Luna en la Cuenca, varía de inmadura a sobremadura (Figura 21).

Parnaud et al. (1994) realizaron el modelaje geoquímico de las cuencas occidentales de Venezuela, Barinas y Maracaibo. En este los autores trabajaron sobre la base de una extensión de unos 100.000 Km², entre ambas cuencas, logrando definir tres rocas madres; la primera perteneciente a las secuencias de la Formaciones La Luna-Capacho-Navay, con un valor promedio de COT de 4%, responsable de la mayor parte de los crudos marinos (mas del 88% de material amorfo) encontrados en el área, con potencial petrolífero muy elevado del 20 mgHC/g.roca.

Una secundaria representada por las lutitas carbonosas y los carbones de la secuencia de la Formación Carbonera, posiblemente responsables de la generación de menes y crudos que presentan aportes importantes de materia orgánica de origen continental, mostrando valores altos de índice de hidrogeno (700-800 mg HC/g.COT), asociados a la exinita, rico en hidrogeno del cual se puede generar hidrocarburos líquidos. Finalmente una tercera roca madre de las secuencias de la Formación Marcelina y del Grupo Orocué, que pudiera se considerada roca madre accesoria, el promedio útil no supera los 50', con un COT de 30% en promedio. Igualmente, se identifico en la secuencia de la Formación Apón del Cretácico, una roca madre que corresponde al Miembro Machiques. Este Miembro presenta niveles muy ricos en materia orgánica de origen marino. Sin embargo, su limitada extensión geográfica permite descartarla como roca madre principal.

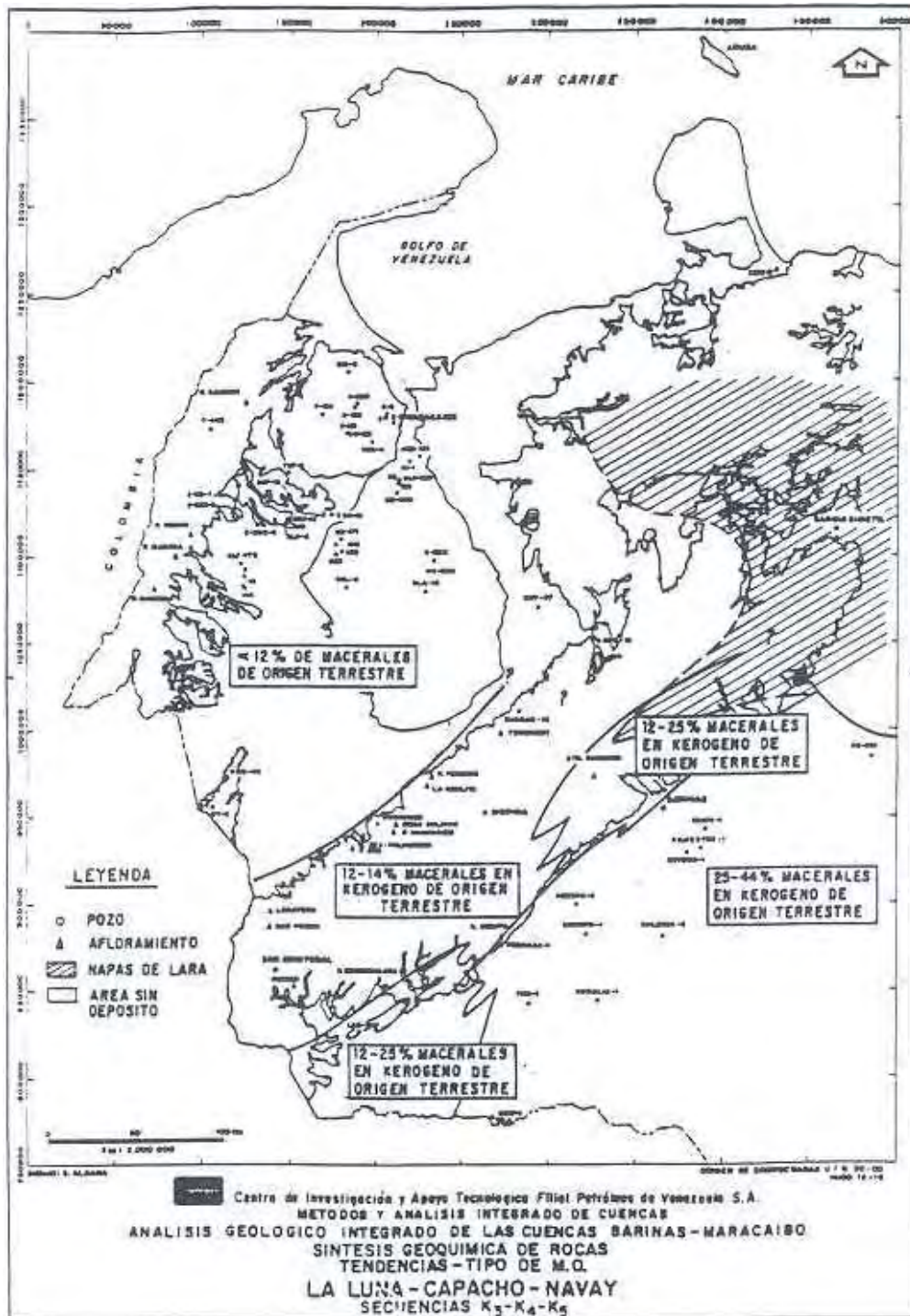


Figura 22. Tendencia del tipo de materia Orgánica – La Luna – Capacho – Navay (Tomado de Alberdi et al.,1994).

Análisis Térmico sobre la Cuenca del Lago de Maracaibo

Parnaud et al. (1994), hacen el estudio de las temperaturas con la información de perfiles de pozo, con temperaturas estabilizadas de pruebas de formación de varios pozos. Observando un gradiente mínimo de 2,2 °C/100m, en la parte Central-Oeste (Campo Soledad) y Oeste (Campo Alturitas) del Lago de Maracaibo. El valor máximo del gradiente, 2,8°C/100m, se encuentra al Este (Campos La Ceiba y Mene Grande), Noroeste (Campo La Paz), Oeste (Campo Aricuaisá) y Suroeste (Distrito Colón) del Lago.

En el Oeste del Flanco Norandino (sector del Pozo Guarurías-1S), el gradiente geotérmico es de 2,6 °C/100m.

Adicionalmente, cuando se trata de establecer la calibración térmica, es necesario determinar y analizar las variaciones del gradiente de temperatura a lo largo del tiempo geológico. Del modelo estratigráfico (Parnaud et al., 1994) se conoce que la cuenca estudiada se formó en varias etapas geológicas principales, de las cuales destaca:

- Pre-apertura
- Apertura de la corteza, durante el Jurásico
- Margen pasivo durante el Cretácico
- Etapa intermedia, durante el Cretácico - Paleoceno, con un margen pasivo al Este y Norte del área considerada, y un margen activo al Oeste, detrás de un arco compresivo.
- Compresión durante el Eoceno Temprano - Eoceno Medio, debida a la colisión de la Placa Caribe contra la Placa de Suramérica y al emplazamiento de las Napas de Lara.
- Dos últimas etapas compresivas, durante las cuales se individualizan la Cuenca del Lago de Maracaibo y la de Barinas-Apure, durante el Oligo - Mio - Pleistoceno.

La roca madre principal (Formación La. Luna) se depositó en el Cretácico, durante el periodo de margen pasivo y las rocas madre secundarias durante el Terciario, por lo que maduraron después del período de margen pasivo, es decir, en el período activo.

De acuerdo con la literatura, el flujo de calor aumenta en un contexto de apertura de corteza, mientras que en una cuenca de antepaís disminuye, debido a la alta tasa de sedimentación. Según esta afirmación, se supone que el gradiente actual, variable a lo largo de la cuenca (de 2,2 a 4 °C/100m), se puede considerar como un valor mínimo.

Sin embargo, con los datos disponibles actualmente (temperatura estabilizada, etc.) se obtuvo un flujo de calor muy elevado (50 a 60 mW/m²), para este tipo de cuenca de antepaís. Esto se podría explicar si se considera un período largo de baja sedimentación (desde el Cretácico hasta el Mioceno Temprano), a excepción de la zona de talud de edad Eoceno al Noreste del Lago de Maracaibo (Parnaud et al., 1994). Durante el Mioceno - Pleistoceno, se observó una disminución del flujo de calor de 70 a 60 mW/m² paralela a una elevada tasa de sedimentación de más de más de 300 m/m.a.

Gradiente de Temperatura Actuales en la Roca Madre.

Para lograr obtener algún resultado significativo, se tienen que calibrar las temperaturas de equilibrio calculadas a partir de temperaturas de fondo, en pozos controles representativos en la cuenca.

Gallango et al. (1984) obtuvieron los gradientes observando en ellos, que en la secuencia Cretácica son más altos que los de la secuencia Terciaria. Esta clara tendencia también fue observada por Habicht (1971) y Core Labs (1982) en la Cuenca del Lago de Maracaibo. El Gradiente más alto del Cretácico coincide con el tope aproximado de las Formaciones Colón y Mito Juan. Un resumen de sus resultados revelan las siguientes variaciones para el Terciario, 1,6°C/100m y 2,4°C/100m, mientras que los del Cretáceo varían entre 2,4°C/100m y 4,4°C/100m. Los gradientes geotérmicos promedios en la cuenca son 2,2°C/100m para la secuencia Terciaria y 3,3°C/100m para la secuencia Cretácica.

Madurez Térmica de la Roca Madre.

Sobre este tópico Parnaud et al. (1994), realizaron el estudio a fin de calcular la madurez de la roca madre, utilizando los siguientes parámetros:

- La reflectancia de la vitrinita (% Ro).
- El T_{máx} (°C), medido sobre el pico S2 de la pirolisis Rock- Eval (Espitalié et al., 1986).

Estos datos permiten evaluar el nivel de madurez actual de las rocas madres, en particular, la historia térmica.

De acuerdo con Alberdi et al., 1994, en el sector de la cuenca se disponían de 1680 valores de Tmax y de 664 valores de Ro de los cuales:

- 498 valores de T_{máx} y 137 valores de % Ro para la Formación La Luna.
- 41 valores de T_{máx} y 16 valores de % Ro para la Formación Carbonera.
- 83 valores de T_{máx} y 46 valores de % Ro para el Grupo Orocué y la Formación Marcelina.

Estos datos de % Ro y T_{máx} presentaron una excelente distribución geográfica lo que permitió llevar a cabo una buena calibración térmica. Sin embargo, hay que considerar estos datos con prudencia, particularmente en los siguientes casos:

- Cuando la cantidad de vitrinita es inferior al 10 - 15 %
- Cuando la materia orgánica es una mezcla de diferentes tipos de kerógenos (tipo II + III), los valores de T_{máx} deben ser evaluados con mucho cuidado.
- Cuando los valores de T_{máx} tienen una dispersión muy grande

En conclusión, en la Cuenca del Lago de Maracaibo, el gradiente geotérmico varía geográficamente. Se observa una zona de gradiente bajo (2,2°C/100m), localizada a lo largo de la fosa flexural Norandína y Suroeste del Lago de Maracaibo. Este gradiente aumenta regularmente hacia los bordes de la cuenca, alcanzando valores de 2,6°C/100m a lo largo de la Serranía de Perijá, y hacia la zona Noreste del Lago de Maracaibo (Campos La Paz, La Concepción, etc.), y de 3,2 °C/100m o más, hacia el sector Noreste del Lago (Campo Ambrosio).

Otras Rocas Madre en la Cuenca del Lago de Maracaibo:

Parnaud et al. (1994) basado en sus análisis del estudio, hacen una discriminación relativa sobre los diversos tipos de rocas madres y cuales podrían haber llegado a generar crudos en la Cuenca del Lago de Maracaibo, he aquí sus conclusiones.

Los autores hablan de una roca generadora principal que pertenece a las secuencias del Cretácico, y está representada por las Formaciones La Luna - Capacho y Navay. Esta roca madre

tiene una materia orgánica de origen marino (más de 88% de material amorfo) en la Cuenca del Lago de Maracaibo, y origen mixto (aproximadamente de 30 a 40% continental) en la Cuenca de Barinas-Apure. El espesor útil es muy reducido en la Cuenca de Barinas-Apure debido al alto porcentaje de niveles detríticos y al bajo contenido de COT (entre 0,5 y 1 %), por su parte, en la Cuenca del Lago de Maracaibo varía entre el 60% y el 80% del espesor total. El COT actual en esta misma cuenca varía entre 0,5% y 10%, con un promedio de 4% y un potencial petrolífero muy elevado de 20 mg HC/g roca.

Se reconoció una roca madre secundaria perteneciente a la secuencia del Oligoceno, y está representada por la Formación Carbonera. Los niveles de roca madre en esta formación incluyen carbones con IH muy elevado, del tipo I, ricos en exinita y alginita. Estos carbones no están muy bien cartografiados, por lo que se requiere en el futuro definir mejor este aspecto. Se infirió un espesor promedio de 15', con un COT de 40% aproximadamente y un porcentaje de saturación de expulsión de hidrocarburos del orden de 50%.

También se reconoció una roca madre accesoria, perteneciente a las secuencias del Paleoceno, representada por las lutitas carbonosas y carbones del Grupo Orocué y la Formación Marcelina. El espesor útil de estos carbones no supera un promedio de 50' con un COT promedio de 30%.

Igualmente, se identificó en la Formación Apón del Cretácico, una roca madre que corresponde al Miembro Machiques. Este Miembro presenta niveles muy ricos en materia orgánica de origen marino. Sin embargo, su limitada extensión geográfica permite descartarla como roca madre principal.

Principales Periodos de Generación y Expulsión (Cocinas):

1.- El período Eoceno Temprano hasta el Eoceno Medio (52 a 40 m.a), durante el cual se desarrolla una cocina de hidrocarburos al Noreste del Lago de Maracaibo en la zona de talud, donde se depositaron las espesas secuencia del Paleoceno Tardío - Eoceno Medio en esta etapa, se expulsó principalmente crudo, de hecho muy ligero o de mayor calidad que migró hacia el Suroeste.

2.- Un período del Eoceno Tardío-base del Mioceno Temprano (40 a 21 m.a.), caracterizado por ser un periodo de poca generación y expulsión, pero de importantes eventos tectónicos, los cuales van a individualizar varios sistemas petrolíferos. Las Napas de Lara, las cuencas extensivas de Zulia Oriental, la plataforma de la Cuenca del Lago de Maracaibo y la sub-cuenca de Barinas. En los sistemas de las napas de Lara y de la cuenca extensiva del Zulia Oriental, en los pre-eventos tectónicos muestran una generación importante de crudos, incluyendo hidrocarburos livianos a condensados.

Por Su parte, en los sistemas de la plataforma de la Cuenca del Lago de Maracaibo y la sub-cuenca de Barinas, se observó la primera inversión estructural en relación con la zona positiva de las Napas de Lara al Noreste y la zona de sedimentación del Oligoceno.

3.- Un periodo del Mioceno Temprano al actual (21 m.a. al presente) caracterizado por un desplazamiento de las cocinas y aislamiento del sistema petrolífero de Barinas de la Cuenca del Lago de Maracaibo. La cocina de hidrocarburos generados por la Formación La Luna invade toda la Cuenca del Lago de Maracaibo. Se distinguen dos cocinas de hidrocarburos livianos (condensados y gas) en el borde Noreste del Lago de Maracaibo y a lo largo de la fosa flexural Norandina. Estas cocinas generan únicamente en el sistema petrolífero del Lago de Maracaibo.

Igualmente, durante este período se forman las cocinas relacionadas a las rocas madres terciarias Orocué y Carbonera. Estas cocinas, localizadas a lo largo de la fosa flexural norandina, generan un crudo de origen continental que alimenta los campos Tarra y Los Manueles. También son responsables de los menes continentales del Flanco Norandino. Esta generación y expulsión es muy reciente, es decir, desde el Mioceno Medio.

CAPITULO III

MARCO METODOLOGICO

La investigación del presente trabajo es de carácter descriptivo e interpretativo. Para llevar a cabo este estudio se realizó una serie de pasos y procedimientos con el propósito de alcanzar los objetivos planteados.

El universo de muestras analizadas fue de 76 pozos distribuidos a lo largo de la Cuenca del Lago de Maracaibo, haciendo énfasis en crudos de los Bloques I (Lagomar) y VIII (Centro- Sur Lago) (9 Pozos), gracias a que en ellos se logró realizar un mayor número de análisis. El mismo involucró la toma de muestras en tres (3) pozos de la Unidad de Explotación Lagomar (U.E. Lagomar) la cual se encuentra a una distancia aproximada de separación de 25 Km Noroeste con respecto a los Bloque VIII, donde se muestrearon cinco (5) pozos y un pozo en Centro Sur Lago; la ubicación geográfica de ellos en Lago de Maracaibo es mostrada en la Figura 22.

En primer lugar, se procedió a la búsqueda y recopilación de toda la información disponible en cuanto a estudios realizados anteriormente y bibliografía. Las muestras fueron sometidas a análisis SARA (separación de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos), para posteriormente analizar las fracciones de aromáticos y saturados a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa con el fin de cuantificar de manera relativa los biomarcadores presentes en el crudo.

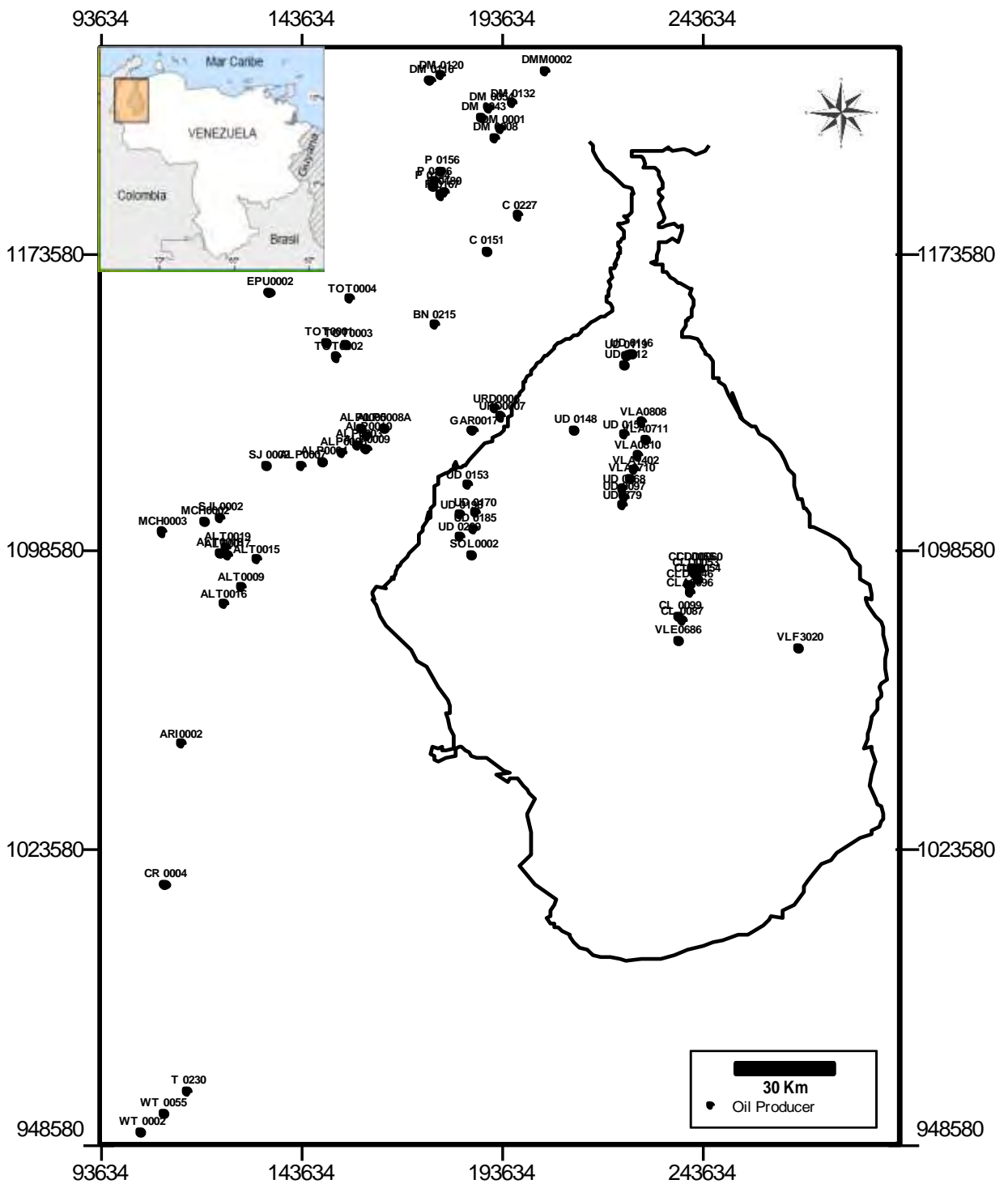


Figura 22. Mapa de Ubicación y Pozos con muestras utilizadas para este estudio

Separación del Crudo en Saturados, Aromaticos, Resinas y Asfaltenos (S.A.R.A.)

Este procedimiento permite la separación los grupos principales del petróleo, a saber, hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos así como la determinación de sus concentraciones respectivas.

Para la caracterización de los crudos, se procede a tomar una alícuota de 0,05 gr. de muestra aproximadamente la cual es fraccionada en primer lugar en asfaltenos y maltenos, con la posterior separación de los últimos en hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas.

Los asfaltenos son precipitados por adición de n-heptano a la muestra, en relación 1:200; obteniéndose un sólido negro y una solución coloreada que pueden ser separados mecánicamente. El sólido corresponde a la fracción de asfaltenos y la solución a la fracción de maltenos.

La separación de los maltenos fue realizada por cromatografía líquida de adsorción, usando alúmina previamente activada a 105 °C por un mínimo de 24 horas como soporte; utilizando dos (2) gotas de maltenos disueltos en n-hexano y eluciones sucesivas de n-hexano y tolueno para obtener las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos respectivamente. La fracción de resinas se determinó por diferencia de peso. Todas las fracciones se dejaron al aire libre para su evaporación.

Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masa (GC-EM)

1.1.8 Cromatografía de Gases

La cromatografía (del griego Chromato = color, y Graphe = escritura) es una técnica utilizada para la separación de mezclas complejas de acuerdo a su solubilidad diferencial (partición). Las mezclas se distribuyen entre dos fases, una fase estacionaria (sólida o líquida) y una fase móvil (líquida o gaseosa). Los componentes de la muestra migran de la fase estacionaria por influencia de la fase móvil. (Skoog y West, 1989 en Azuaje, 2006)

La cromatografía de gases (gas-líquido) separa los componentes de una mezcla compleja en el estado de vapor con el fin de estudiar la ocurrencia y distribución de componentes orgánicos específicos (biomarcadores). Las moléculas vaporizadas presentan afinidades diferenciales entre la fase estacionaria y la fase móvil gaseosa, atendiendo a sus

configuraciones estructurales, tamaños moleculares, polaridades y/o grupos funcionales. La mezcla compleja es disuelta en un solvente orgánico e inyectada a la columna por medio de una microjeringa en dispositivo inyector el cual se encuentra a temperatura elevada (280°C) motivo por el cual la muestra se vaporiza. Un gas inerte (helio, nitrógeno, entre otros), suministrado bajo condiciones de flujo y presión controladas, sirve como gas de arrastre para transportar la fase móvil a través de una columna que contiene una fase líquida estacionaria, donde ocurre la partición. Los componentes separados que van eluyendo de la columna son enviados a un detector, donde son transformados en una señal eléctrica que va a un registrador (Figura 23). El reporte final consiste de un trazado lineal donde aparecen una serie de picos, los cuales se presentan, con distintas intensidades, a varios tiempos de retención (Figura 24). (Peters y Moldowan, 1993).

La separación cromatográfica depende del grado en el cual se distribuyen los componentes de la muestra en ambas fases dado por el coeficiente de reparto:

$$K = \left(\frac{C_s}{C_m} \right)$$

Donde:

K = coeficiente de reparto

C_s = concentración de soluto en la fase estacionaria

C_m = concentración de soluto en la fase móvil

En condiciones ideales K es una constante que depende de la temperatura y que se mantiene invariable dentro de un amplio intervalo de concentraciones, por lo cual el proceso se considera de cromatografía lineal, donde la gráfica C_s vs. C_m es una línea recta (Pecsok y Shield, 1983 en Azuaje, 2006). A este tipo pertenece la cromatografía de elusión lineal, en la cual una fracción de la muestra disuelta en la fase móvil es colocada en la parte superior de la columna y eludida a través de esta permitiendo la distribución de los componentes en ambas fases.

La resolución, selectividad y eficiencia de la separación cromatográfica dependen de una serie de factores que se fundamentan en la cinética del sistema como el tiempo de retención, el volumen de retención, la velocidad de migración del soluto, entre otros.

El tiempo de retención es el tiempo que transcurre desde el momento en que se realiza la inyección de la muestra hasta que el pico del soluto aparece en el extremo de la columna. Las partículas de soluto pueden moverse sólo durante el tiempo en que éste reside en la fase móvil, lo cual condiciona la velocidad de migración del soluto a través de la columna, según la ecuación:

$$v = \frac{L}{Tr}$$

Donde:

v = velocidad de migración del soluto.

L = longitud de la columna.

Tr = tiempo de retención.

El volumen de retención es proporcional al tiempo de retención y la velocidad de flujo, y se refiere a un volumen de soluto retenido o absorbido parcialmente en la columna, por lo tanto:

$$Vr = Tr * Vf$$

Donde:

Vr = volumen de retención

Tr = tiempo de retención

Vf = velocidad de flujo

La velocidad de flujo se mide justo en la salida de la columna y debe ser corregida con respecto a las variables de presión y temperatura, según la siguiente ecuación:

$$Vf = Vmedida * Tc / Tamb * (Po - PH_2O) / Po$$

Donde:

Po = presión de salida

PH_2O = presión de vapor de agua medida a la temperatura del medidor de flujo

Tc = temperatura de la columna.

La eficiencia está relacionada con el ancho de los picos del cromatograma, que aumenta a medida que se incrementa el tiempo de residencia del soluto en la fase móvil; otros factores relacionados a ello son la longitud de la columna, el número y altura de los

platos teóricos. La resolución de la columna refleja la capacidad de esta para resolver dos solutos y esta puede ser mejorada alargando la columna. La selectividad establece la separación que hay entre los picos y es una medida del tiempo de retención relativo necesario para la identificación, puede mejorarse alterando variables termodinámicas como la temperatura. (Skoog y West, 1989 en Azuaje, 2006).

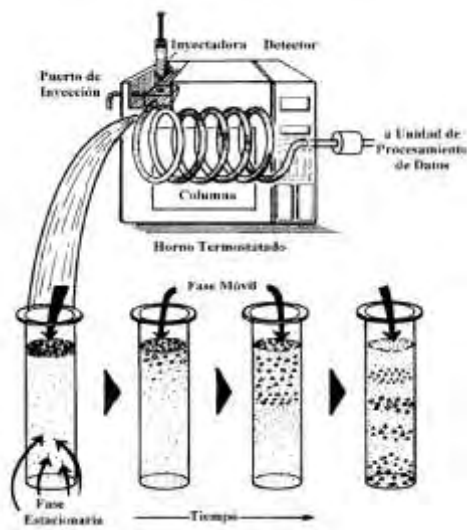


Figura 23. Cromatógrafo de gases. (Tomada de Peters y Moldowan, 1993)

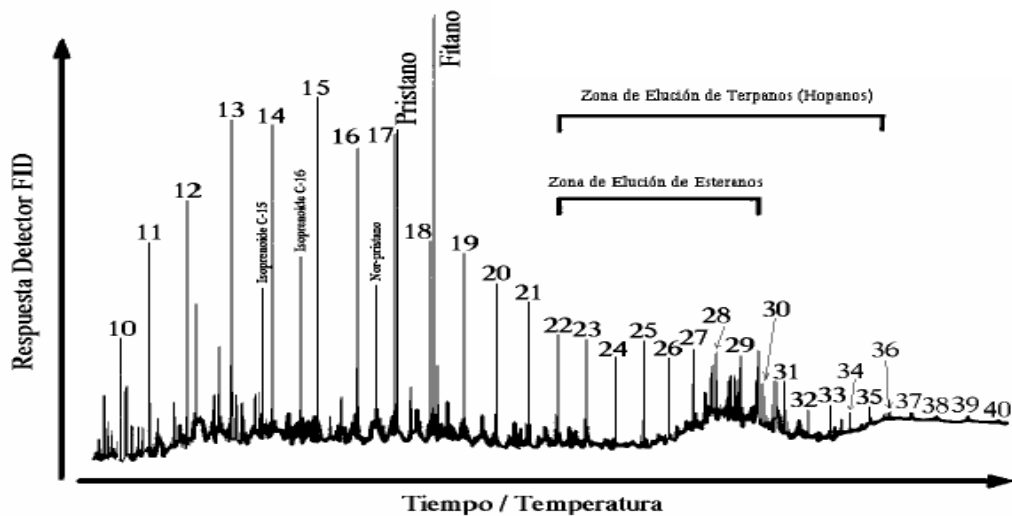


Figura 24. Ejemplo de cromatograma. (Tomada de Peters y Moldowan, 1993)

1.1.9 Espectrometría de Masa

La espectrometría de masa es una importante técnica analítica utilizada fundamentalmente en la identificación de los componentes de una muestra y la elucidación de las estructuras moleculares de dichos compuestos por medio de sus patrones de fragmentación característicos.

A medida que los componentes eluyen de la columna del cromatógrafo de gases, pasan por medio de una línea de transferencia a una cámara iónica que es mantenida a un alto vacío (10^{-2} a 10^{-5} torr aproximadamente), donde son bombardeados con electrones a 70 eV. Aproximadamente, una de cada 10.000 moléculas de cada compuesto es ionizada, extraída electrostáticamente por unos lentes, e inyectada al cuadrupolo. Una combinación de voltajes de radio frecuencias (RE) y corriente directa (DC) facilita la separación de los iones según su relación masa/carga (m/z) los iones que atraviesan al cuadrupolo, chocan con un detector multiplicador de electrones. Cada impacto genera una cascada de aproximadamente 105 electrones, cuya carga es acumulada en capacitores, y convertida en voltaje por electrómetros. La salida de voltaje va a un convertidor analógico-digital que está conectado a una computadora, donde se procesa y genera una serie de registros (espectro de masas, fragmentograma, etc.) (Peters y Moldowan, 1993).

La resolución del espectrómetro de masa se refiere al ensanchamiento de los picos que en condiciones ideales es nulo, pero que generalmente se ve afectado por variaciones en el campo magnético o en el voltaje de aceleración aplicado, entre otros factores. Se expresa como la razón $M/\Delta M$, donde M es la masa de un par de picos de igual altura, uno a M y otro a $M+\Delta M$, considerando que la señal en el valle entre los picos no exceda 10%. Una alta resolución permite establecer diferencias entre compuestos con masas moleculares aproximadas.

En la fragmentación de los componentes de una muestra se obtiene un ión molecular que posee una masa que corresponde al peso molecular del compuesto generado, lo cual facilita la identificación de la mayoría de los compuestos. Igualmente pueden formarse picos de los isótopos de dichos compuestos, por lo cual se hace necesario disponer del patrón de fragmentación de cada compuesto y comparación con sus tiempos de retención.

La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masa provee una herramienta útil de separación, identificación y cuantificación de diversos compuestos, tomando como

muestra de análisis del espectrómetro la salida de la columna cromatográfica. Al combinar ambas técnicas y conectarlas a un sistema de registro, almacenamiento y procesamiento de datos puede obtenerse información valiosa para estudios de correlación y caracterización, entre otros.

1.1.10 Procedimiento de Análisis

Los análisis por cromatografía de gases se realizaron sobre las fracciones de hidrocarburos aromáticos y saturados disueltas en diclorometano (CH_2Cl_2), inyectando 0,3 μl de muestra. La identificación de los picos será realizada por comparación directa con los tiempos de retención y de los espectros de masa.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent Technology, modelo 6890N, con una columna capilar de vidrio DB5-MS (J & Scientific de Agilent) de 30 m. de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 mm de espesor de película, acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar computarizado Agilent 5973N. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

- Gas transportador: helio certificado al 99,95%.
- Temperatura del inyector: 270°C.
- Programa de calentamiento: 80°C a 290°C, a una tasa de 4°C/min. manteniéndose a 290°C por 20 minutos.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Características generales de los crudos

Los crudos marinos de la Cuenca del Lago de Maracaibo, provenientes de pozos completados en distintos depósitos del Basamento, Cretáceo y Terciario de esta cuenca, han sido generados en su gran mayoría, por La Formación la Luna del Cretáceo (Gallango et al., 1984; Talukdar et al., 1985; Escobar, 1987; Parnaud et al., 1994). En tal sentido, el presente estudio, dedicado exclusivamente al estudio de crudos acumulados en yacimientos del Cretáceo, supone que todos estos hidrocarburos han sido en su totalidad producidos de La Formación La Luna.

La importancia del presente estudio en función de las reservas de petróleo que maneja la División de Occidente de PDVSA en la Cuenca del Lago de Maracaibo, puede ser visualizada en la Tabla 4. Se incluyen en esta, el volumen de crudo acumulado, tanto en todos los yacimientos del Cretáceo de la cuenca, como en aquellos yacimientos cretáceos objeto de estudio en el presente trabajo (Fuente: Libros de Reservas de PDVSA del año 2005). Es importante destacar que aún quedan más de 600 MMBls en reservas remanentes, las cuales representan cerca de 50 MBls de producción diaria, en las áreas de los campos estudiados, cifras importantes que indican la relevancia de estudios de esta naturaleza, y la posible integración y continuidad con otros que se realizan en la actualidad, por parte de PDVSA y sus empresas filiales.

Tabla 4. Comparación entre las reservas de Occidente, en el Cretáceo y en este Estudio (Cifras en MMBls hasta el año 2005)

Reservas PDVSA	Div. Occidente	Cretáceo	Estudio
N° Yacimientos	1372	138	45
POES	271383	17781	10878
Res. Recuperables	61747	3465	2244
Producción Acum.	40338	2107	1563
Res. Remanentes	21409	1358	681
Prod Anual/Diaria	452 / 1,2	26 / 0,0719	17 / 0,0482

Las características geoquímicas básicas de los crudos analizados, se presentan a continuación en la Tabla 5, Los intervalos de valores para la gravedad °API varían desde crudos livianos a pesados, al igual que los valores SARA. Sin embargo, se aprecia una correspondencia (no lineal, ni constante) que para valores de mayor fracción de saturados hay un mayor valor de °API, más adelante se verá que esto a su vez coincide con ciertos valores analizados (Ejemplo: Concentración de Vanadio y Níquel).

Los análisis geoquímicos realizados sobre las muestras de crudos de yacimientos cretáceos, incluyeron el análisis SARA, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de las fracciones de Saturados y Aromáticos para revisar la concentración y distribución de biomarcadores, así como el uso de la fracción C₁₅- sobre un número limitado de crudos, y las determinaciones de la concentración de vanadio y níquel en crudo total.

Tabla 5. Listado de Pozos con sus propiedades básicas de °API y Análisis SARA.

POZO	YACIMIENTO	CAMPO	GRAVEDAD °API	S.A.R.A		
				*SAT (%)	*ARO (%)	*RES+ ASF (%)
ALP0003	APON 0003	ALPUF	28,40	67,20	12,80	17,00
ALP0004	LUNMAR 0004	ALPUF	24,50	61,70	18,50	17,80
ALP0005	APON 0003	ALPUF	22,00	48,00	21,10	21,30
ALP0006	NO CLASIFICADO	ALPUF	29,70	53,10	23,30	12,30
ALP0007	LUNMAR 0004	ALPUF	22,60	32,50	26,70	34,40
ALP0008A	LUNMAR 0008	ALPUF	26,70	75,60	10,20	4,70
ALP0009	M.JUAN 0009	ALPUF	24,50	54,10	16,90	28,30
ALP0010	NO CLASIFICADO	ALPUF	30,80	63,90	13,50	13,90
ALT0009	LUCO 0009	ALTURITAS	33,80	66,10	22,30	11,60
ALT0015	LUCO 0015	ALTURITAS	34,20	54,70	34,40	10,90

POZO	YACIMIENTO	CAMPO	GRAVEDAD °API	S.A.R.A		
				*SAT (%)	*ARO (%)	*RES+ ASF (%)
ALT0016	MJUAN-M 0008	ALTURITAS	18,30	36,10	29,30	34,60
ALT0017	LUCO 0017	ALTURITAS	28,40	69,50	14,50	10,80
ALT0018	APON 0018	ALTURITAS	31,90	63,00	24,00	13,00
ALT0019	LUCO 0017	ALTURITAS	34,20	54,70	34,40	10,90
ARI0002	NO CLASIFICADO	ARICUAISA	24,50	46,90	26,90	26,20
BN 0215	NO CLASIFICADO	BOSCAN	23,40	38,20	25,90	35,20
C 0151	CRET SUR	CONCEPCION PETROWAYU	32,80	64,60	22,60	12,80
C 0227	CRET NORTE	CONCEPCION PETROWAYU	35,40	62,50	29,50	8,00
CL 0087	CRETACEO 4	CENTRO LAGO	39,00	74,10	22,20	3,70
CL 0099	CRETACEO 4	CENTRO LAGO	41,20	75,60	15,60	8,80
CLA0096	CRETACEO 9	CENTRO LAGO	38,00	80,20	19,00	1,10
CLD0046	CRET CLD0044	BLOQUE VIII / CENTRO	36,30	79,00	19,00	2,10
CLD0053	CRET CLD0044	BLOQUE VIII / CENTRO	37,00	77,90	20,00	2,10
CLD0054	CRET CLD0044	BLOQUE VIII / CENTRO	37,00	77,10	21,00	2,10
CLD0055	CRET CLD0044	BLOQUE VIII / CENTRO	37,00	78,60	19,00	2,10
CLD0060	CRET CLD0044	BLOQUE VIII / CENTRO	37,10	77,20	21,00	2,10
CR 0004	LAGAM 0004	ROSARIO	41,00	84,00	13,00	3,00
DM 0001	CRET KM-24	MARA	27,40	49,20	41,30	9,50
DM 0008	CRET KM-24	MARA	25,80	-	-	-
DM 0043	PALEOCENO DM0043	MARA	34,00	-	-	-
DM 0054	PALEOCENO DM0043	MARA	16,70	-	-	-
DM 0116	CRET DM-115	MARA	15,60	25,80	40,80	33,40
DM 0120	CRET DM-115	MARA	11,20	20,40	26,00	50,60
DM 0132	CRET DM-121	MARA	27,10	44,70	25,40	21,30
DMM0002	CRET DMM-2	EL MOJAN	30,40	-	-	-
EPU0002	NO CLASIFICADO	EXPL. ZULIA NOR-OESTE	38,00	29,40	23,50	45,50
GAR0017	MARAPON 29G2	GARCIA	25,80	44,20	24,20	19,80
MCH0002	LUCO 0002	MACHIQUES	35,80	64,60	14,60	4,90
MCH0003	APON 0003	MACHIQUES	36,50	64,00	14,00	9,60
P 0106	CRET CAMPO	LA PAZ	27,90	56,80	30,30	12,90
P 0156	CRET CAMPO	LA PAZ	43,20	45,10	24,30	20,30
P 0167	BASMTO PPAL	LA PAZ	36,00	50,40	23,50	16,70
P 0180	BASMTO PPAL	LA PAZ	32,30	56,40	30,90	12,70
P 0194	BASMTO P-194	LA PAZ	26,10	52,80	27,70	19,50
SJ 0002	SJ.CRET 01	SAN JOSE	30,80	59,10	14,90	19,60
SJL0002	MARACA 0001	SAN JULIAN	34,70	59,90	17,10	10,20
SOL0002	RIONEGRO 4	URD. OESTE LAGO	24,20	40,70	25,80	33,50
T 0230	AGD/MER 0230	LAS CRUCES	40,80	89,70	7,60	2,70
TOT0001	APON 0001	TOTUMOS	19,00	17,00	23,00	50,20
TOT0002	APON 0002	TOTUMOS	29,00	51,40	26,50	22,10
TOT0003	APON 0001	TOTUMOS	30,00	-	-	-
TOT0004	APON 0001	TOTUMOS	32,00	65,70	13,80	8,80
UD 0097	CRETACEO 8	LAMA LAGO	14,30	50,70	30,20	19,10

POZO	YACIMIENTO	CAMPO	GRAVEDAD °API	S.A.R.A		
				*SAT (%)	*ARO (%)	*RES+ ASF (%)
UD 0112	CRETACEO14 *	URD. ESTE LAGO	14,80	55,10	33,10	11,80
UD 0116	CRETACEO14 *	URD. ESTE LAGO	25,60	49,90	33,60	16,50
UD 0119	CRETACEO14 *	URD. ESTE LAGO	27,50	49,30	31,40	19,30
UD 0148	CRETACEO29 *	URD. OESTE LAGO	33,50	52,80	35,10	12,10
UD 0153	RIONEGRO 1	URD. OESTE LAGO	28,40	47,00	32,70	20,30
UD 0154	CRETACEO37	URD. ESTE LAGO	31,80	60,10	29,10	10,80
UD 0168	CRETACEO 8	LAMA LAGO	43,20	49,00	33,20	17,80
UD 0170	RIONEGRO 1	URD. OESTE LAGO	25,70	48,50	26,20	25,30
UD 0185	RIONEGRO 1	URD. OESTE LAGO	32,20	50,10	32,00	17,90
UD 0198	RIONEGRO 1	URD. OESTE LAGO	29,30	41,10	36,70	22,20
UD 0209	RIONEGRO 1	URD. OESTE LAGO	47,20	46,10	27,60	26,30
UD0779	CRETACEO 8	LAMA LAGO	26,30	50,20	36,00	14,20
URD0006	LUCO 23H1	URDANETA TIERRA	25,50	42,40	22,40	24,40
URD0007	APON 28K2	URDANETA TIERRA	26,70	32,50	36,50	31,00
VLA0710	CRET VLA0515	BLOQUE I: LAGUNILLAS	31,30	55,80	26,60	17,60
VLA0711	CRET VLA0515	BLOQUE I: LAGUNILLAS	33,40	48,80	30,20	21,00
VLA0808	CRET VLA0515	BLOQUE I: LAGUNILLAS	32,50	57,60	24,50	17,90
VLA0810	CRET VLA0515	BLOQUE I: LAGUNILLAS	23,30	50,40	36,00	13,40
VLA1402	CRET VLA0515	BLOQUE I: LAGUNILLAS	24,20	51,20	36,00	12,90
VLE0686	CRET VLE0686	BLOQUE V: CENTRO	41,00	78,90	16,10	5,00
VL3020	CRET VLF3020	BLOQUE XI: CEUTA	42,20	85,40	12,00	2,60
WT 0002	LUN/GUA 0002	BONITO	54,60	92,60	6,60	0,20
WT 0055	TIBU 0055	BONITO	46,90	84,60	13,70	1,70

(*)SAT (%): Fracción de crudos saturados, ARO: Aromáticos y RES+ASF: Resinas mas Asfaltenos
LUNMAR: Fms. La Luna y Maraca; MJUAN: Fm. Mito Juárez; LUCO: Fms. La Luna y Colón; CRET: Cretáceo sin diferenciar; MARAPON: Fms, Maraca y Apón; BASMO: Basamento ígneo-metamórfico; AGD: Fm. Aguardiente;
LUN/GUA: Fms. La Luna y Guasare; TIBU: Mbo. Tibú de la Fm. Apón.

A continuación se presentan dos secciones estratigráficas en dirección este a oeste (A-A') (Figura 25) y de suroeste-noreste (B-B') (Figura 26), a nivel del Cretáceo de la cuenca, sobre las cuales se ha resaltado las Rocas Madres (Formación la Luna) y las rocas reservorio principales (Formaciones Apón, Lisure y Maraca). En ellas, se aprecian los diferentes espesores, continuidad y posibles macro-eventos geológicos ocurridos.

En la Figura 25, los triángulos amarillos y negros indican tendencias depositacionales predominantemente progradantes y retrogradantes, respectivamente, agrupadas tentativamente en 8 secuencias de 3er orden indicadas en la parte media de la sección (LQ = La Quinta; BLL = basal La Luna).

A este nivel de correlación en la Figura 25, se puede apreciar cómo se mantiene el espesor en La Formación La Luna, con un leve incremento más hacia el Oeste de la Cuenca,

gracias a la presencia del paleo-surco de Machiques (González de Juana et al., 1980); este hecho se acentúa más al revisar las unidades infrayacentes, sobre todo a nivel de la Formación Apón, lo cual permite inferir que el depocentro de la cuenca estaba hacia el extremo Oeste, es decir que la dirección de depositación podría haber sido de Este a Oeste, durante el Cretáceo, considerando exclusivamente la dirección este-oeste. En la siguiente Figura 26, en dirección suroeste-noroeste, se aprecia mejor que el depocentro de la cuenca en tiempos del Cretáceo dominaba hacia la dirección Suroeste.

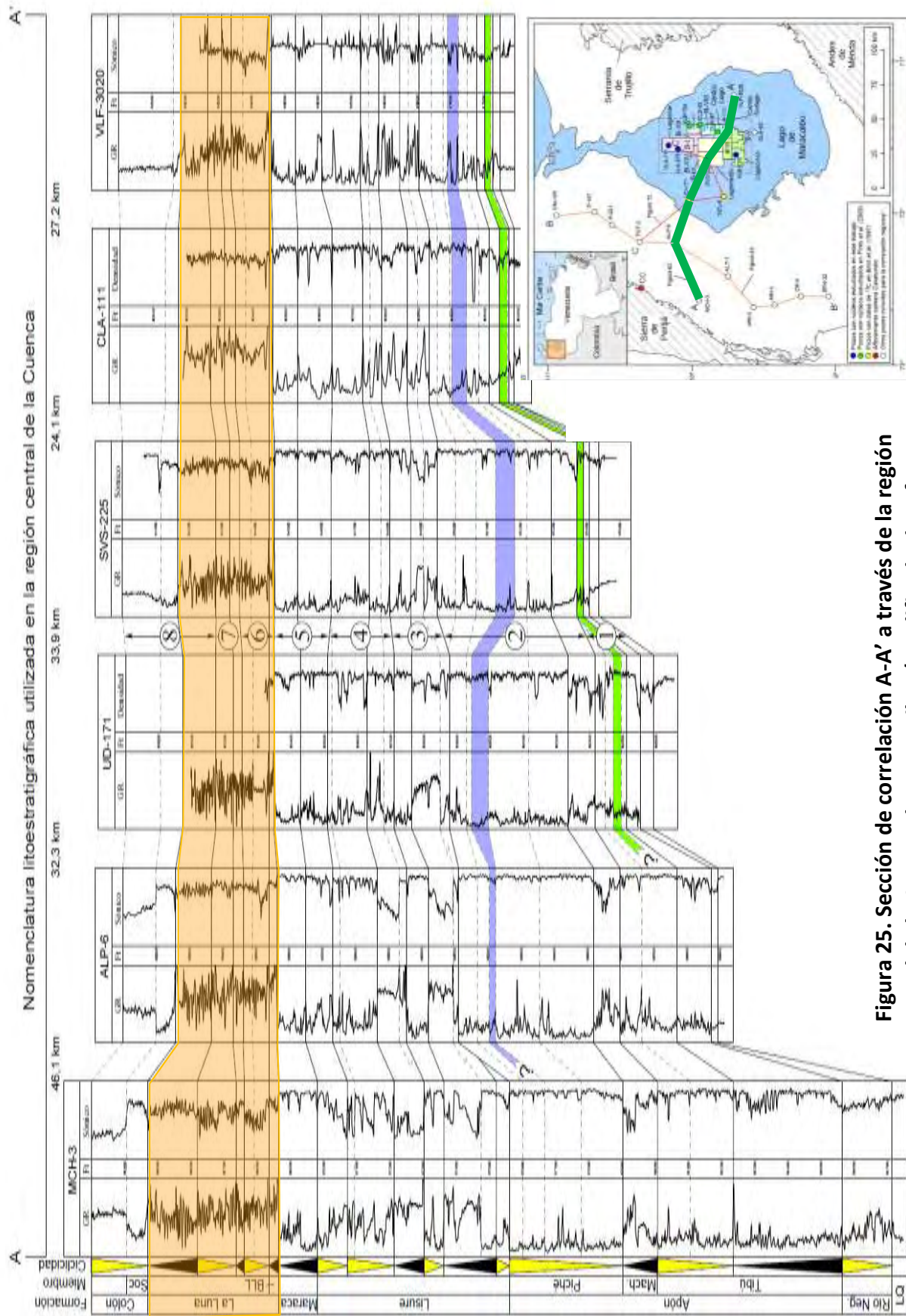


Figura 25. Sección de correlación A-A' a través de la región

4.2 Uso de Diagramas Ternarios para Reconocer Clases Geoquímicas de Crudos y Posibles Procesos de Alteración

Los resultados obtenidos en los análisis de la composición de los crudos en base a su solubilidad (SARA, Tabla 5) y el diagrama ternario derivado de ellos, son mostrados en la Figura 27. Se observa que la agrupación de datos correspondiente a todos los crudos de los pozos estudiados, entran en su gran mayoría en la clasificación de crudos normales, según lo referencia Tissot y Welte. (1984).

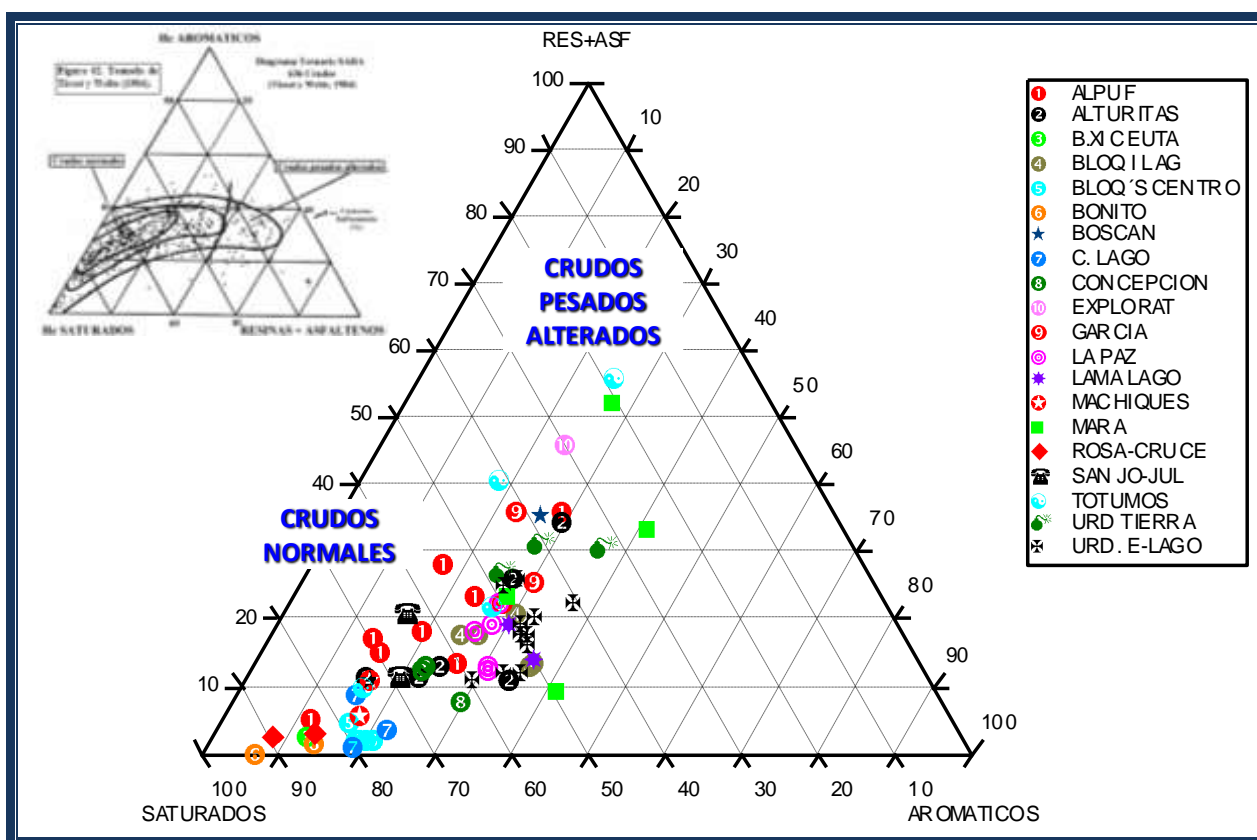


Figura 27. Diagrama ternario de composición de las fracciones SARA en los crudos estudiados.

En un análisis más detallado, realizado en dos campos (Bloque I y VIII), se logró estudiar el contenido de parafinas, naftenos y aromáticos (PNA) indicados en el diagrama ternario mostrado en la Figura 28. Esta gráfica permitió diferenciar los crudos procedentes de la U.E. Lagomar de aquellos producidos en los Bloques VIII y Centro Lago; siendo los primeros clasificados como parafínicos-nafténicos y se caracterizan por no mostrar dispersión apreciable

en su composición; mientras que, los segundos son ubicados en el campo de los crudos parafínicos y su distribución es más dispersa.

Es importante señalar que con este diagrama ternario, se puede vislumbrar desde ya que los crudos de la U.E. Lagomar son derivados de una facies casi totalmente marina de la Formación la Luna, mientras que los del Bloque VIII y Centro Lago, han sido generados de una sección volumétrica de la Formación la Luna que posee una cierta influencia continental (Elrich et al., 1999). Este aspecto será explicado en la siguiente sección.

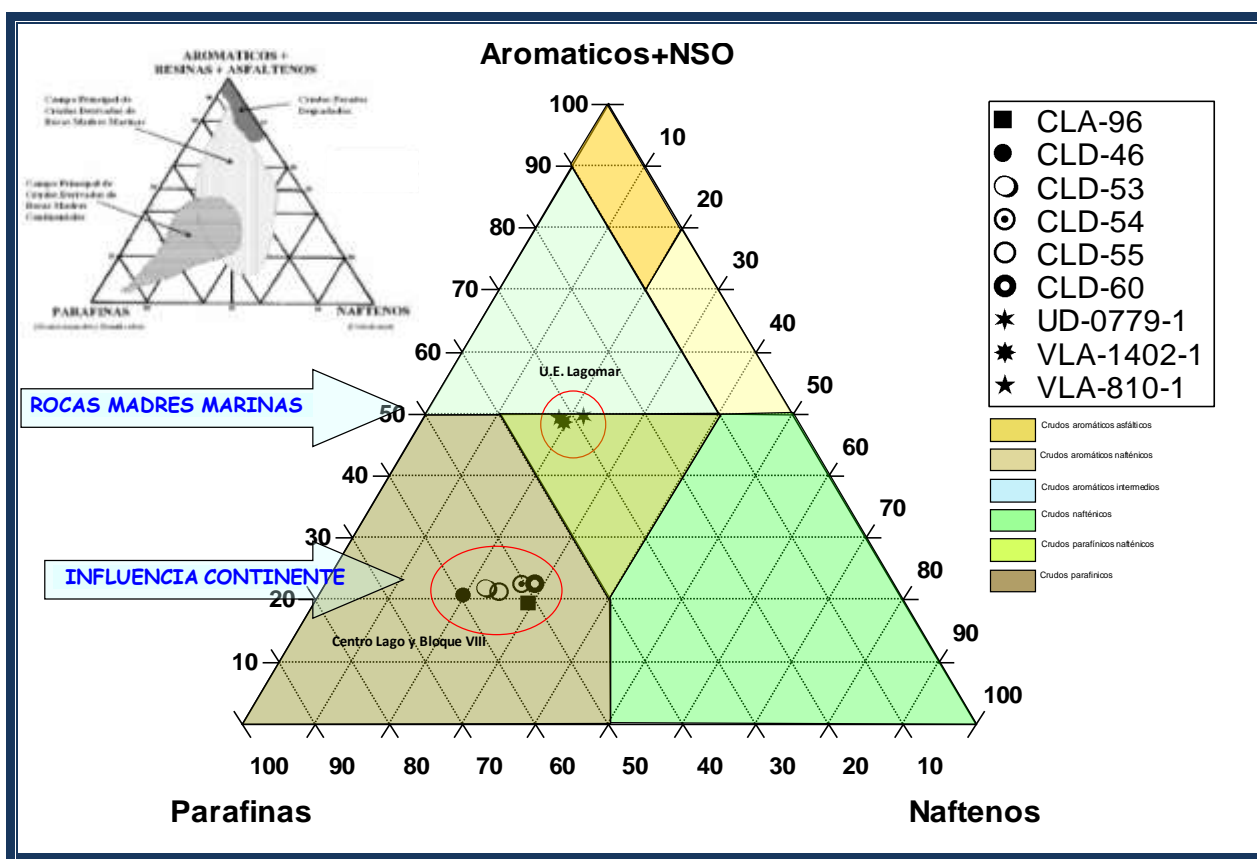


Figura 28. Diagrama ternario de las concentraciones de parafinas, naftenos y aromáticos (PNA) en los crudos estudiados de la U.E. Lagomar, Bloques VIII y Centro Lago (Modificado de PDVSA-Intevep, 2009).

4.3 Nivel de Óxido-Reducción del Paleoambiente Depositacional y Litología de la Roca Madre (Fm. La Luna)

El estudio de paleoambientes y paleogeografía presentado por Erlich et al. (1999), determinó que la Formación La Luna fue depositada en un medio sedimentario

correspondiente a la plataforma y el talud continental. Este trabajo también permitió establecer los distintos cambios de facies observados sobre las rocas madres de la Formación la Luna a lo largo de la cuenca, variando desde medios ubicados en la parte sureste de la cuenca, con una cierta influencia continental, siendo a su vez más siliciclásticos, mientras que al Norte tienden a ser más marinos, y por ende más calcáreos.

La Figura 29 permite reconocer que, en tiempos del Cenomaniense, se depositaron sedimentos ricos en carbono orgánico en La Formación La Luna, a lo largo de toda la Cuenca del Lago de Maracaibo, y se observan dos facies principales en función de la cantidad de lutitas (más o menos del 50% de lutitas). En la parte este y sureste de la cuenca, la Formación La Luna contiene por lo general más del 50% de lutita, mientras que en el resto de la cuenca, la Formación La Luna posee generalmente más del 50% de roca caliza (Erlich et al., 1999).

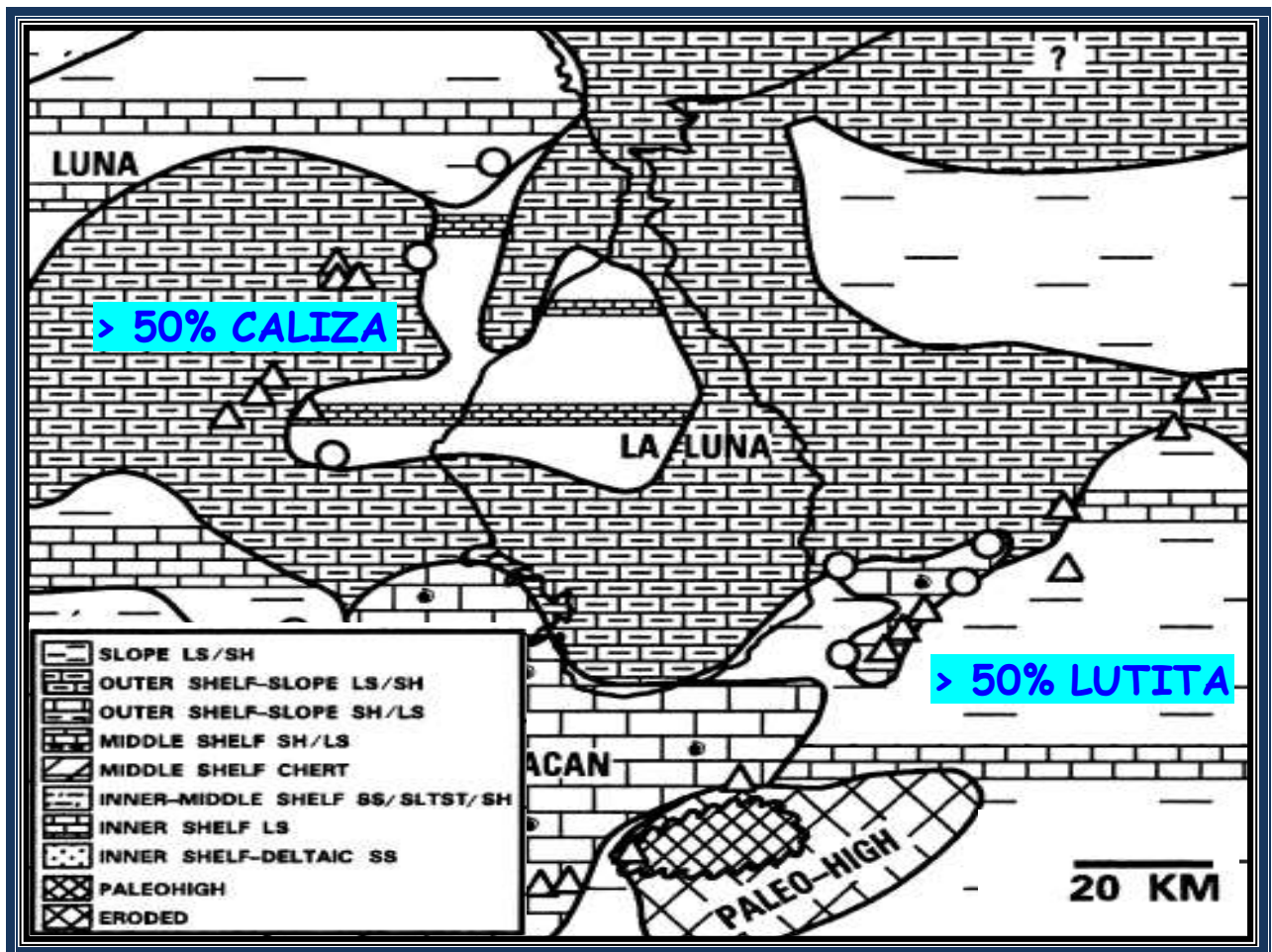


Figura 29. Mapa de la Paleogeografía del Cenomaniense. LS = Caliza; SS = Arenisca; SLTST=Limolita; SH = Lutita; PHOS=Fosfático; SIL = Silicio; GLAUC =Glauconita. Modificado: Erlich et al., 1999.

Esta Figura 29, no debe confundirse con la situación actual de la cuenca, en la cual una buena parte del área ocupada durante el Cenomaniense por la facies más lutítica de La Luna, está cubierta hoy en día por la Cordillera de Los Andes. Debe recordarse que, según Parnaud et al., 1994, existieron tres momentos importantes de generación y expulsión de petróleo, durante la evolución geodinámica de la Formación La Luna; un primer periodo durante el Eoceno temprano y medio, caracterizado por basculamiento de la cuenca con hundimiento hacia el noreste y rápida sedimentación en esa área de talud continental. Los crudos provenientes de esta parte de la Formación La Luna, mostrarán evidencias de haber sido generados por rocas madres calcáreas.

El segundo periodo ocurrió durante el Eoceno tardío – Mioceno temprano, caracterizado por el emplazamiento de las napas de Lara al noreste y la sedimentación del Oligoceno en las regiones suroeste y sur de la cuenca; y el periodo final, entre el Mioceno temprano – Holoceno, tipificado por el evento tectónico que trajo como consecuencia el levantamiento de Los Andes y la creación de la antifosa andina en su flanco norte. Es muy probable que los crudos marinos presentes en la Cuenca del lago de Maracaibo, que demuestren evidencias geoquímicas de haber sido generados de una facies más lutítica de la Formación La Luna, hayan sido generados durante el Mioceno, a partir de esas rocas madres lutíticas depositadas en la sección sureste de la cuenca, en tiempos del Cenomaniense.

4.4 Relaciones utilizadas para definir posibles ambientes de depositación de la Roca Madre

El petróleo está constituido principalmente por hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos. Entre estos últimos compuestos se encuentran algunos complejos metal-orgánicos, con metales en concentraciones traza (Lewan et al., 1982; Dill et al., 1988; Telnaes et al., 1991; Alberdi-Genolet y Lafargue 1993; Mongenot et al., 1996; Filby 1994). Los metales trazas se encuentran en el petróleo en dos formas: a) como porfirinas organometálicas derivadas del material orgánico original; b) como complejos no porfirínicos encontrados en las resinas y asfaltenos del crudo (Fausnaugh, 2002 en Azuaje, 2006).

1..2 4.4.1. Relación Vanadio sobre Níquel (V/Ni)

Uno de los parámetros geoquímicos más empleados en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre, es la relación vanadio/níquel (Al Shahrstani et al., 1972; Tissot y Welte, 1984; Lewan, 1984; Escobar 1987; Hunt ,1996; Filby 1994; López et al., 1998; Alberdi-Genolet, 1999). Este cociente, queda fijado en el kerógeno al finalizar la diagénesis de la materia orgánica, y se mantiene a lo largo de todo el proceso de generación del petróleo. La razón fundamental radica en el hecho de que los procesos de alteración que puede sufrir el petróleo desde que abandona la roca madre, incluyendo su migración hasta la acumulación en las trampas, pueden afectar las concentraciones absolutas de vanadio y níquel. No obstante, independientemente de la naturaleza del proceso que afecte la composición del crudo, los complejos orgánicos que contienen estos metales, serán afectados de la misma forma y extensión, razón por la cual la relación V/Ni no debería cambiar, para crudos generados de una misma unidad generadora.

El níquel y el vanadio pueden estar formando complejos tetrapirrólicos en forma de níquel porfirinas y vanadil porfirinas (Didyk, 1978) y en otros tipos de compuestos organometálicos, así como en forma de partículas coloidales minerales. La presencia de estos dos elementos en los crudos, tiene la particularidad de ser muy característico del ambiente en el cual se depositó la roca madre. Teniendo en cuenta que el elemento vanadio, solo se encuentra presente en la sangre de ciertos organismos de origen marino tipo ascidias, debería observarse, en ausencia de algún otro proceso de alteración, que su concentración prevalezca sobre la de níquel, gracias a que el paleoambiente depositacional de las rocas fuentes de estos fluidos orgánicos sea marino, con muy poca influencia del continente.

Por su parte, el elemento níquel pertenece al grupo de los elementos calcófilos (afines con azufre) y en los medios sedimentarios, se encuentra generalmente asociado al hierro, movilizándose en suspensión, en forma de hierro coloidal o asociado a sustancias húmicas. En consecuencia, la presencia de una mayor concentración de níquel en el crudo, vista a través de la disminución relativa de la relación V/Ni respecto a otros valores en crudos de la misma cuenca, indica cierta influencia de ambientes terrestres, de carácter más oxidante (Tissot y Welte, 1984; Talukdar et al., 1985; Escobar, 1987; Hunt, 1996), en el medio sedimentario de plataforma continental y talud sobre el cual se depositaron sus rocas madres de la Formación La Luna (Elrich et al., 1999).

En la Figura 30 (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), se evidencia una amplia dispersión de tendencias, que no deja muy claro, hacia donde estaría una influencia continental y hacia donde una influencia más marina. Por una parte, debe recordarse que la Formación La Luna subaflora a lo largo de toda la Cuenca del Lago de Maracaibo, y en la sección 4.3 se demostró que han ocurrido cambios de facies a lo largo de esta unidad. En tal sentido, no debe de extrañarse que las relaciones V/Ni no sean uniformes a lo largo de esta cuenca. Por otro lado, en aquellos crudos muy livianos, con concentraciones relativamente bajas de estos elementos, el factor analítico juega un papel muy importante, ya que una variación de uno o dos por ciento en la concentración de alguno de estos metales, por algún error cometido durante su determinación analítica, tiene una influencia muy importante en el valor de la relación V/Ni.

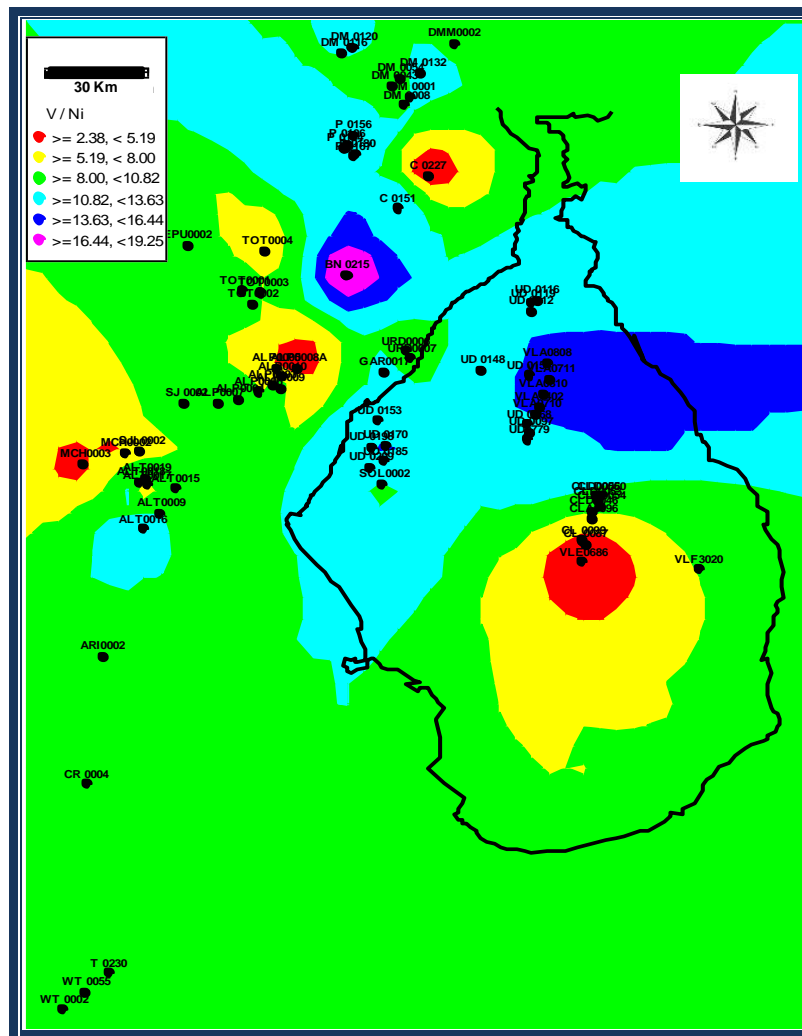


Figura 30. Relación Vanadio / Níquel, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

No obstante, el análisis estadístico básico de los 33 crudos con valores reportados de la relación V/Ni, visto en un histograma de frecuencias (Figura 31), Datos en Tabla A1.9, sección

apéndice), permite reconocer una sola población de muestras (histograma unimodal), con valores de media y mediana iguales a 12, desviación estándar de 2,88 y coeficiente de variación de 24%. Tomando en consideración que la relación V/Ni ha sido empleada tradicionalmente en la geoquímica del petróleo como un parámetro de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre, estos resultados permiten concluir que, a pesar que se evidencian diferencias en las características del ambiente depositacional de las rocas madres de estos crudos a lo largo de la cuenca, se concluye que la unidad generadora de los crudos es muy probablemente una sola, la Formación La Luna del Cretáceo en esta cuenca, como ya ha sido reconocido previamente por numerosos estudios citados a lo largo de este trabajo.

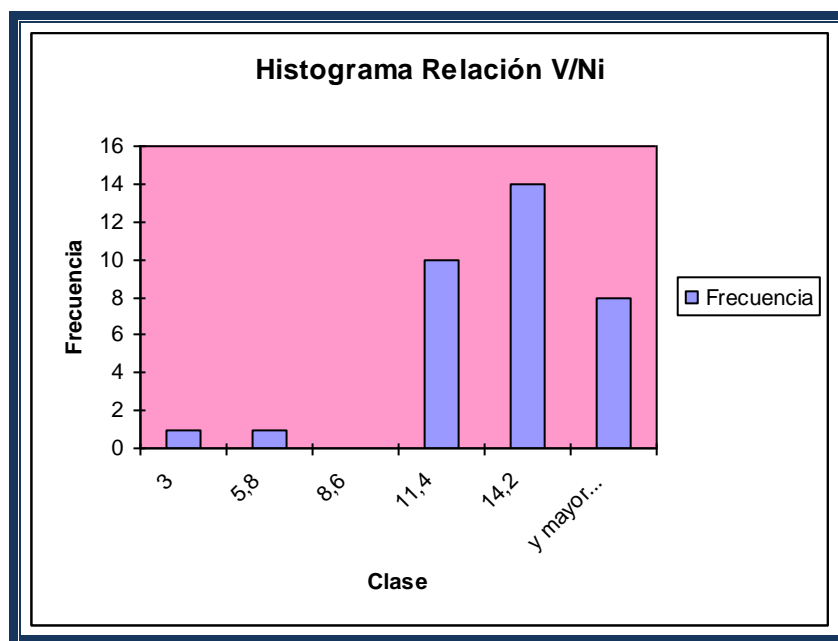


Figura 31. Histograma de frecuencias para la Relación Vanadio / Níquel, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

En la siguiente Figura 32 (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), que relaciona $V/(V+Ni)$ se aprecia una mejor tendencia dado que este cociente variará entre 0 y 1. Valores más cercanos a la unidad deberían corresponder a rocas madres más marinas y por ende más calcáreas hacia la zona Noroeste de la Cuenca y cocientes menores a uno deberían representar crudos generados de rocas fuentes con una mayor influencia continental, originados en la región sureste de la Cuenca, esta tendencia se repetirá con otros parámetros que se discutirán más adelante.

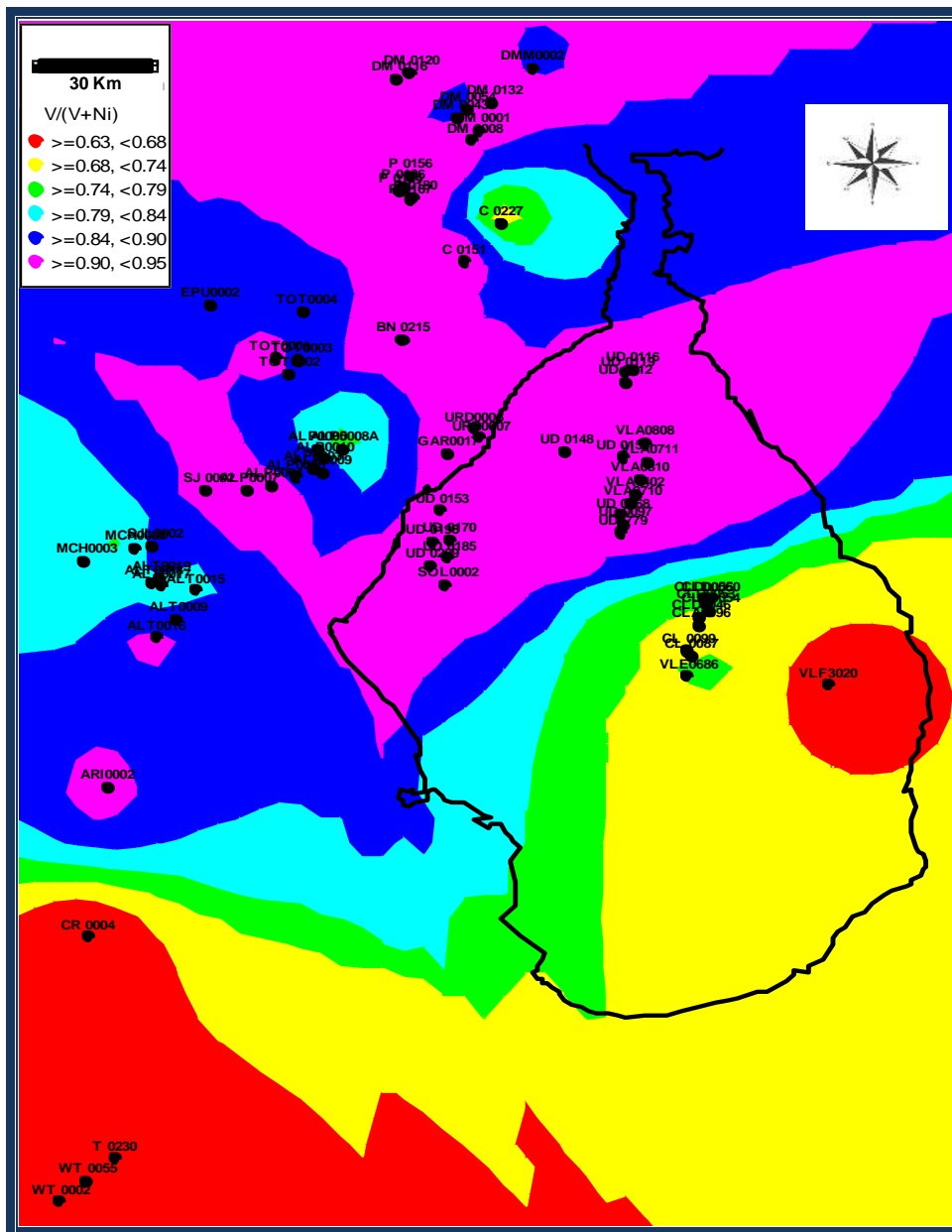


Figura 32. Relación Vanadio / (Vanadio mas Níquel), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Las variaciones absolutas en cuanto a la concentración de estos elementos como consecuencia del proceso de migración secundaria, se relacionan con el proceso de cromatografía natural, o retención selectiva de compuestos polares (resinas y asfaltenos) por interacción con la superficie de los minerales de arcilla (Chakhmakhchev et al., 1983; Vanderbroucke et al., 1983; Bonilla y Engel 1986; Zhao-An 1987; Bonilla y Engel 1988). El níquel, al igual que el vanadio, han sido utilizado ampliamente en la determinación de posibles

rutas de migración secundaria debido a que las concentraciones absolutas de estos metales traza varían a lo largo del eje de migración, fenómeno que puede estar asociado al proceso de cromatografía natural (Al Shahristani et al. 1972; Tissot y Welte 1984; Lewan 1984; Escobar 1987; Filby 1994; Hunt 1996; López et al., 1998; Alberdi-Genolet 1999). El tópico de migración secundaria del petróleo, se escapa de los alcances del presente estudio, debido a la muy pobre densidad de muestreo, ya que en este, se analizaron crudos recolectados a lo largo de casi toda la cuenca.

1..3 4.4.2. Relación Pristano sobre Fitano (Pr/Fi)

Los isoprenoides pristano y fitano (Figura 33) han sido utilizados en numeroso estudios de correlación de crudos y extractos de roca madre, la relación pristano/fitano ha sido empleada como indicador del ambiente depositacional (Brooks et al., 1969).

En la Figura 33 (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), se puede apreciar que la mayor parte de la cuenca del lago de Maracaibo dominan los ambientes marino reductores, sin embargo hacia el Sur y Este de la Cuenca se puede reconocer una cierta influencia de material sedimentario proveniente del continente.

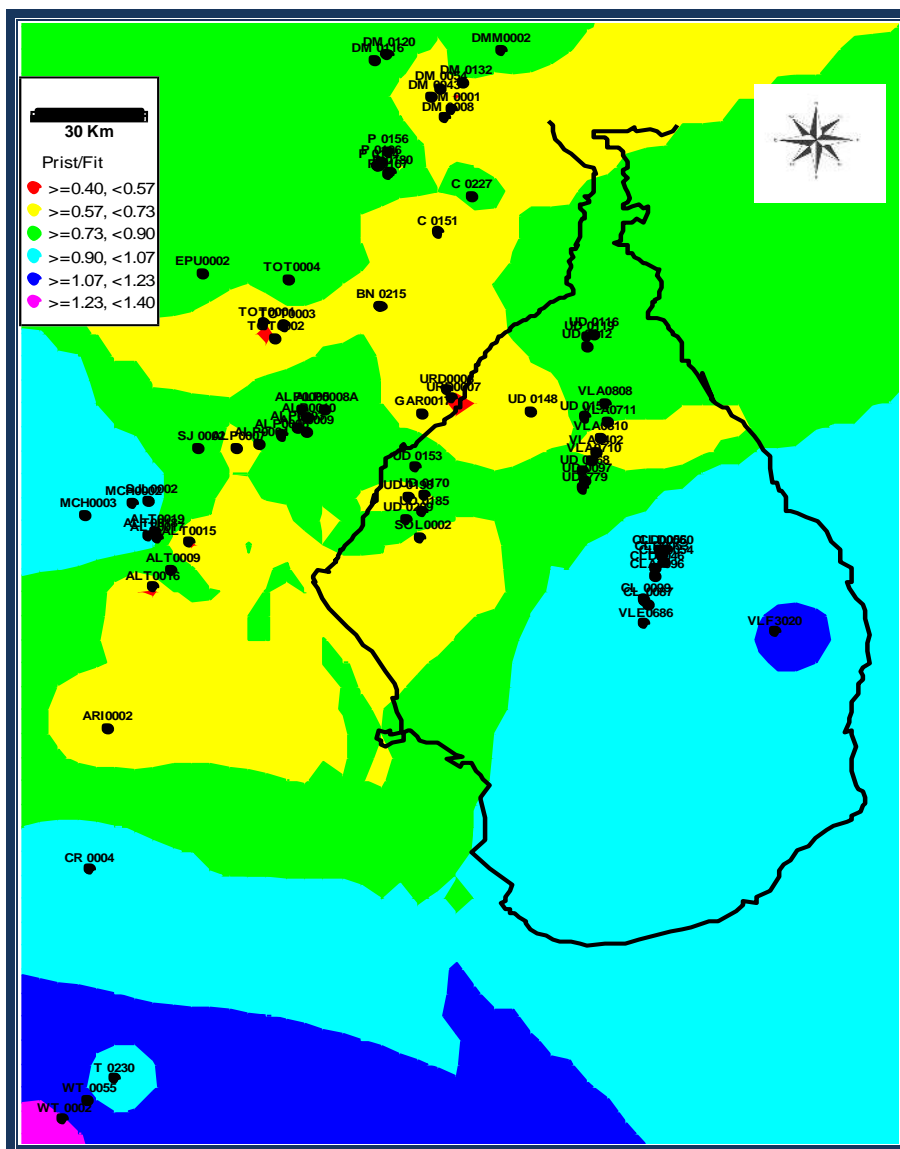


Figura 33. Relación entre Pristano y Fitano (Pr/Fi), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

1..4 4.4.3. Análisis de compuestos aromáticos con azufre, metildibenzotiofenos (MDBT).

Los hidrocarburos aromáticos más estudiados por cromatografía de gases pertenecen a las series de los naftalenos (Radke et al., 1986) y fenantrenos mono y disustituídos (Radke et al., 1982). En esta fracción, también se han estudiado profusamente los compuestos orgánicos azufrados benzo- más dibenzotiofenos (Hudges, 1985). Se ha demostrado que en la zona correspondiente a la ventana del petróleo, las relaciones entre diversos homólogos de estas familias de compuestos aromáticos, cambian en una forma regular con el incremento en la madurez térmica de la materia orgánica.

El análisis de compuestos aromáticos de la familia de los metildibenzotiofenos, (4-MDBT, 2-MDBT+3-MDBT y 1-MDBT de la Figura 34, Datos en Tabla A1.11, sección apéndice), medidos en el ión m/z 198, permite diferenciar los crudos procedentes de la U.E. Lagomar con respecto a los de Bloque VIII y Centro Lago. Entre estas dos áreas hay gran distancia, además de grandes fallas estructurales que claramente separan a los crudos en distintas familias.

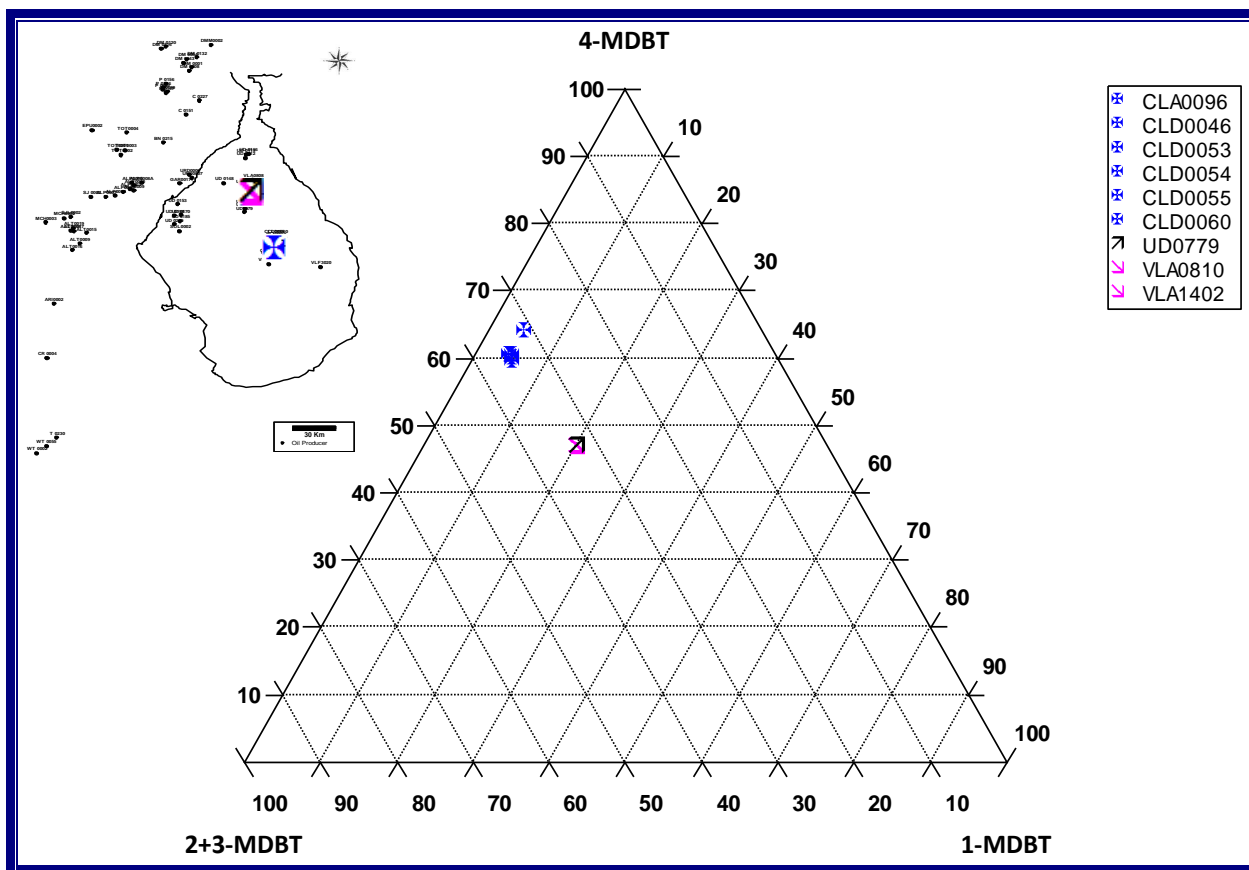


Figura 34. Diagrama ternario de la familia de los isómeros del metildibenzotiofeno, para los crudos de U.E. Lagomar, Bloques VIII y Centro Lago.

La principal aplicación de la distribución de los compuestos MDBT en geoquímica del petróleo, tiene que ver con el reconocimiento de las características litológicas de la roca fuente de los crudos, a partir de su distribución en los fragmentogramas de masas.

A continuación, se presentan dos fragmentogramas, el primero representativo de crudos cretáceos del centro del lago (Bloque I, pozo VLA-0810, Figura 35) y el segundo, de crudos de la costa oeste del lago de Maracaibo (campo Alturitas, pozo ALT-0053, Figura 36). Hughes (1985) propuso que si el fragmentograma (relación m/z 198) para los compuestos MDBT presentaba una forma de "V" (tipo $4 > 2,3 < 1$ MDBT, como el de la Figura 36) sería

característico para crudos de roca madre marina, roca calcárea. En contraposición, si es de tipo 4>2,3>1 MDBT ó “Escalonada” (Figura 35), será característico para rocas madres siliciclásticas (lutíticas).

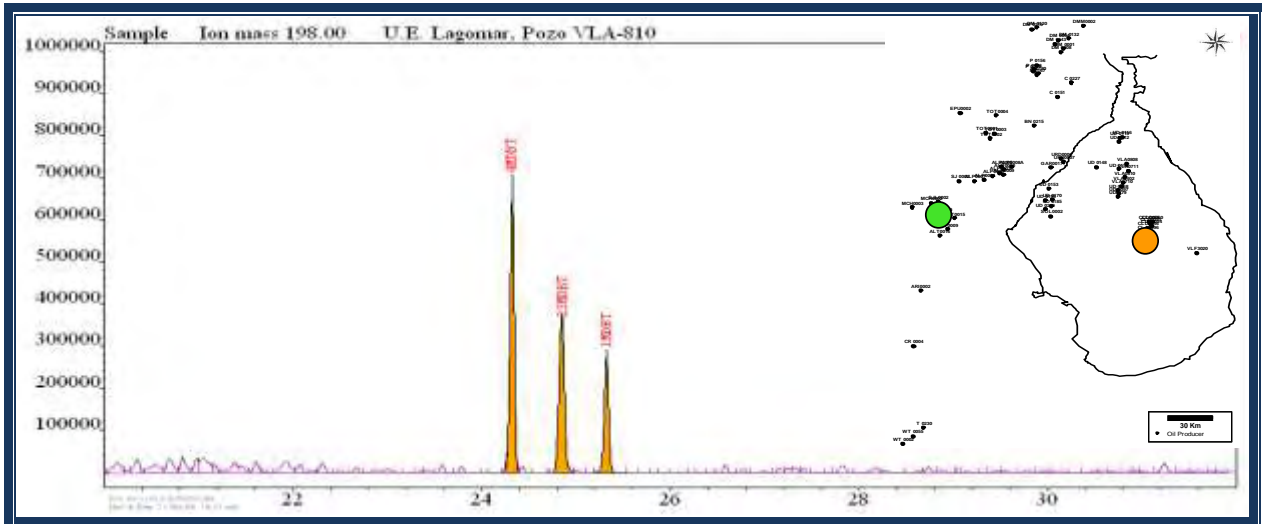


Figura 35. Fragmentograma representativo de ion m/z 198 del centro del Lago de Maracaibo correspondientes a los Bloques I y VIII. El mapa índice, señala la presencia del Lago de Maracaibo, muestra la ubicación en la cuenca de los campos Bloque VIII (punto naranja, a la derecha) y del campo Alturitas (punto verde, en la izquierda).

Por tanto, de los datos mostrados hasta este momento, se deriva una conclusión muy importante y es que los crudos del norte y oeste de la cuenca, tienen un origen de rocas madres de la Formación La Luna depositadas en un ambiente marino, mientras los del centro y sur de la cuenca corresponden a una facies de La Luna con cierta influencia continental.

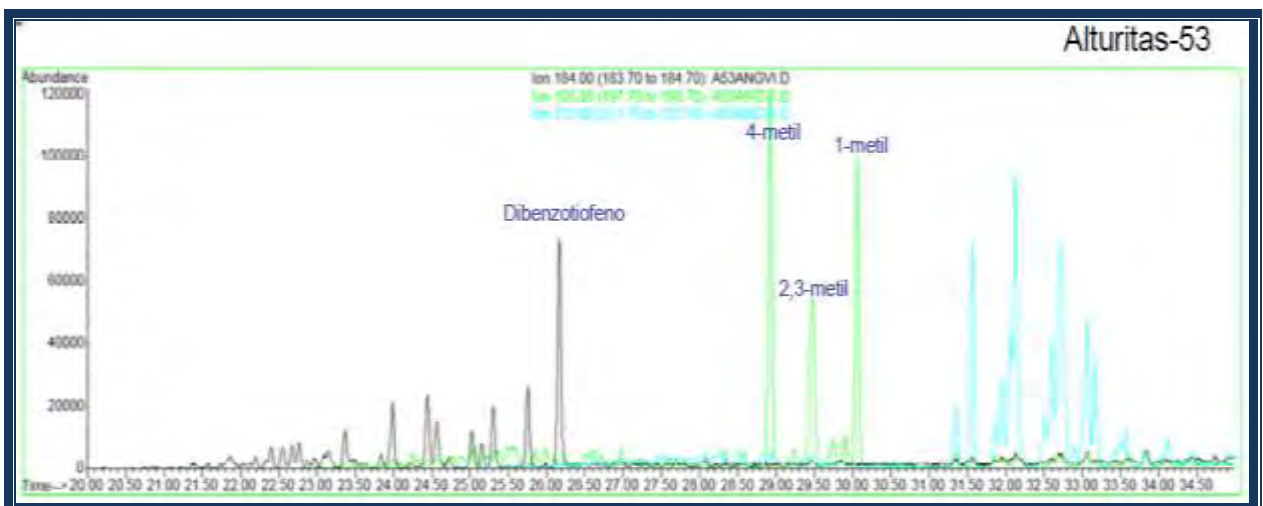


Figura 36. Fragmentograma representativo de ion m/z 198 correspondientes al campo Alturitas, costa Oeste del Lago de Maracaibo. Fuente: Escobar et al., 2007.

Como una manera de combinar las informaciones presentadas en las secciones 4.4.2 y 4.4.3, se incluye a continuación una gráfica que muestra las relaciones entre los cocientes Dibenzotiofeno/Fenantreno vs. Pristano/Fitano (Figura 37, Hughes et al., 1995). Los resultados mostrados corresponden a crudos cretáceos provenientes de pozos perforados en las áreas de Bloque I y VIII. Se observa que los crudos de la U.E. Lagomar se ubican dentro de la zona 1B, con relaciones DBT/F (1-3) y Pr/Fi <1 los cuales son asociados a rocas madres cuyas secuencias presentan litología carbonática y mixta (carbonáticas-siliciclásticas), depositadas en ambientes marinos ricos en sulfatos como se describe en la Tabla 6, (Datos en Tablas A1.9 y A1.11, sección apéndice). Los crudos de los Bloques Centro Lago y Bloque VIII se ubican en el límite entre las zonas 3 y 2, con DBT/F (0-1) y Pr/Fi cercano a uno (1), concluyéndose de nuevo que son crudos marinos, pero con una cierta influencia de medios continentales pobres en sulfatos (Hughes et al., 1995).

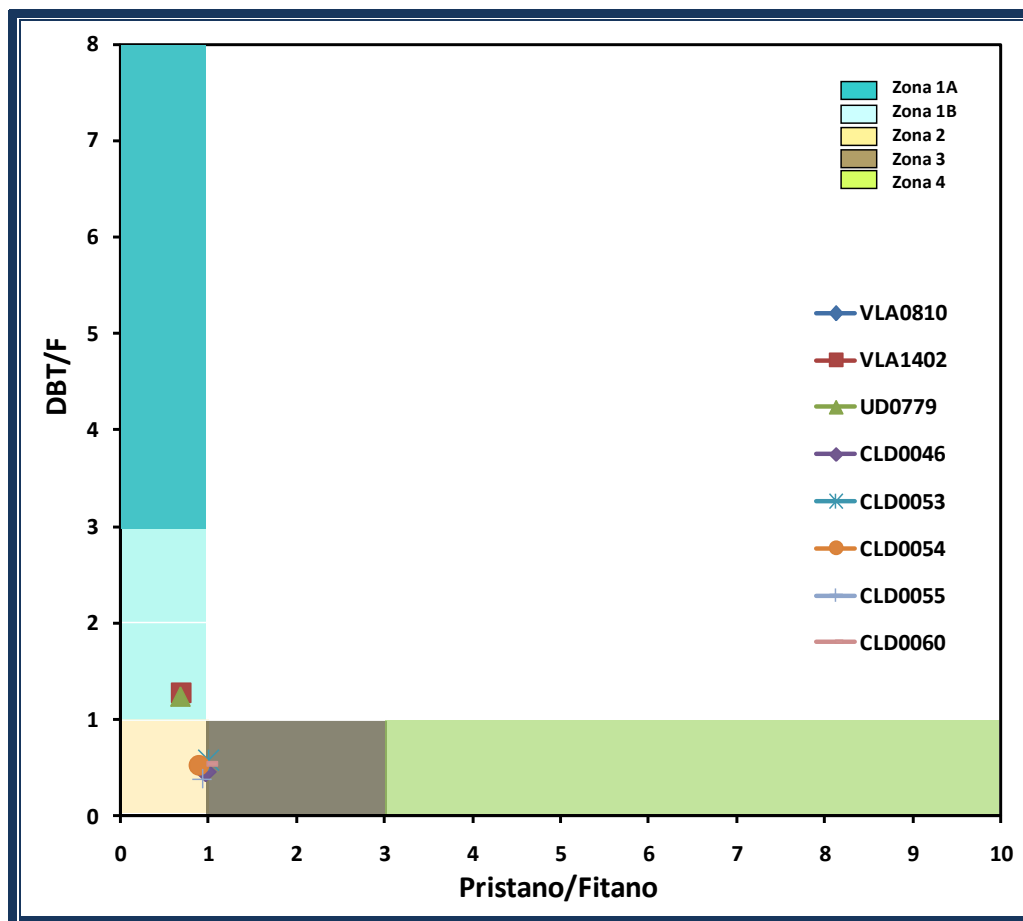


Figura 37. Relación dibenzotiofeno (DBT)/fenantreno (F) Vs. relación pristano/fitano.

Tabla 6. Zonas definidas por las relaciones de dibentiofeno/fenantreno y pristano/fitano para ambientes sedimentarios y litología de la roca madre. (Hughes et al., 1995).

Zona	DBT/F (dibenzotiofeno/ fenantreno)	Pr/Fi (pristano/fitano)	Ambiente sedimentario	Litología
1A	>3	<1	marino	carbonatos
1B	1-3	<1	marino y lacustrino (rico en sulfatos)	carbonatos y mixta
2	<1	<1	lacustrino (pobre en sulfatos)	variable
3	<1	1-3	marino y lacustrino	lutitas
4	<1	>3	fluvial-deltaico	lutitas carbonosas y carbones

4.5 Madurez Térmica de la Roca Madre (Fm. La Luna)

La madurez térmica al día de hoy, de las rocas madres de la Formación la Luna en la Cuenca del Lago de Maracaibo, expresada en términos de la escala TTI (Índice Tiempo-Temperatura de Lopatin) puede ser vista en la Figura 38. Talukdar et al. (1986), indican que la Formación La Luna ha generado y expulsado petróleo a niveles de madurez térmica más bajos que otras rocas madres; el comienzo, máximo y final de la ventana del petróleo, han sido determinados a valores de TTI 15 (Tmax Pirólisis Rock-Eval = 429°C), TTI 35 (Tmax = 435°C) y TTI 160 (Tmax = 450°C), respectivamente. La madurez térmica actual de las rocas de la Formación La Luna en la Cuenca, varía de inmadura a sobremadura.

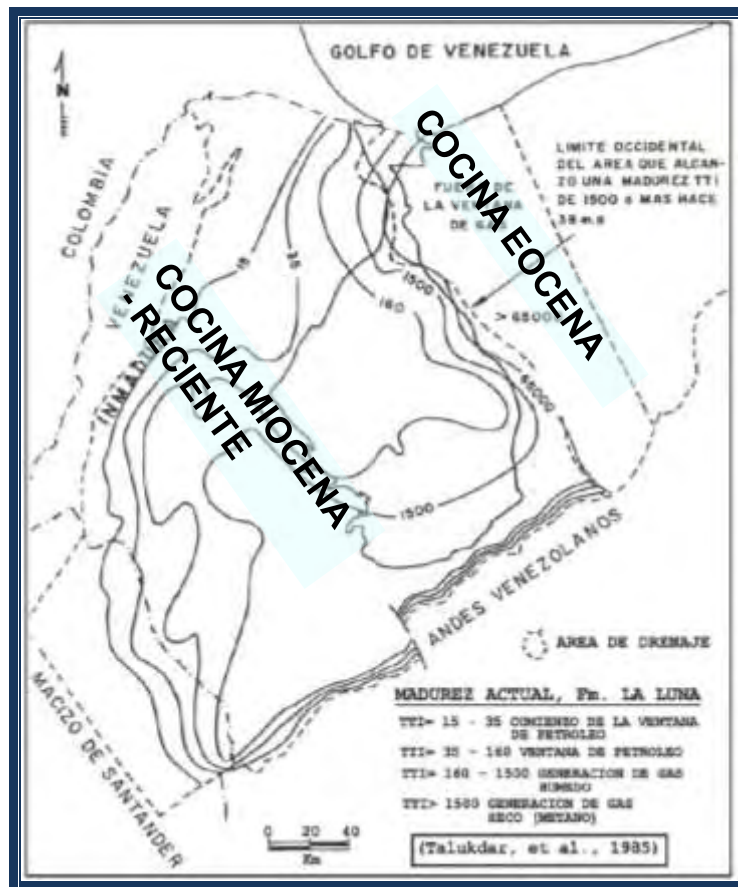


Figura 38. Madurez actual, de la Formación La Luna (Modificado de Talukdar, et al., 1985).

Ya se ha mencionado en páginas precedentes, que Parnaud et al., 1994 proponen tres períodos principales de generación y migración del petróleo en la cuenca, resumidos en la Figura 38, con la denominación de “cocinas”; los dos principales, comprenden una primera cocina, de edad Eoceno, abarcando la sección de la Formación la Luna que subaflora en la parte noreste de la cuenca, y una segunda cocina, de edad Mioceno-Holoceno, la cual corresponde al resto de la cuenca.

1.5 4.5.1. Relación entre Pr/n-C₁₇ y F/n-C₁₈

Las relaciones Pr/Fi en combinación con Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈ han sido usadas en numerosos estudios para obtener información del ambiente depositacional y como parámetros de correlación en estudios de crudos y rocas madres (Rashid, 1979; Volgler, 1981; Alexander, 1981; Gubert, 1975 en Philp, 1985). Las relaciones Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈ disminuyen con el incremento en la madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de

n-parafinas a partir del kerógeno, como resultado del incremento en su maduración con la temperatura. Estas relaciones aumentan con el progresivo incremento en la biodegradación (sirven como indicadores de biodegradación incipiente), debido a la pérdida de n-alcenos por acción de las bacterias. Hunt, (1996) presentó un gráfico de pristano/n-C₁₇ vs. fitano/n-C₁₈ (Figura 39), (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), el cual permite clasificar crudos y extractos de rocas de acuerdo a su origen (tipo de kerógeno), incluyendo el nivel de oxido-reducción de su paleoambiente depositacional.

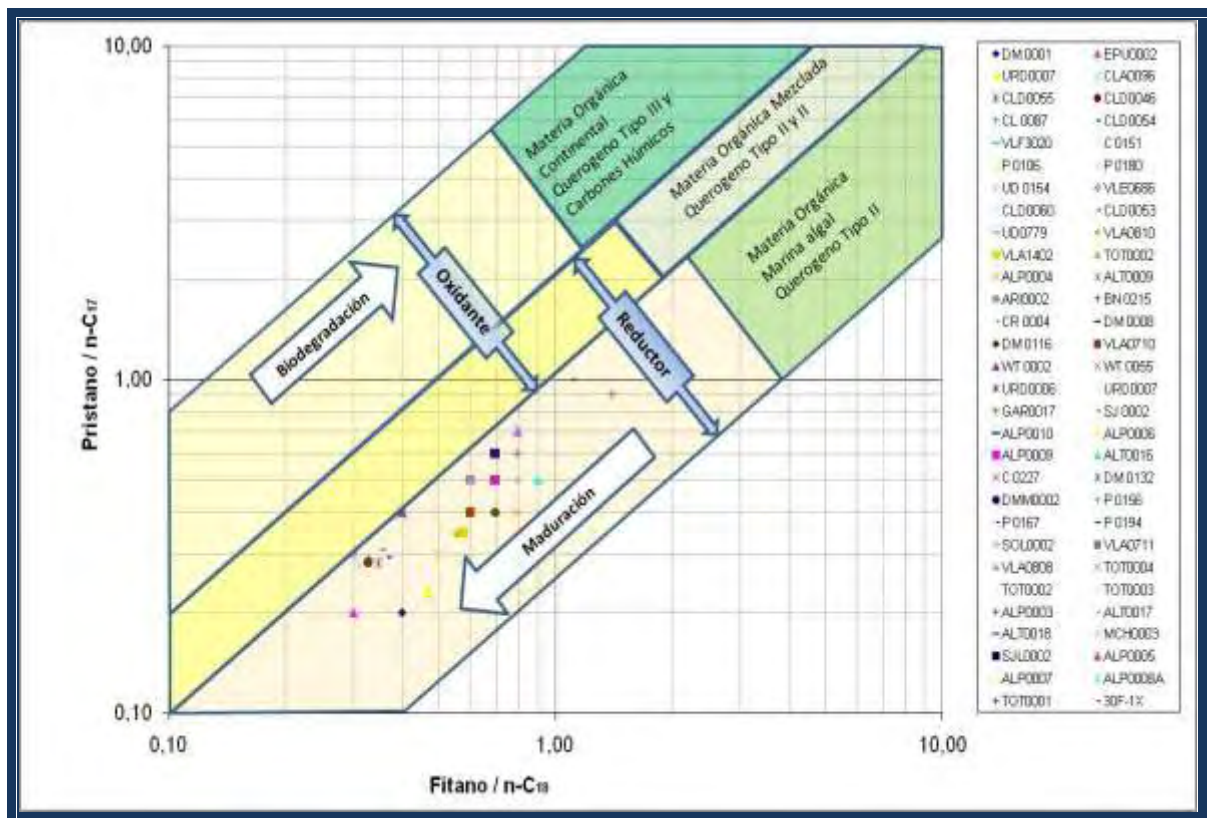


Figura 39. Diagrama Pristano/n-C₁₇ Vs. Fitano/n-C₁₈ (Hunt., 1996).

Los crudos analizados bajo estos parámetros caen en la región de crudos marinos (Hunt., 1996), derivados de rocas madres depositadas en paleoambientes reductores, arrojando un grado de maduración amplio como se ven agrupados en la parte inferior del gráfico de la Figura 39. Como se trata de yacimientos profundos, se considera que es muy poco probable que los crudos hayan sufrido biodegradación, debido a que las temperaturas a estos niveles generalmente exceden los 80°C, límite superior de vida para las bacterias que comúnmente biodegradan el petróleo (Hunt, 1996).

En la siguiente Figura 40 (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), se aprecia un incremento de la madurez térmica en sentido Noroeste a Sureste, esto principalmente da una idea del grado de maduración a lo largo de toda la cuenca, que incluso puede estar relacionado con mayores profundidades (temperaturas mayores) y tiempos de cocción bajo esas condiciones de la roca en estas áreas. Además, se observan casos puntuales de crudos con mayor madurez dentro de grupos de pozos con un menor grado de madurez térmica, lo cual lleva a recomendar hacer estudios subsecuentes para determinar cual pudiera ser la causa de esas anomalías.

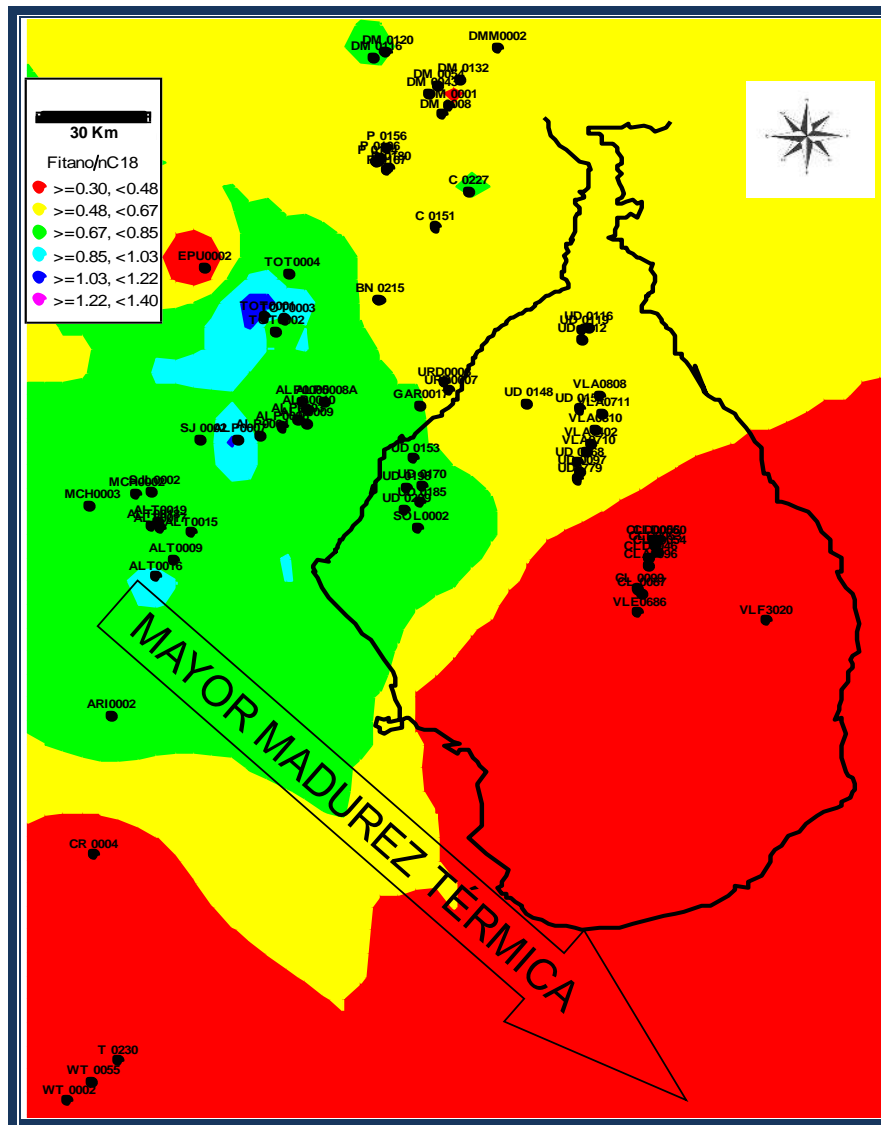


Figura 0. Grafico de Fitano/n- C₁₈, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Similar al análisis anterior, se observa congruencia con las relaciones Pristano/n-C₁₇. La Figura 41 (Datos en Tabla A1.9, sección apéndice), arroja mayor grado de madurez térmica a

medida que se avanza en la dirección Noroeste a Sureste en la Cuenca del Lago de Maracaibo. Es importante mencionar la coincidencia existente entre la dirección de aumento en la madurez térmica, indicada por los dos parámetros anteriores, y la dirección hacia la cual aumenta el porcentaje de roca lutita como componente de las rocas madres de la Formación la Luna, visto en capítulos anteriores. Se sabe que, a medida que aumenta el carácter continental del ambiente depositacional, la relación pristano/fitano es afectada a favor del pristano; es decir, estas relaciones aumentan (Tissot y Welte, 1984). Sin embargo, las relaciones $Pr/n-C_{17}$ y $Fi/n-C_{18}$ no deberían sufrir modificaciones importantes gracias al mencionado incremento en el carácter lutítico de las rocas madres de los crudos. Se concluye que este estudio ha arrojado una coincidencia interesante, es decir ambientes con influencia continental (Sureste de la Cuenca) tienen un mayor grado de madurez térmica y ambientes marinos (Norte, noroeste) tienen un nivel de madurez térmica menor en sus rocas fuentes.

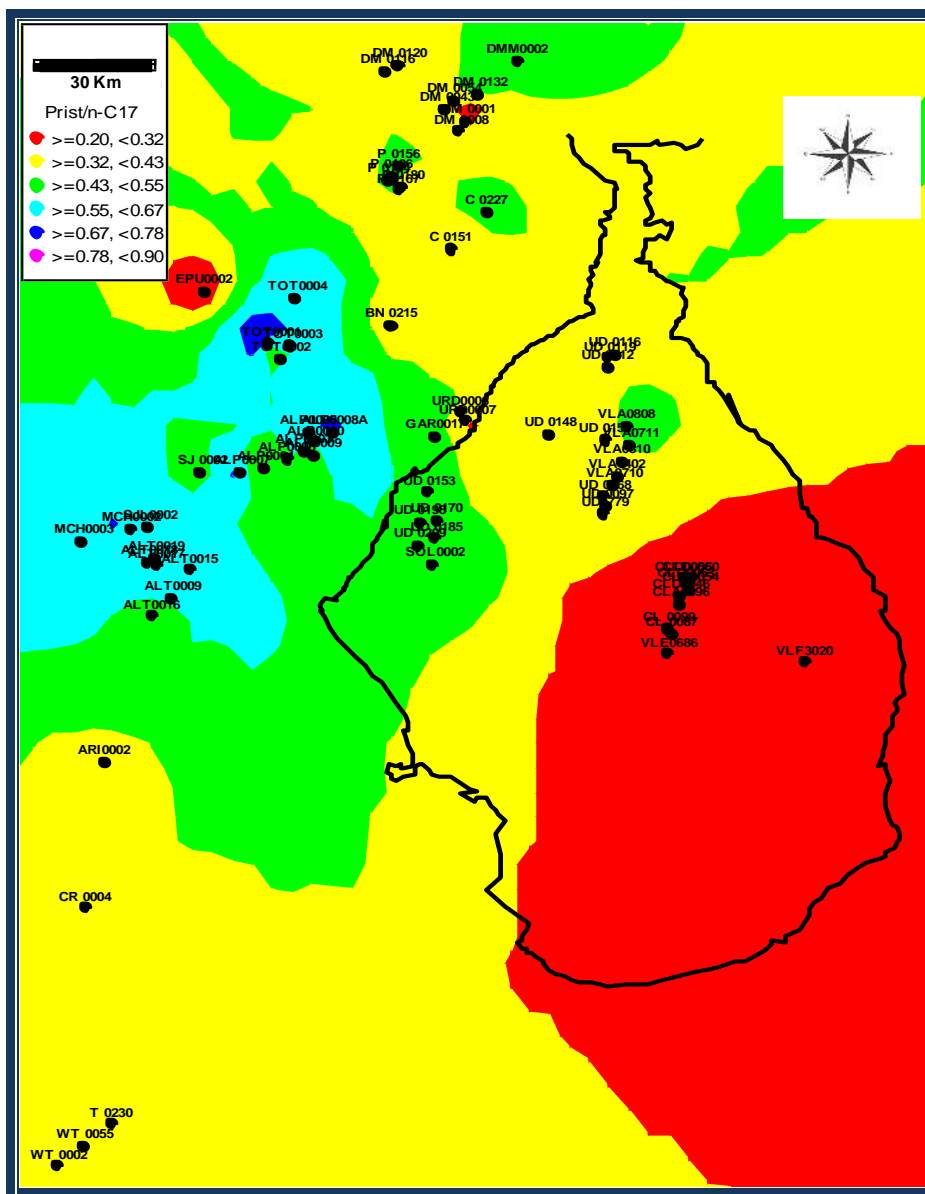


Figura 1. Grafico de Pristano/n- C₁₇, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

1.6 4.5.2. Estéranos

Los estéranos son compuestos derivados de esteroides que están ampliamente distribuidos en plantas y microorganismos, con el esteroide C₂₇ y C₂₈ abundantes en organismos marinos y el esteroide C₂₉ en plantas superiores. Sin embargo, Cassani (1988) menciona que en algunos crudos marinos el predominio del C₂₉ puede atribuirse a la contribución de algas marrones o verdes u otros organismos marinos.

Los estudios de biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados (Figura 42) arrojaron una predominancia de estéranos regulares (Tabla A1.10, sección apéndice), medidos sobre el ión m/z 217, en la cual los estéranos C_{27} predominan sobre los C_{28} y C_{29} . Esto puede ser visualizado en el diagrama ternario mostrado en la Figura 42, el cual se caracteriza por mostrar muy poca dispersión de puntos, a pesar que incluye crudos de pozos perforados a lo largo de casi toda la Cuenca. Esta distribución, con preferencia hacia los estéranos C_{27} , es asociada al origen marino de la materia orgánica (Peters et al., 2005).

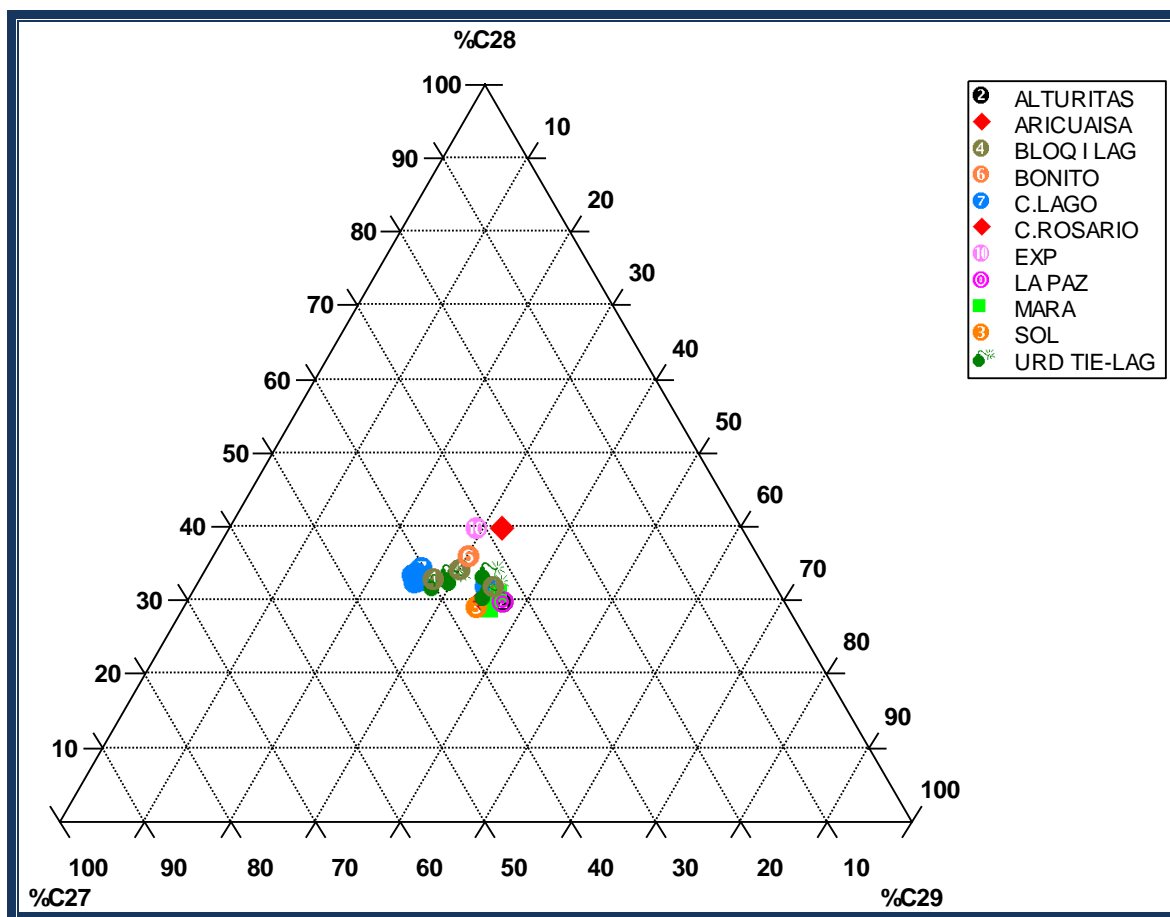


Figura 2. Diagrama ternario de estéranos regulares en la fracción saturada de los crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

A modo de contraste, la Figura 43 muestra fragmentogramas de estéranos regulares (relación m/z 218), entre crudos del oriente y occidente de Venezuela, destacando el dominio de C_{27} en crudos de origen marino y C_{29} en crudos de ambiente continental (Cassani, 1988). Además, se incluye en la Figura 44 un fragmentograma de masas, perteneciente a uno de los

crudos del Bloque I, del Lago de Maracaibo, donde se ve el predominio de los estéranos C_{27} sobre los C_{28} y C_{29} , característica esta de su origen de rocas marinas.

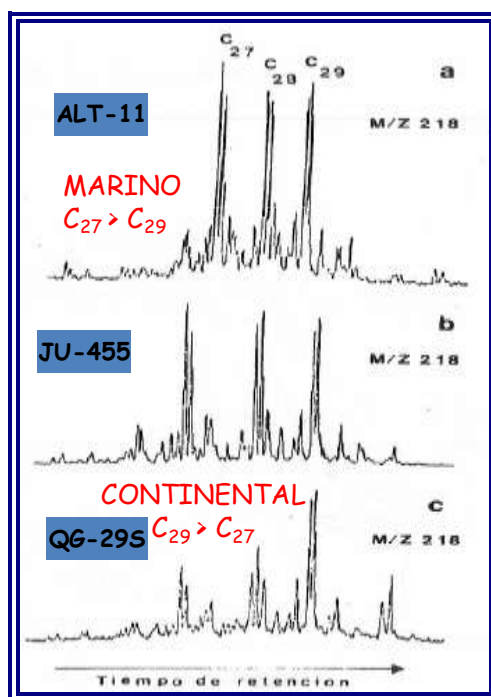


Figura 3. Fragmentograma de masas y la comparación entre (a) Crudos en ambiente Marino (ALT-11) Cuenca del Lago de Maracaibo, (b) Campo Oriental (JU-455) y (c) un Crudo de ambiente Continental al Oriente de Venezuela (QG-29S). (Modificado de Cassani, 1988).

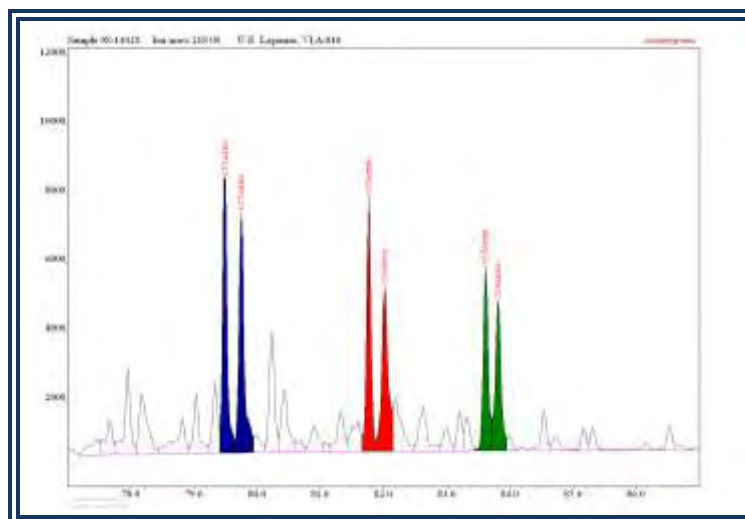


Figura 4. Fragmentograma del ión m/z 218, para la muestra de crudo perteneciente al pozo VLA-0810 de la U.E. Lagomar.

4.6 Análisis de madurez con biomarcadores saturados y compuestos aromáticos en la fracción C₁₅₊

A continuación se presenta la Figura 45, la cual hace referencia a algunos biomarcadores utilizados y su equivalencia al grado de madurez térmica, los cuales han sido estandarizados para la reflectancia media de la vitrinita (%Rm). Se trabajara con algunos de estos, de los cuales se obtuvieron mayor número de datos y han sido considerados más representativos a efectos del presente estudio.

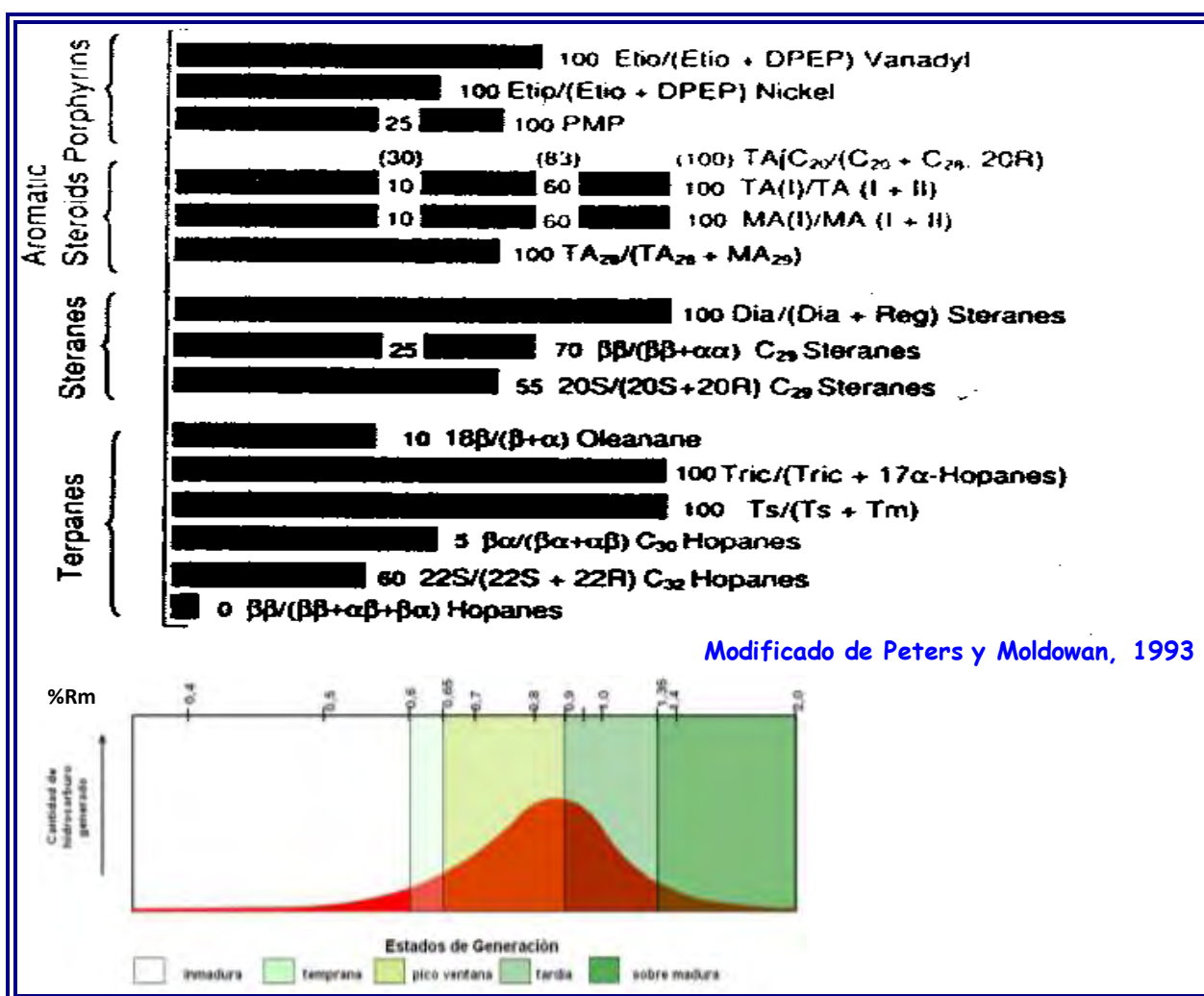


Figura 5. Biomarcadores como parámetros y en diferentes rangos de maduración. Modificado de Peters et al., 1993, 2005.

1..7 4.6.1. Relación $\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha 20S+\alpha\alpha 20R)$ ó %20S

Los esteranos regulares poseen un carbono quiral en C₂₀. El proceso de isomerización en estéranos causa el incremento de la relación 20S/(20S+20R) desde 0 hasta 0,5 con el aumento de la madurez. Los esteroides precursores de seres vivientes, solo presentan la con Configuración R pero progresivamente, la transformación que sufre la materia orgánica en los ambientes geológicos, ocasiona que estos se van convirtiendo en una mezcla de R y S. Frecuentemente, se utilizan los compuestos del $\alpha\alpha C_{29}$ para cuantificar y hacer seguimiento a este hecho, debido a la facilidad para su identificación con CG-EM con el ión m/z 217. Esta relación puede ser afectada por factores diferentes a la madurez, como por ejemplo; la facies y la biodegradación, esta última reflejada como un aumento de la relación por encima de 0,55 por una probable remoción selectiva por bacterias del epímero $\alpha\alpha 20R$ (Seifert y Moldowan, 1986).

La relación de madurez %20S (20S/20S+20R) en la Figura 46 (Tabla A1.10, sección apéndice), muestra que los crudos alcanzaron la condición de equilibrio en la reacción de isomerización que va desde un 40% a 60% del parámetro %20S, lo cual localiza a estas muestras en la zona que corresponden al pico de la ventana de generación.

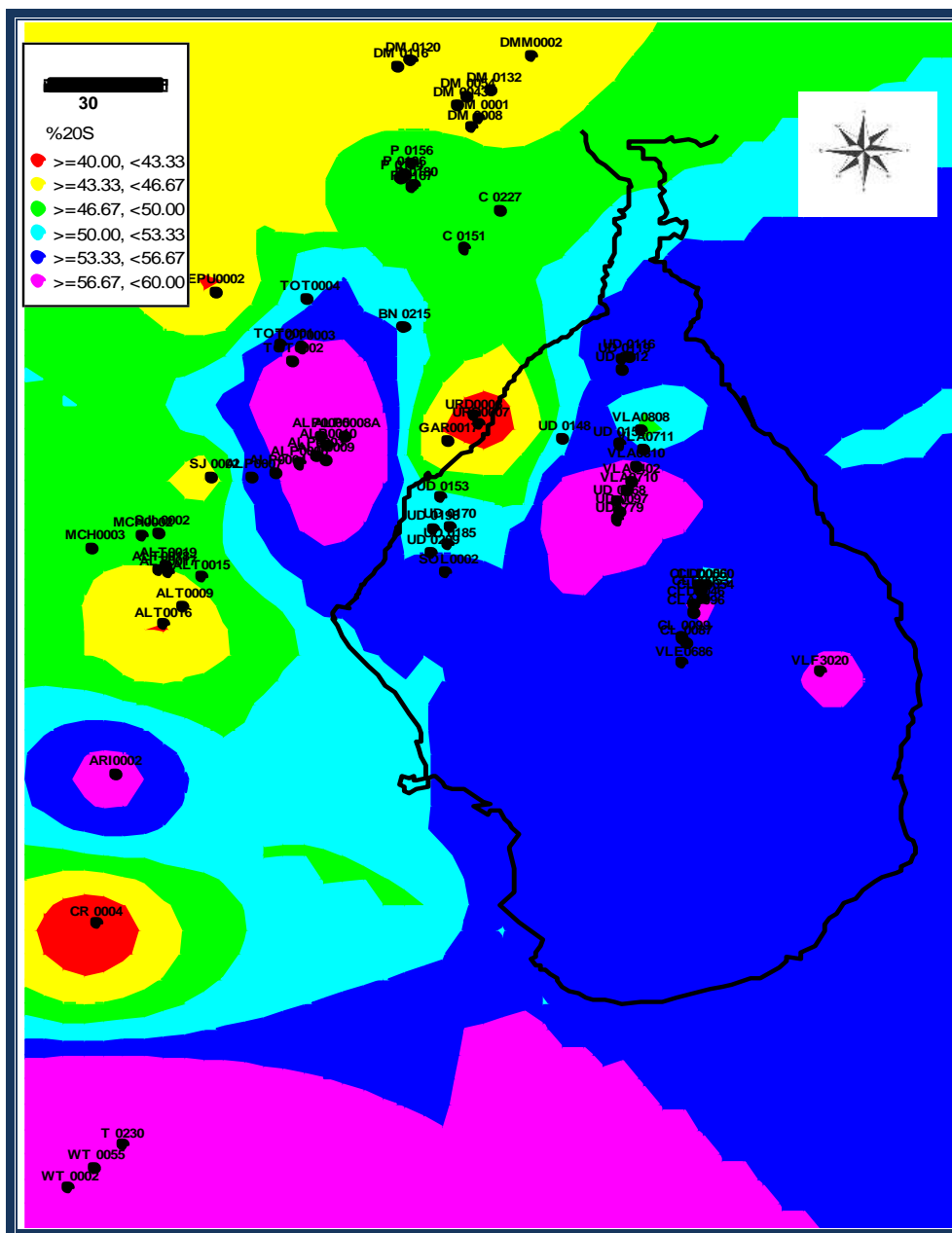


Figura 6. Mapa de madurez térmica %20S (20S/20S+20R), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Esta Figura muestra la misma tendencia de incremento en el grado relativo de madurez térmica de los crudos de yacimientos cretáceos de la Cuenca del Lago de Maracaibo, en sentido generalizado Noroeste – Sureste, que ya se mostró en las Figura 40 y Figura 41, para las relaciones Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈.

Se observan dos regiones anómalas, alrededor de los campos García-Urdaneta y Rosario, ambos ubicados en la costa occidental del lago, con crudo de relativamente baja madurez térmica. Considerando que la segunda “cocina” importante de generación de petróleo de las

rocas madres de la Formación La Luna, abarcó el periodo Mioceno – Holoceno, podría proponerse que los crudos presentes en las regiones antes especificadas, provienen de una cocina geológicamente reciente.

1..8 4.6.2. Relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ó % $\beta\beta$

La isomerización en las posiciones de los átomos de carbono 14 y 17 en los estéranos regulares C₂₉-20S y 20R causa el incremento de la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ hasta alrededor de 0,7 debido a la mayor estabilidad térmica de los isómeros $\beta\beta$ en comparación con los isómeros derivados biológicamente $\alpha\alpha$ (Farrimond et al., 1998). Esta relación parece ser independiente del tipo de materia orgánica y alcanza el equilibrio más lento que la relación $\alpha\alpha_{20S}/(\alpha\alpha_{20S}+\alpha\alpha_{20R})$; por tanto, es efectiva a niveles más altos de madurez.

El nivel de madurez determinado a través del % $\beta\beta$ (Tabla A1.10, sección apéndice), es mostrado en la Figura 47, en la cual se observa que la mayoría de las muestras de crudo en niveles del Cretáceo en la cuenca, han alcanzando cierta condición de equilibrio para esta reacción, la cual ubica la madurez térmica de las muestra en la zona del pico de la ventana del petróleo (Mackenzie, 1984; Peters et al., 1993, 2005), siendo por lo tanto más viable para la estimación del nivel de madurez.

Es importante mencionar la coincidencia respecto a la Figura anterior, en el sentido que los crudos presentes en la parte central de la costa occidental del Lago de Maracaibo (campos Totumo, Alpuf, Machiques, San Julián, Alturitas, entre otros) muestran un nivel de madurez térmica consistentemente más bajo que el observado en el resto de la cuenca, lo cual hace de nuevo suponer a esta área de la cuenca, como una región en la cual la Formación la Luna generó petróleo, en un tiempo geológico más cercano al momento actual, que lo que ocurrió en el resto de la cuenca.

Así mismo, se resalta la contradicción entre los resultados mostrados en esta Figura 47 y en la anterior (Figura 46), para el crudo del campo Rosario, el cual aparece en la Figura 47 con evidencias de madurez térmica en la zona del máximo de la ventana del petróleo. Considerando que los crudos provenientes de campos ubicados cercanos a Rosario (Las Cruces, Bonito) en la zona sur, arrojan sistemáticamente evidencias de madurez térmica elevada, corroborada por los estudios de Gallango et al., 1984, se propone que la madurez térmica para los crudos del

correspondiendo este último valor al pico de generación o ventana de petróleo, equivalente a una $R_m\%$ (0,7-0,8) (Mackenzie, 1984; Peters et al., 2005). Su determinación emplea las concentraciones de esteroides aromáticos medidos sobre los iones con m/z 231 (esteroides triaromáticos C_{27}) y m/z 253 (esteroides monoaromáticos C_{28}).

En la Figura 48, se observa la distribución de este parámetro en toda la Cuenca del Lago de Maracaibo, mostrando valores relativamente bajos hasta llegar a 100%, permitiendo reconocer que la ventana del petróleo en la cuenca abarca desde crudos con baja madurez térmica en el Centro del Lago (Bloque I – Urdaneta Lago) y Noroeste de la Cuenca (Campo Mara), hasta alcanzar una mayor y total madurez térmica para el resto de las muestras estudiadas (pico de la ventana de petróleo), que cubre la mayoría de la cuenca.

Se observan contradicciones respecto a las dos Figuras precedentes (Figura 46 y Figura 47), donde se tiene por ejemplo los crudos del Bloque I (U.E Lagomar), los cuales muestran menos madurez térmica, mientras que con las medidas de los parámetros anteriormente discutidos, presentan una mayor y consistente madurez. Sin embargo, se ratifica la baja madurez térmica en el campo Mara, del cual ya se han hablado algunas razones sobre ello para los crudos de esta parte de la cuenca.

Luego, es destacable la reiteración de una mayor madurez térmica en los campos Bonito, Las Cruces, Rosario y Aricuaísa, la cual ha sido consistente en muchos de los gráficos presentados, coincidiendo con otros estudios anteriores ya citados. Así como también se observa una especie de banda que bordea los campos Totumos, Boscán, La Concepción y Urdaneta Este Lago con máximos valores de madurez térmica, que lo incluyen en el pico de la ventana de máxima generación de crudo, teniendo en cuenta además, que el ambiente de depositación hacia esta zona es predominantemente marino, lo cual había sido previamente asociado con crudos que presentaban relativamente una menor madurez térmica. Es probable que este comportamiento tenga que ver más con un proceso de migración y entrapamiento de una primera etapa de generación, es decir, la cocina del Eoceno (Parnaud et al., 1994). También, se ha encontrado que esta relación puede ser afectada por el proceso de expulsión de hidrocarburos (Hoffmann et al., 1984; Peters et al., 1992). Los esteroides triaromáticos son más polares, y son retenidos preferencialmente en el bitumen en comparación con el petróleo expulsado. No obstante, no se cuenta con herramientas en el presente estudio para profundizar más acerca de este aspecto.

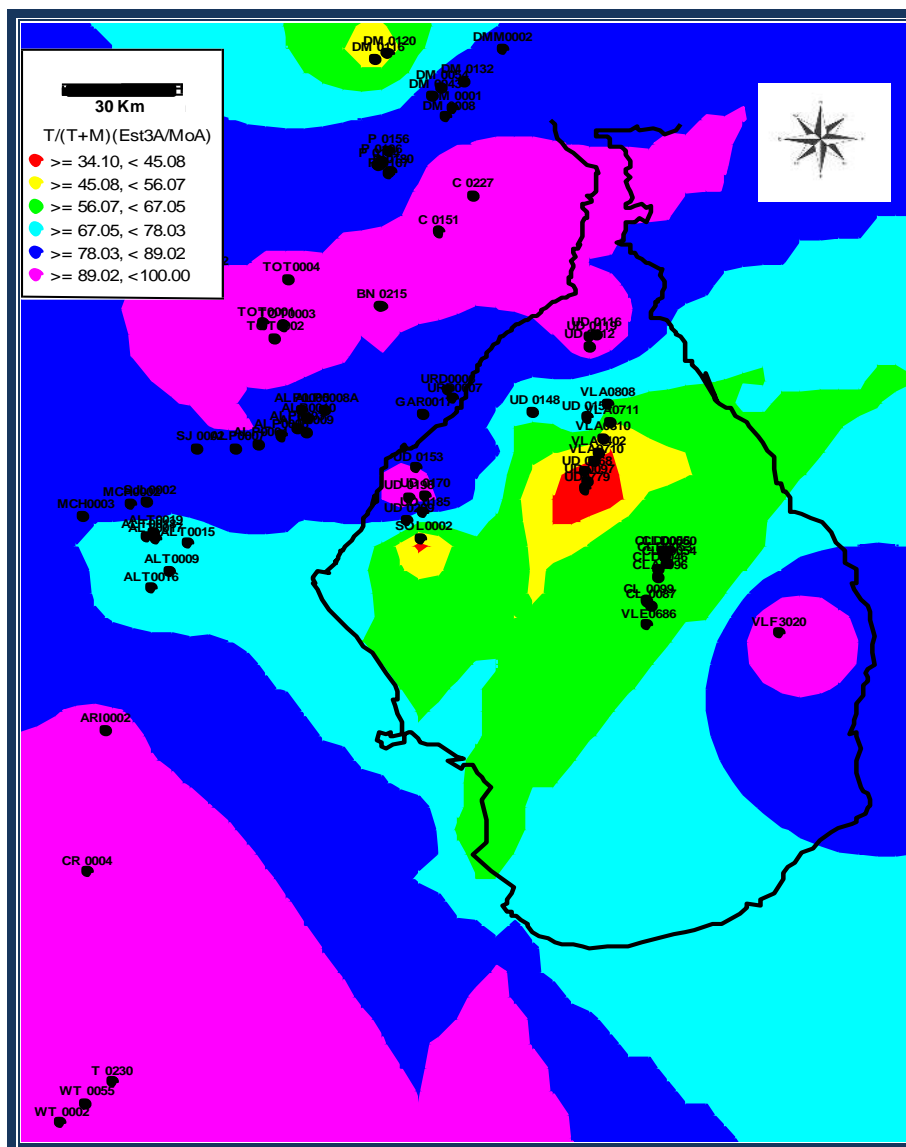


Figura 8. Mapa de madurez de T/(T+M), crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

4.7 Correlación Crudo-Crudo

1..10 4.7.1. Utilización de la Fracción C₁₅- para Reconocer Familia de Crudos

4.7.1.1 Diagramas polares – Fingerprint ó Huella Digital de Crudos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos sobre los análisis realizados en la fracción de C₁₅- ; estos corresponden al método visual de análisis de resultados representado por los diagramas polares ó huella digital de crudos, los cuales se construyen a través de la utilización de los "diagramas estrella", que no son más que representaciones en escala polar de

relaciones de diversas parafinas (señales minoritarias en el cromatograma). Tales parafinas han sido a su vez establecidas como suficientemente contrastantes o discriminantes en el conjunto de crudos bajo estudio. Para esto, se avanza a través de un método visual comparativo o por medio de análisis estadístico multivariado, las cuales requieren el procesamiento estadístico de las áreas de todas las parafinas en el intervalo considerado, y la definición de familias de muestras representadas en formas de dendogramas. Las relaciones interparafinas normalizadas, son las más concluyentes en la discriminación de familias de las muestras objeto del estudio estadístico, estas serán las que se van a utilizar para definir las puntas de la estrella en el diagrama estrella.

Estas relaciones al presentar mayor desviación estándar, permiten diferenciar ampliamente entre muestras de una misma población. Con ello, es posible esquematizar los crudos en grupos o diferenciarlos por compartimentos; a su vez, saber si hay continuidad o no dentro de un yacimiento en un área determinada. Además, se lograra establecer posibles diferencias, en familias de crudos y hasta posibles alteraciones en sus composiciones. Cabe mencionar que es importante acompañar esta información con las diferentes disciplinas y geociencias como, la geología, geofísica y petrofísica así como también, integrarlo con registros de producción de pozos en los intervalos abiertos o diferentes sistemas de completaciones mecánicas de pozos.

También, es importante analizar los diferentes métodos y técnicas utilizados para la producción de petróleo, estudiarlo e integrarlo con la información de presiones de yacimientos y los criterios preliminares, que han servido para diferenciar las áreas y yacimientos.

La Figura 49, muestra los arreglos geométricos de los diagramas polares, para cada una de las muestras de los crudos captados en el Bloque VIII y Centro Lago. Estas diferencias son atribuidas a las variaciones composicionales en la fracción de C_{15-} de los fluidos de un yacimiento y pueden indicar probables compartimentos en el o los yacimientos (Kaufman et al., 1990; Hwang et al., 1994).

En la Figura 49 (Datos en Tabla A1.12, sección apéndice), se aprecia la diferencia entre los diagramas estrellas, que presentan los crudos de los pozos CLA-096 y CLD-060 los cuales pueden ser separados del resto de la población de crudos (CLD-046, CLD-053, CLD-054, CLD-055), debido al contraste presente en ellos que claramente representan diferencias en su composición.

Es importante observar la distribución areal a lo largo de la sección sísmica en la Figura 50, puesto que no hay eventos estructurales de gran magnitud, como pudieran ser las fallas geológicas mostradas, es decir, estas no son tan contundentes como para representar un carácter sellante y separar en grupos o familias a los crudos almacenados allí (CLD-046, CLD-053, CLD-054, CLD-055), lo cual haga suponer una separación entre compartimientos en el yacimiento estudiado.

Sin embargo, los crudos que presentaron mayores diferencias en el grupo analizado, se encuentran en los extremos de la sección sísmica (Figura 50). El pozo CLA-096, se ubica al Sur del área, mientras el CLD-060 está más al Norte del área, cerca de una gran falla estructural, que puede tener influencia en su diferenciación, la cual incluso pudiera servir como un medio permeable de intercambio constante de fluidos, en comparación con los otros crudos que se encuentran más al centro del área de análisis.

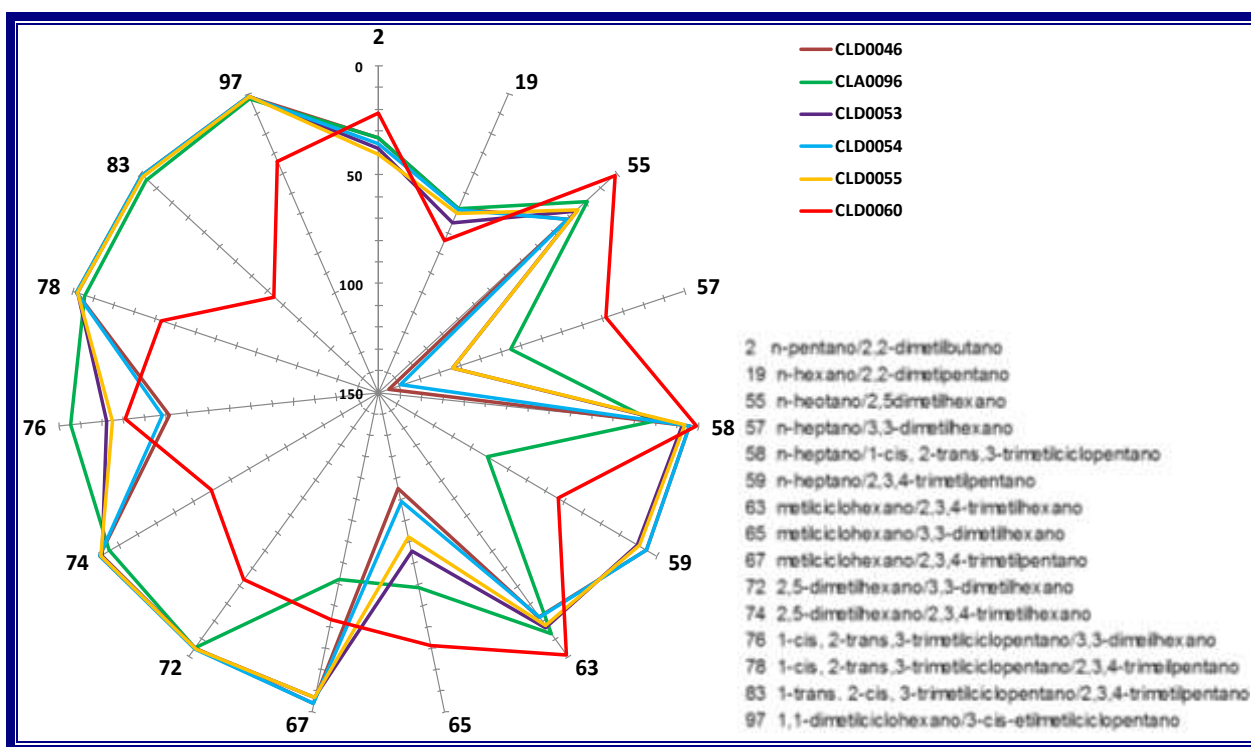


Figura 9. Diagramas polares para las muestras de crudos captados en Bloque VIII y Centro Lago.

A continuación la integración de la sísmica con los diagramas polares de los diferentes pozos, es plasmada en la Figura 50. Es importante acotar, que en su mayoría este tipo de pozos productores cretácicos, son completados a hoyo desnudo, ya que resultan antieconómicos (menores tasas de producción) de completarse selectivamente. Además del

grado de complejidad mecánica que ello significa; dado que son bastante profundos, razón por la cual se hace más difícil la perforación. Esto también complica o pone en desventaja este tipo de análisis, ya que no se podría contar con crudos producidos individualmente de cada uno de los yacimientos cretácicos (Formaciones Apón, Lisure y Maraca). Por cuanto, no se conocería un patrón característico por yacimiento, y con ello diferenciar los diferentes crudos, producidos y así poder hacer una estimación más precisa de cuáles son los intervalos o yacimientos con mejores y mayores índices de producción. En consecuencia, resultados precisos para la geoquímica de los crudos presentes en las formaciones Apón, Lisure o Maraca, se escapan del alcance de este estudio.

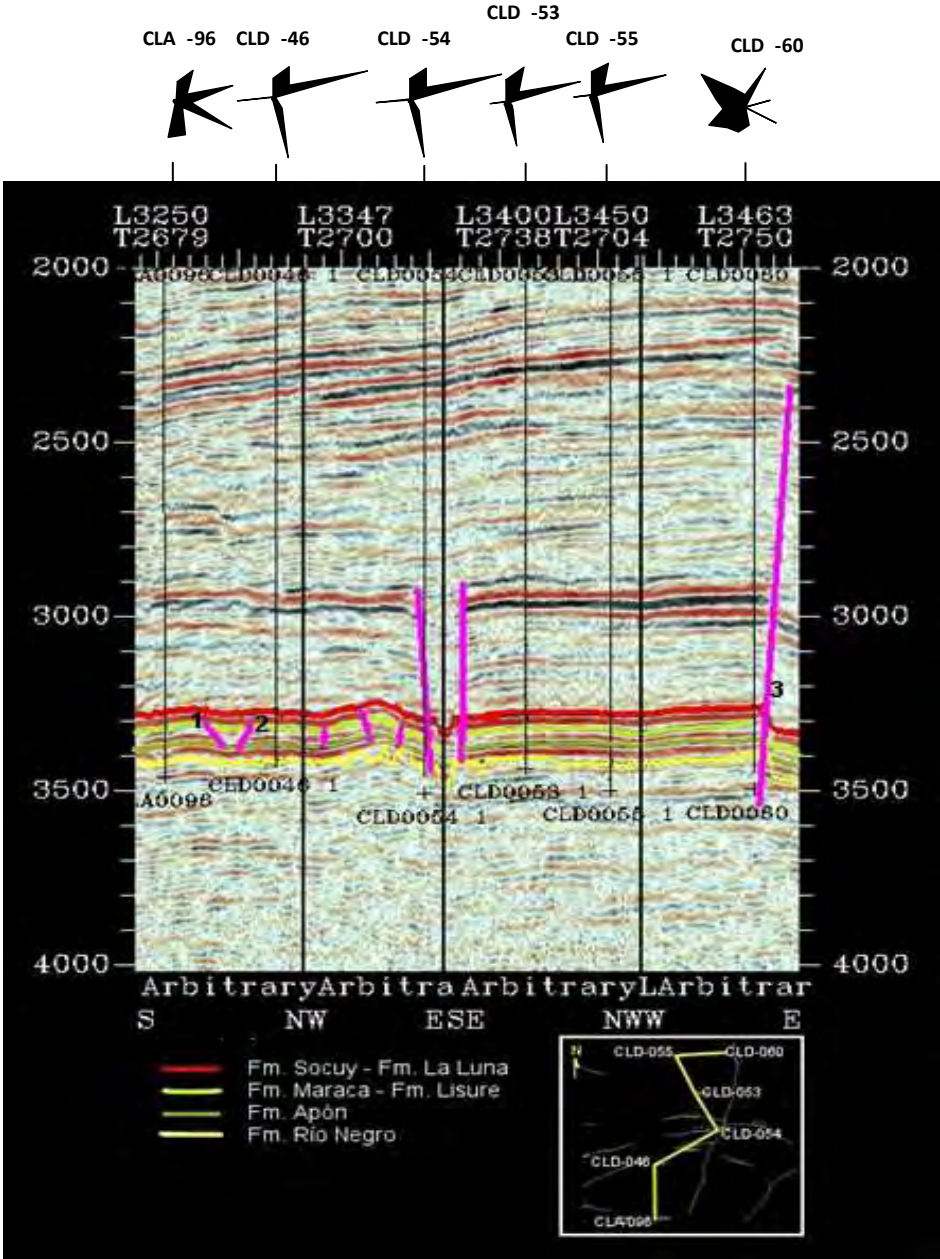


Figura 50. Línea sísmica cubriendo los pozos sobre los cuales se hizo la caracterización geoquímica de fluidos, Bloque VIII y Centro Lago.

Conociendo que los pozos CLA-096 y CLD-046 presentan amplios intervalos cañoneados (1101 y 750 pies respectivamente sin diferenciar yacimientos o grupo de ellos), esto interfiere como se ha dicho con una mejor interpretación y diferenciación de los diagramas estrellas entre los crudos producidos. Por otra parte, los intervalos cañoneados en el pozo CLD-060 en las Formaciones (Apón, Lisure y Maraca; Grupo Cogollo) interceptan en profundidad al plano de la falla (indicada con el número 3) en la línea sísmica mostrada en la Figura 50. La gran proximidad del plano de la falla con respecto a los intervalos cañoneados, introduce incertidumbres considerables en la interpretación geoquímica, porque; no hay certeza del grado de sello que estas fallas puedan brindar. En resumen, es posible que exista comunicación con otros intervalos o yacimientos, trayendo consigo hidrocarburos que se puedan mezclar con los allí presentes.

Las evidencias obtenidas a través del uso de la fracción de C_{15} - permiten inferir que la falla (número 3) puede ser de carácter sellante (llámese límite o separación entre áreas o yacimientos), dando origen a las variaciones composicionales del crudo producido en el pozo CLD-060 con respecto al crudo producido en el resto de los pozos ubicados en el Bloque VIII (CLD-046, CLD-053, CLD-054 y CLD-055).

Para los crudos procedentes de la U.E. Lagomar del Bloque I, también fueron construidos los diagramas de huella digital, ellos son mostrados en la Figura 51 (Datos en Tabla A1.13, sección apéndice), donde se observan diferencias en los pozos VLA-1402, VLA-0810 y UD-0779, respecto a si mismos y a las muestras anteriormente discutidas del Bloque VIII y Centro Lago (ubicados al sur de esta área).

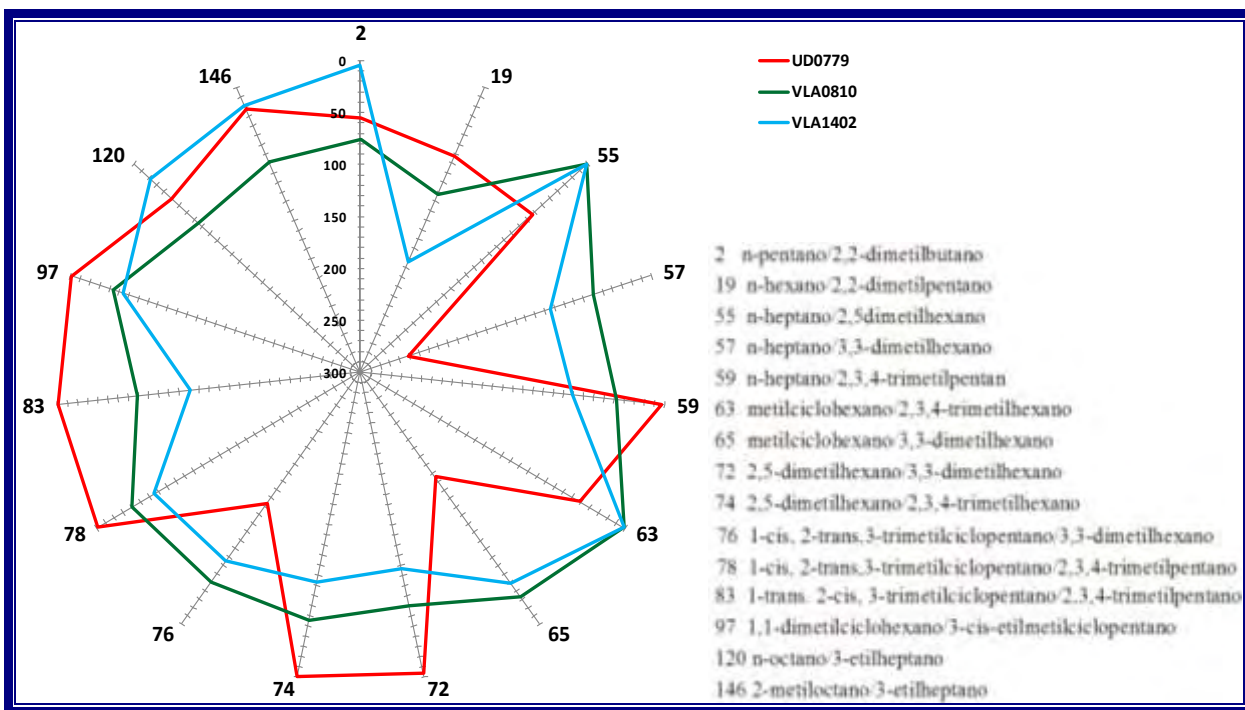


Figura 51. Diagramas de huellas digitales para las muestras de crudos en la U.E. Lagomar.

Al igual que para los pozos de los Bloques VIII y Centro Lago, los diagramas polares fueron integrados a la línea sísmica en sentido norte-sur, mostrada en la Figura 52; acotando el tope de la Fm. Apón como principal yacimiento productor en el área de la U.E. Lagomar, la cual cubre los pozos de interés para el estudio geoquímico. De aquí, se observa que los pozos VLA-1402 y VLA-0810, presentan similitudes composicionales en buena medida, al presentar una forma similar de su diagrama estrella, para las relaciones de los compuestos indicados con los números: 97, 83, 78, 76, 74, 72, 65, 63, 59, 57, 55, 19 (12 de las 15 relaciones), sin embargo, queda muy claro que se puede diferenciar uno del otro, puesto que presentan picos resaltantes de los diferentes compuestos, si además, con el pozo UD-0779 se denota una mayor diferencia, siendo que estos pozos se encuentran en un mismo bloque o compartimiento, y la distancia entre ellos es representativa y se evidencia su influencia con este tipo de análisis.

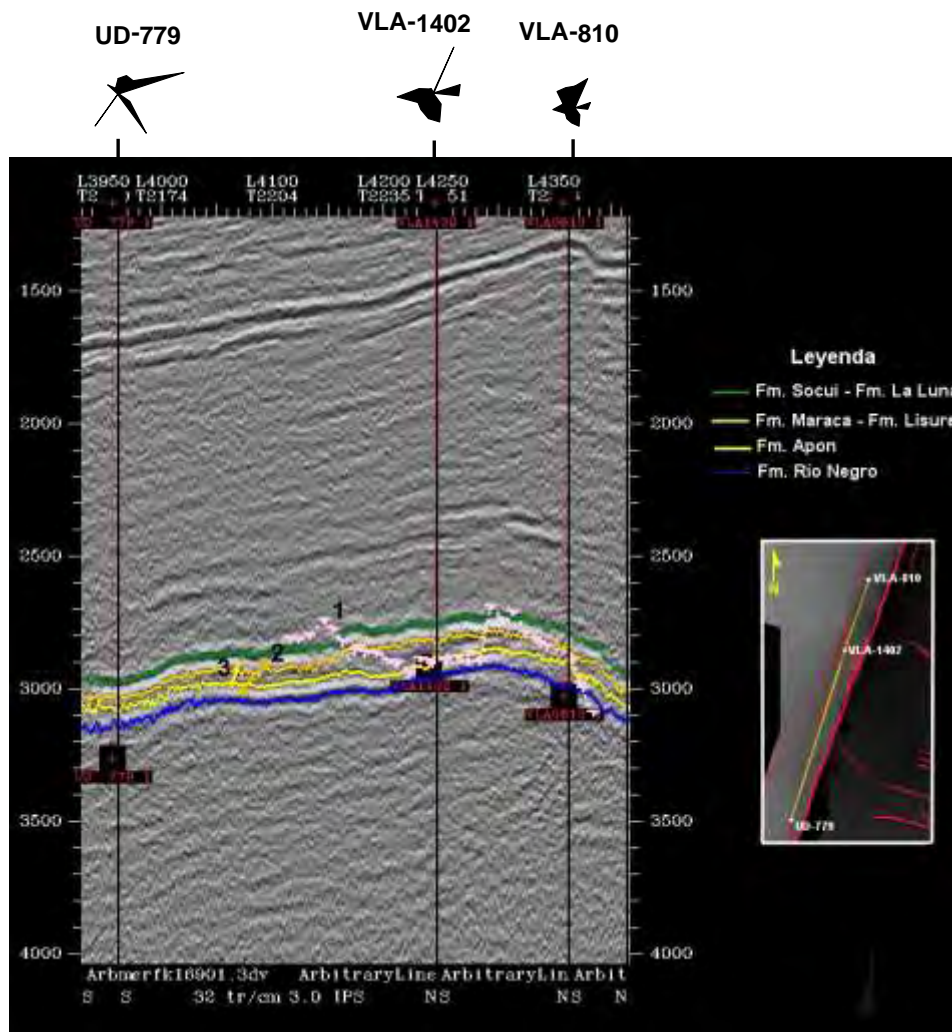


Figura 52. Línea sísmica en la U.E. Lagomar, con los pozos estudiados (VLA-1402, 0810 y UD-0779).

Los pozos de la U.E. Lagomar, se caracterizan por presentar diferentes diagramas estrellas. Es común en estos pozos (como en los anteriormente analizados), los amplios intervalos cañoneados VLA-1402 (1713 pies), VLA-0810 (656 pies) y UD-0779 (1424 pies), lo cual limita la realización de inferencias sobre la continuidad vertical, al no poder discretizar los intervalos productores, recordando que probablemente hay diferentes yacimientos aportando crudo a cada pozo.

Por otra parte, el VLA-1402 y VLA-0810 se encuentran separados geográficamente del pozo UD-0779, a una distancia considerable (aproximadamente a 10 Km) lo cual limita la aplicabilidad de la herramienta geoquímica de C_{15} para definir posibles barreras que impidan la comunicación o establecer por el contrario indicios de algún tipo de continuidad lateral, así como descartar posibles barreras estructurales o estratigráficas, importantes para establecer

diferentes compartimientos, entre el yacimiento o área de estudio, que a su vez, servirían para establecer las reservas asociadas a un yacimiento en específico, y distribuir los aportes por cada intervalo o yacimiento productor, que permitirán el control y toma de decisiones sobre los planes de perforación, completación, producción y por consiguiente de explotación.

También se observa en la línea sísmica mostrada en la Figura 52, la proyección de las fallas indicadas con los números 1, 2 y 3, las cuales afectan los intervalos estratigráficos productores en las Formaciones Apón, Lisure y Maraca, respectivamente. La presencia de estas estructuras con un carácter sellante, puede explicar la diferenciación observada en la composición de los crudos producidos de los pozos VLA-1402 y VLA-0810 ubicados al Norte, con respecto al crudo perteneciente al pozo UD-0779 que se encuentra al Sur del área. De aquí, la importancia de hacer mayores esfuerzos en este tipo de estudios, con la integración de mayor número de muestras en pozos productores en el área y/o vecinos a ellas.

CONCLUSIONES

- Se Logró identificar y definir el origen genético de los crudos, kerogeno tipo II y la naturaleza de la roca madre “La Luna” predominantemente Carbonática hacia el Norte con graduales cambios de facies Siliciclásticas o Lutíticas hacia el piedemonte de Los Andes, con el uso apropiado de Biomarcadores.
- Se pudo visualizar las condiciones en las cuales fueron generados los crudos, en esta área de la cuenca. Además, se determinó la existencia de crudos con diferentes niveles de madurez térmica, indicios de diferentes tiempos de madurez (Cocinas Eocena y Miocena-Reciente) y expulsión.
- Conociendo la Paleogeografía y paleoambiente depositacional de la roca madre (La Luna), se tiene una idea mas clara de donde provienen los crudos derivados de las facies más Lutítica y la más Calcárea. Con mayor detalle en cuanto a la geología del yacimiento, se podría establecer rutas de migración, que permitirán postular posibles nuevos yacimientos / áreas prospectivas.
- Se caracterizaron los crudos cretáceos de los campos Bloq. I y VIII utilizando las fracciones livianas de hidrocarburos saturados (C15⁻). Con ello, se estableció sutiles diferencias entre los crudos, que permiten distinguirlos unos de otros en una misma área, yacimiento o compartimiento. Estas diferencias pueden atribuirse a que han sido generados de distintas regiones de la Formación La Luna en la Cuenca.
- Se establecieron parámetros de correlación crudo-crudo (Ej: V/Ni), lo cual ha arrojado la existencia de rocas madres comunes dentro de la Cuenca del Lago (Formación La Luna), presentando diferencia de facies, siendo más continental (Plataforma interior con influencia de clásticos del continente) hacia el Sur del Lago y un ambiente más marino (Talud) hacia el Norte.

RECOMENDACIONES

- Seguir con estudios de este tipo a lo largo y ancho de todo el país, para en un futuro tener mapas de geoquímica de crudos y con ello manejar mejor los diferentes campos petrolíferos.
- Realizar mayores esfuerzos para hacer análisis geoquímicas más completos y modernos en áreas de exploración en la actualidad e integrarlo a este tipo de estudio.
- Crear base de datos con los datos que se tienen hasta ahora, a fin de facilitar la búsqueda de información, por parte de investigadores en el área.
- Integrar disciplinas de las diferentes ciencias y geociencias específicas, a fin de mancomunar esfuerzos y obtener mejores resultados de las interpretaciones en los diferentes ámbitos.
- Enlazar estos resultados con los estudios que se llevan actualmente en el proyecto del Cretáceo, en curso en PDVSA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERDI M., TOCCO. R. y PARNAUD, F., 1994, "Análisis geológico integrado de las Cuencas de Barinas y Maracaibo. Síntesis geoquímica de rocas", Inf. Técn, INT-02829,94, Los Teques, INTEVEP S.A.
- ALBERDI-GENOLET, M., LAFARGUE, E., 1993. Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group _Upper Cretaceous., Interior Mountain Belt, Eastern Venezuela. *Org. Geochem.* 20, 425–436.
- ALBERDI-GENOLET, M., TOCCO R. Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Aptian–Albian) and La Luna Formation (Cenomanian–Campanian), Venezuela. *Chemical Geology* 160 (1999) 19–38
- ALEXANDER M. (1981) Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science* 211(4478), 132–138.
- ALEXANDER R., KAGI R., WOODHOUSE G. W., and VOLKMAN J. K. (1983) The geochemistry of some biodegraded Australian crude oils. *Austral. Petrol. Explor. Assoc. J.* 23, 53–63.
- AL-SHRAHRISTANI H. and AL-ATHYIA M.J. (1972) Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 36, p. 929-938.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING and MATERIALS (2005c) "Test Method ASTM D 6560-5: Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography". *Annual Book of ASTM Standards 2005, Volumes 05.01 and 05.02*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- AVÉ LALLEMANT H.G., y GUTH L.R., 1990, Role of extensional tectonics in exhumation of eclogites and blueschists in an oblique subduction setting—northeastern Venezuela: *Geology*, v. 18, p. 950-953.
- AZUAJE, V. (2006). Caracterización geoquímica de los crudos del yacimiento Marcelina del Campo Alturitas a través de biomarcadores. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, 163 p.
- BAILEY N.J.L., EVANS C.R. y MIMER C.W.D. (1974). Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from western canada basin. *AAPG Bulletin*, Vol. 58, pp. 2284-2294.
- BARKER C., DIEKEY P.A. and BOEKMEULEN H.A., 1979, Chemical effects of bacterial degradation of Bolivar Coastal crude oils: Los Teques, Intevep S.A., Gerencia de Ciencias de La Tierra, Informe interno, 47 p.
- BLASER R., 1979. Source Rock and Hydrocarbon Generation in the Maracaibo Basin, Western Venezuela: Caracas, Maraven S.A., RKOR. 79.052, Informe interno, 73 p.

- BLASER R., and WHITE C. (1984) "Source rock and carbonization Study, Maracaibo Basin, Venezuela". In: Demaison G. and Murris R.J., eds., Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation: AAPG Memoir 35. p. 229 – 252.
- BOCKMEULEN H., BAKER C. and DICKEY P.A., 1983. Geology and geochemistry of crude oils, Bolivar Coastal fields, Venezuela: AAPG Bull., vol. 67, n° 2, p. 242 – 270.
- BOESI TITO. (1978). Resumen sobre el origen de las acumulaciones de hidrocarburos en la Formación Misoa, Área del Lago de Maracaibo. Caracas, MARAVEN, Informe Interno MAR000534.
- BOND, J.G., 1967, Maracaibo Basin Geochemical Study: Caracas, Lagoven S.A., Informe Técnico , n° EPR67 – ER22, 40p.
- BONILLA J.V. and ENGEL M.H. (1986) Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments, in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem., vol. 10, p. 181-190.
- BONILLA J.V. and ENGEL M.H. (1988). Chemical alteration of crude oils during migration through quartz and clay minerals, en Mattavelli L. y Novelli L., eds., Advances in Organic Geochemistry 1987: Org. Geochem., Vol. 13, pp. 503-512.
- BRENNEMAN M.C. (1960). Estudio Químico de los Crudos de la Cuenca de Maracaibo. Caracas, Mem. III Congreso Geológico Venezolano. Tomo III, pp. 1025-1069.
- BROOKS J. D., GOULD K., and SMITH J. W. (1969). Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. Nature 222, 257–259.
- BUDZINSKI H., GARRIGUES PH., CUNNAN J, DEVILLERS J., DOMINE D., RADKE M. y OUDIN J.L. (1995). Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 59, No. 10. pp. 2043-2056.
- CASSANI F., GALLANGO O., TALUKDAR S., VALLEJOS C y DE TONI B. (1988a) "Geoquímica orgánica de los crudos venezolanos". En: Simposio Bolivariano: Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas: Memoria, Tomo II. Caracas. p. 613-637.
- CASSANI F., GALLANGO O., TALUKDAR S., VALLEJOS C. y EHRMANN U. (1988b). Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. Organic Geochemistry, Vol. 13 No. 1-3 pp. 73-80.
- CHACÍN L., JÁCOME M.I., e IZARRA C. (2005) Flexural and gravity modeling of the Mérida Andes and Barinas-Apure Basin, western Venezuela: Tectonophysics, v. 405, p. 155-167.
- CHAKHMAKHCHEV V.A., PUNANOVA S.A. and ZHARKOV N.I. (1983) Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies): Intern. Geol. Rev., vol.25, no. 10, p. 1223-1228.
- CHIRON. (1997). The Biomarker Catalogue 1997.
- COHEM M. (1998). Geología Básica. Ediciones FLSTP, Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

- CONNAN J. (1974). Time-temperature relation in oil genesis. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 58, 2516–2521.
- CONNAN J. (1984). Biodegradation of crude oils in reservoirs, en Brooks J. y Welte D.H., eds., *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol.1: London, Academic Press, pp. 299-305.
- CONNAN J. y CASSOU A.M. (1980). "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels": *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 44, pp. 1-23.
- COOPER J.E. and BRAY E.E., 1963. A postulated role of fatty acids in petroleum formation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, p. 1113-1127.
- CORELABS (1982). Regional Geochemical Study of Lake Maracaibo Basin, Western Venezuela. Caracas, Lagoven S.A., Informe interno, 137 p.
- CORPOVEN (1982). Geological evaluation of the hydrocarbon prospects of west lake Maracaibo.
- CORPOVEN, 1982. Actividades y Planes Exploratorios y de Desarrollo, Costa Occidental del Lago de Maracaibo: Caracas, Corpoven S.A., Gerencia General de Geología y Gerencia General de Producción, abril 1982, 148 p.
- Cromatógrafo de Gases Agilent Technologies 6890 NW® Acoplado a Espectrómetro de Masas Agilent Technologies 5973 NW®: Manual de Operaciones.
- DE TONI B., LOUREIRO D., COLETTA B., ROURE F., GOU Y. y MARQUEZ C. (1994). "Análisis geológico integrado de las Cuencas de Barinas y Maracaibo, Síntesis estructural." *Inf Téc. Los Teques*, INTEVEP S.A.
- DICKEY P.A. (1975). Possible primary migration of oil from source rocks in oil phase. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*. Vol. 59, pp 337-345.
- DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSELL S.C. and EGLINTON G., 1978, Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation: *Nature*, vol. 272, no. 5650, p. 216 - 222.
- DILL H., TESCHNER M. y WEHNER H., 1988. Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian carbonaceous fan sequences _'Brandschiefer Series'.—Federal Republic of Germany: constraint to their palaeogeography and assessment of their source rock potential. *Chem. Geol.* 67, 307–325.
- DOTT R.H. (1969). Genesis of petroleum, in Dott R.H. y Reynolds M J., eds. *Sourcebook for Petroleum Geology*: Tulsa, AAPG Memoir 5, pp. 1-258.
- DOW W.G., 1977. Kerogen studies and geological interpretations: *J Geochem. exploration*, vol. 7, n° 2, p. 77 - 89.
- DURAND B. (1980). *Kerogen*. Paris, Technip, 530 p.
- ERLICH R.N, MACSOTAY O.I, NEDERBRAGT A.J, y ANTONIETA LORENTE M. *Elsevier Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 153 (1999) 203–238.

- ESCOBAR M. (1987). Geoquímica Orgánica del Petróleo en la Región Nor-central de la Costa Occidental del Lago de Maracaibo, Venezuela. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, 380 p.
- ESCOBAR M. (2009). Apuntes del curso Geoquímica Orgánica del Petróleo y del Carbón Mineral: Postgrado en Geología Petrolera, Universidad del Zulia.
- ESCOBAR M. y GALARRAGA F., 1987. Origen del petróleo: Revista de la Sociedad Venezolana de Química, vol. 10, n° 1, p. 12-18.
- ESPITALIÉ L, LAPORTE LL., MADEC M., MARQUIS F., LEPLAT P., PAULET J. and BOUTEFEU A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches meres, de leur potential pétrolier et de leur degré d' évolution. Rev. Inst. Fr. Pét., vol 32, p. 23-42.
- ESPITALIE J., DEROO G. y MARQUIS F., 1986, "La Pyrolyse Rock-Eval et ses Applications " Revue de l'Institut Francais du Pétrele, Vol. 41, N°1, Janvier-Fevrier 1986.
- EVANS C.R., ROGER M.A. y BAILEY N.J.L. (1971). Evolution and alteration of petroleum in Westem Canada. Chem. Geol., Vol. 8, pp. 147-170.
- FARRIMOND P., TAYLOR A. y TELNAES N. (1998). Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. Organic Geochemistry, Vol. 29 No. 5-7 pp. 1181-1197
- FAUSNAUGH J. Níkel and vanadium: Using trace metals for anomaly identification and characterization. 2002. tomado de la pagina web: <http://www.lpi.usra.edu/meetings/gold2001/pdf/3074.pdf>
- FILBY R. (1994). Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins, ed. Parnell, J. Geological Society Special Publication No. 78, London, pp. 203-218
- FLORY D.A., Lichtestein H.A., Biemann K., Biller J.E., y Barker C. (1983). Computer Process Uses Entire GC-MS Data. Oil & Gas Jour., Vol. 81, pp. 91-98.
- GALLANGO O., TALUKDAR S. y CHIN-A-LIEN M. (1985). Características de los crudos marinos en la Cuenca de Maracaibo, Venezuela Occidental. Barquisimeto, Mem. VI Congreso Geológico Venezolano, Tomo III, pp. 1661-1693.
- GALLANGO O., CHIN-A-LIEN M., y TALUKDAR S. (1984). Estudio Geoquímico Regional de la Cuenca de Maracaibo. Los Teques, Intevp S.A., Gerencia de Ciencias de La Tierra, INT-00907,84, Informe interno, 190 p.
- GALLANGO, O Y CASSANI, F. 1992. Biological Marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from Maracaibo Basin, Venezuela. Org Geochem. V.18, N° 2, p. 215-224.
- GALLANGO, O., NOVOA, E., y BERNAL, A. (2002) "The petroleum system of the central Perijá fold belt, western Venezuela". AAPG Bull., vol. 86, no. 7, p. 1263-1284.
- GONZALEZ DE JUANA C., ITURRALDE DE AROZENA J.M. y PICARD CADILLAT X., 1980, "Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas." Caracas, Tomos I y II. Ediciones Foninves. 1031 p.

- GUSSOW W.C. (1954). Differential Entrapment of Oil and Gas: A Fundamental Principle. AAPG Bull., 38, pp. 816-853.
- HABICHT J.K.A. (1971). Regional Cretaceous Study Maracaibo Basin Western Venezuela. Shell Internationale Petroleum Maatschappij N.V. The Hague Exploration and Production. Report, EP- 42436 (EPC-5062).
- HALL P.L., MILDER D.F.R. y BORST R.L. (1986). Small-Angle Scattering Studies of Pore Space of Shaly Rocks. J. Geophys. Res., No. 92 (B2), pp. 2183-2192.
- HAUN JD. (CD). (1974b). Origin of Petroleum II: AAPG Reprint Series No. 9, Tulsa, Oklahoma, 210 p.
- HEDBER, H.D. (1931). Cretaceous Limestone as Petroleum Source Rock in North-Western Venezuela. AAPG Bull., No. 15, pp. 229-246.
- HOOD A., GUTJAHR C.C.M. and HEACOCK R.L., 1975. Organic metamorphism and the generation of petroleum: AAPG Bull., V. 59, n° 7, p. 986-996.
- HUDGES W.B. (1985). 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, pp. 181-196.
- HUGHES, WILLIAM B., HOLBA ALBERT G., DZOU LEON I.P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. 59(7): 3581-3598.
- HUNT J. M. (1979). Petroleum Geochemistry and Geology: San Francisco, W. H. Freeman and Co., 617 p.
- HUNT J. M. (1996). Petroleum Geochemistry and Geology 2nd ed. San Francisco, Freeman and Company, 743 p.
- HUNT J. M. (1996). "Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks" Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 22, p.37-49
- HWANG R.J., ASHMED A.S., MOLDOWAN J.M. Oil composition variation and reservoir continuity: Unity Field, Sudan. Organic Geochemistry. 1994. 21(2): 171-188.
- INCIARTE S. (2008) "Análisis e Interpretación Geoquímica de los Menes Encontrados en el área de Cachirí. Trabajo de Grado. Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería. División de Estudios para Graduados. Maracaibo.
- JACOBSON. (1991). Petroleum Source Rocks and Organic Facies, In, Source and Migration Processes and Evaluation Techniques; Treatise Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, Edit. By Robert K. Merrill, pp. 8-10.
- JAMES K.H. (2000) The Venezuelan hydrocarbon habitat, part 1—tectonics, structure, palaeogeography and source rocks: Journal of Petroleum Geology, v. 23, p. 5-53.

- JONES R.W. (1981). Some mass balance and geology constraints on migration mechanisms. AAPG Bull., Vol.65, no. 1, pp. 103-121.
- KAUFMAN R.L., AHMED A.S., ELSINGER R.J. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: applications in the Gulf of Mexico. Título En: Shumaker D y Perkins B. F., GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings; 1990 October; Austin, Texas; 1990. 263-282.
- KILLOPS S.D. y KILLOPS V.J. (1993). An Introduction to Organic Geochemistry: Essex, Longman Scientific & Technical, 265 p.
- LEWAN M. D. and MAYNARD J. B. (1982) Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 2547–2560.
- LEWAN M.D. (1984) Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils: Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 48, p. 2231-2238.
- LEYTHAEUSER D. and WELTE D. H., 1969. Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Soar District, Germany, in Schenck P.A and Havenaar 1., eds., Advances in Organic Geochemistry 1968: Oxford, Pergamon Press: 429-442.
- LEYTHAEUSER D., SCHAEFER R.G. y YUKLER A. (1982). Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons. AAPG Bull. Vol. 66, pp. 408- 429.
- LOPATIN N.V., 1971. Temperature and geologic time as factors of carbonification: IZV, Akad., Nauk Uzb, SSSR, Ser Geol., vol. 3, p. 95-106.
- LÓPEZ L., LO MONACO S. y RICHARDSON M. (1998). Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. Organic Geochemistry, Vol. 29 No. 1-3 pp. 613-629.
- MACKENZIE A. S. (1984) Application of biological markers in petroleum geochemistry. In Advances in Petroleum Geochemistry (eds. J. Brooks and D. H. Welte). Academic Press, vol. 1, pp. 115–214.
- MACKENZIE A. S., PATIENCE R. L., MAXWELL J. R., VANDENBROUCKE M., DURAND B. (1980). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 44, 1709-1721.
- MACKENZIE A.S, BRASSELL S.C., EGINTON G. and MAXWELL R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids: Science, vol. 217, p. 491-504.
- MANN P., y BURKE K., 1984, Neotectonics of the Caribbean: Reviews of Geophysics and Space Physics, v. 22, p. 309-362.
- McAULIFFE C.D., 1966. Solubility in water of paraffins, cycloparaffins, olefins, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons. J. Phys. Chem., vol. 70, no. 4, p.1263-1275.

- MILNER C.W., ROGERS M.A. y EVANS C.R. (1977). Petroleum Transformations in Reservoirs. *J. Geoch. Exploration*, 7, pp. 101-157.
- MOLDOWAN M., SEIFERT W. y GALLEGOS E., (1985) "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks". *AAPG Bull.*, vol. 69, no. 8, p. 1255-1268.
- MONGENOT T., TRIBOVILLARD N., DESPRAIRIES A., LALLIER-VERGE'S E., LAGGOUN DEFARGUE F., 1996. Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sediment. Geol.* 103, 23–27.
- MONTES C., HATCHER R.D., JR., y RESTREPO-PACE P.A., 2005, Tectonic reconstruction of the northern Andean blocks—oblique convergence and rotations derived from the kinematics of the Piedras-Girardot area, Colombia: *Tectonophysics*, v. 399, p. 221- 250.
- NAKASONE O.M. (1999). *Geoquímica Orgánica de Crudos en Yacimientos del Eoceno, Areniscas C4 y CS, Bloque 1, Segregación Lagomar, Lago de Maracaibo, Venezuela*. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, 163 p.
- NAVEA P. (2002). *Caracterización geoquímica de crudos en campos petroleros pertenecientes al bloque DZO Costa occidental del Lago de Maracaibo, Estado Zulia*. Trabajo Especial de grado, Universidad del Zulia.
- PARNAUD F., GOU Y., PASCUAL J.C., CAPELLO M.A., TRUSKOWSKI I., y PASSALACQUA H., 1995, Stratigraphic synthesis of western Venezuela, en Tankard, A.J., Suarez, R., y Welsink, H.J., eds., *Petroleum basins of South America: American Association of Petroleum Geologists Memoir* 62, p. 667-679.
- PARNAUD F., TRUSKOWSKI I., GOU Y., CAPELLO M. A., DE TONI B., PASCUAL J.C., SANCHEZ A., PILLOUD A., CANACHE M., and GAMARRA S., 1994, Modelo biolitoestratigráfico del Occidente de Venezuela: V Simposio Bolivariano, Exploración Petrolera de las Cuencas Subandinas, Sociedad Venezolana de Geólogos, Caracas, Memoria, p.161–163.
- PARNAUD F., CAPELLO M., GOU Y., SÁNCHEZ A., PASCUAL J.C. y TRUSKOWSKI I., 1994. "Análisis geológico integrado de las cuencas de Barinas y Maracaibo. Síntesis Estratigráfica" *Inf. Ténc.*, INT -02779,94, Los Teques INTEVEP S.A.
- PDVSA, 2005. *Libros Oficiales de Reservas*.
- PETERS K. E., SCHEUERMAN G. L., LEE C. Y., MOLDOWAN J. M., REYNOLDS R. N., and PENA M. M. 1992) Effects of refinery processes on biological markers. *Energy Fuels* 6, 560–577.
- PETERS K.E., MOLDOWAN J.M. *Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1993, 363 p.
- PETERS K.E., WALTERS C.C., MOLDOWAN J.M., *Biomarker Guide - Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history, Volume 2* Cambridge University Press, United Kingdom, 2004, 1155 p.

- PETERS K.E., WALTERS C. y MOLDOWAN J.M. (2005) "The Biomarker Guide (2nd Edition)",; Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments". Englewood Cliff, NJ. Prentice Hall. 476 p.p.
- PHILIPPI G.T. (1977). On the Depth, Time and Mechanism of Origin of the Heavy to Medium Gravity Naphtenic Crude Oils. *Geochem. Cosmochim. Acta*, Vol. 41, pp. 33-55.
- PHILIPPI G.T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 1021-1049 (1965).
- PHILIP P. (1985). Biological markers in fossil fuel production, in *Mass Spectrometric Reviews*, Vol. 4 No. 1, pp. 1-54.
- PHILIP R. P. (1985) *Fossil Fuel Biomarkers. Applications and Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 294p.
- POWELL T. G. y MCKIRDY D.M. (1973). The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments: *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 37, pp. 623-633.
- PRICE L.C. (1976). Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *AAPG Bull.*, Vol. 60, No. 2, pp.213-244.
- RADKE M. y WELTE D. (1983). The Methylphenantrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, in Bjoroy M. et al., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1981: Chichester, Wiley*, pp. 504-512.
- RADKE M., WELTE D.H. y WILLSCH H. (1982). 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, pp.1-10.
- RADKE M., WELTE D.H. y WILLSCH H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type, in Leythaeuser D. y Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem.*, Vol. 10, pp. 51-63.
- RHOADS D. C. and MORSE J. W. (1971) Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins. *Lethaia* 4, 413-428.
- SALVADOR A. and HOTZ E.E., 1963. Petroleum occurrence in the Cretaceous of Venezuela: *Frankfurt, Proc. 6th World Petrol. Congr.*, V. 1, p. 130-137.
- SCHNITZER M. and KHAN S. U. (1972) *Humic Substances in the Environment*. Dekker, New York.
- SCHOWALTER T.T. (1979). Mechanisms of Secondary Hydrocarbons Migration and Entrapment. *AAPG Bull.*, Vol. 63, No. 3, pp. 723-760.
- SEIFERT W. and MOLDOWAN J. (1981) "Palaeoreconstruction by biological markers". *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 45, p. 783-794.
- SEIFERT W.K. and MOLDOWAN J.M. (1978) "Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, no. 1, p. 77-95.

- SEIFERT W.K. y MOLDOWAN J.M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration, in *Methods in Geochemistry and Geophysics* (Johns R.B., ed.), Vol. 24, pp.261-290.
- SILLIMAN J., LI M., YAO H. y HWANG R. (2002). Molecular Distributions and geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming. *Organic Geochemistry* Vol. 33, pp. 527-544.
- SILVERMAN S.R. (1965). Migration and segregation of oil and gas, in Young A. y Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments: Tulsa, AAPG Memoir No. 4*, pp. 53-65.
- STAUFFER K.W. y BETORET C. (1979). Evaluación del Potencial Petrólifero de la Cuenca de Maracaibo: Informe Corpoven, S.A., Departamento de Exploración, 84 p.
- SUTTON F.A. (1946) "Geology of Maracaibo Basin, Venezuela". *AAPG Bull.*, vol. 30, no. 10, p. 1621-1741.
- TALUKDAR S. y MARCANO F. (1994). Petroleum system of the Maracaibo Basin, Venezuela, in Magoon L.B. y Dow W.G., eds., 1994. *The Petroleum System – From Source to Trap: Tulsa, AAPG Memoir 60*, pp. 463-481.
- TALUKDAR S., GALLANGO O. y RUGGIERO A., 1985. Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela como rocas madres de petróleo: Caracas, VI Congreso Geológico Venezolano, Mem., octubre 1985, Tomo VI, p. 3606-3642.
- TALUKDAR S., GALLANGO O., and CHIN-A-LIEN M., 1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study, in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem*, vol. 10, no. 1/3, p. 261-279.
- TELNAES N., COOPER B., JONES B., 1991. Kerogen facies, biomarkers, trace metal contents, and spectral logs as indicators of oxicity and salinity, Upper Jurassic, North Sea. In: Manning, D.C. _Ed., *Organic Geochemistry Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. Manchester Univ. Press, Manchester, pp. 391–393.
- THOMPSON K.F.M. (1987). Fractionated Aromatic Petroleum and The Generation of Gas-Condensates: *Org. Geochem.*, Vol. 11, No. 6, pp. 573-590.
- TISSOT B.P., WELTE D.H. (1978). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin Heilderberg, 538 p.
- TISSOT B.P. and WELTE D.H. (1984) "Petroleum formation and occurrence (2nd Edition)". New York, Springer-Verlag, 699 p.
- TREIBS A., 1934. Chlorophyll und haminderivate in bituminosen gesteinen, erdo1en und erdwachsen und asphalten: *Ann. Chem.*, vol. 510, no. 1, p. 42-62.
- TYSON R. V. and PEARSON T. H. (1991) Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society of London, Special Publication, no. 58 (eds. R. V. Tyson and T. H. Pearson). Geological Society of London, London, pp. 1–24.

- U.N.I.T.A.R. (1982). II International Conference on Heavy Crude and Tar Sands: Caracas, Febrero 1982, Chapter I.
- VAN KREVELEN D. W. (1961). Coal: New Cork, elsevier, 514 p.
- VANDERBROUCKE M., DURAND B. and OUDIN J.L. (1983) Detecting migration phenomena in a geological series by means of C1-C35 hydrocarbon amounts and distributions, in Bjoroy M. et al., eds., Advances in Organic Geochemistry 1981: New York, Wiley, p. 147-155.
- VOLKMAN J.K., ALEXANDER R., KAKI R.I. and WOODHOUSE G.W. (1983) "Demethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, p. 785-794.
- WAPLES D.W. (1981). Organic Geochemistry for Exploration Geologist. Burges Publishing Co., Minneapolis, 230 p.
- WAPLES D.H. (1980). Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration. AAPG Bull., Vol. 64, pp. 916-926.
- WEC. (1997) Evaluación de pozos. Schlumberger.
- ZHAO-AN F. y PHILP R.P. (1987). Laboratory biomarker fractionations and implications for migration studies. Org. Geochem., Vol. 11, pp. 169- 175.

APÉNDICE A1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

GEOQUIMICA ORGANICA DEL PETROLEO

Se conoce con el término genérico de bitumen a aquellas sustancias naturales de variable color, dureza y volatilidad, compuestas principalmente por los elementos carbono e hidrógeno y casi siempre asociadas con materia mineral, en las cuales la fracción no mineral es soluble en disulfuro de carbono. El petróleo es una forma de bitumen, constituida principalmente por hidrocarburos. La palabra petróleo tiene sus raíces en los términos latinos *petra* (roca) y *oleum* (aceite). Popularmente, se ha denominado como petróleo a cualquier mezcla de hidrocarburos que puede ser producida a través de una tubería (Hunt, 1996).

El petróleo es uno de los más complejos y diversos materiales de interés geológico. Su estado natural puede ser sólido, líquido ó gaseoso, dependiendo de la naturaleza y concentración de los compuestos químicos que lo constituyen, junto con las condiciones de presión y temperatura imperantes en su ambiente natural. Cuando está acumulado en cantidades comerciales, el petróleo puede formar yacimientos de gas natural, de crudo o de asfalto (Escobar y Galárraga, 1987).

Químicamente, el petróleo está definido como una mezcla de hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos, que contiene azufre, oxígeno, nitrógeno y trazas de metales, principalmente vanadio y níquel (Tabla A1.1). La suma combinada de estos heteroátomos rara vez excede un 10 % en peso del crudo total (Escobar y Galárraga, 1987).

Los hidrocarburos presentes en el petróleo pueden clasificarse en: saturados (Parafinas normales, ramificadas y cíclicas), y aromáticos (bencenos y sus derivados policondensados con o sin sustituyentes alquílicos) (**Figura A1.1**). Entre los principales compuestos que contienen heteroátomos, se han identificado moléculas orgánicas sencillas, como benzotiofeno y sus derivados, porfirinas metálicas y sustancias orgánicas complejas, de alto peso molecular y estructuras aún no bien definidas, denominadas resinas y asfaltenos. Estos últimos dos grupos de compuestos, están constituidos por núcleos poliaromáticos condensados, unidos por cadenas las cuales pueden o no contener heteroátomos (Escobar y Galárraga, 1987).

Tabla A1.1 Composición elemental de crudos convencionales (Tomada de Hunt, 1996)

Elemento	Concentración (% en peso)
Carbono	83-87
Hidrógeno	11-15
Azufre	0,1-6
Nitrógeno	0,1-1,5
Oxígeno	0,3-1,2
Vanadio	5-1300 ppm
Níquel	1-150 ppm

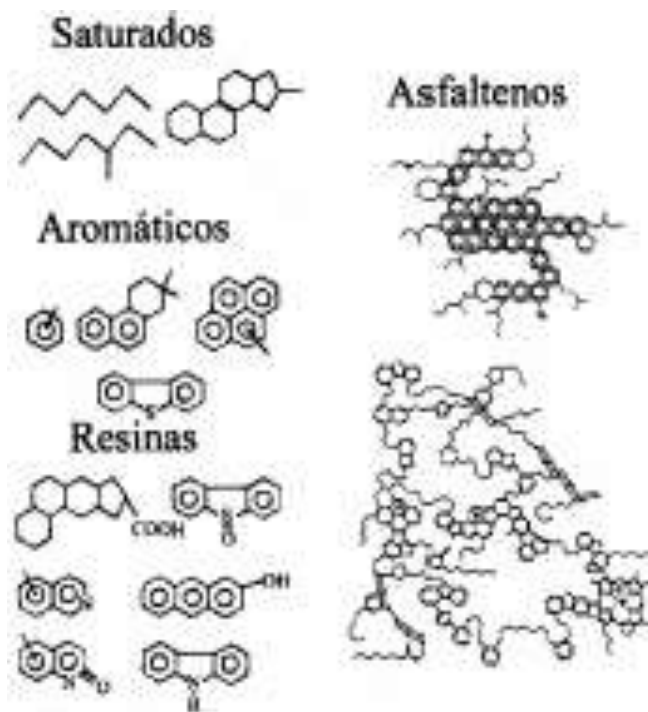


Figura A1.1 Tipos de hidrocarburos encontrados en el petróleo.

1..11

1.12 Clasificación de los crudos

La clasificación del petróleo se ha realizado atendiendo a las propiedades del crudo, las más usadas son:

CLASIFICACIÓN SEGÚN LA GRAVEDAD API (U.N.I.T.A.R., 1982)

Se fundamenta en los valores de gravedad específica y viscosidad a temperatura ambiente del crudo. De acuerdo a los datos, se tiene la siguiente clasificación:

- **Crudos Convencionales:** Desde 52,5° hasta 25,1° API (densidad <0,904 g/cc)
- **Crudos Intermedios:** Desde 25,0° hasta 20,1° API (0,904 < densidad < 0,934 g/cc)
- **Crudos Pesados:** Desde 20,0° hasta 10,0° API (0,934< densidad <1,000 g/cc)
- **Crudos Extrapesados:** Menores de 10,0° API (densidad > 1 ,000 g/cc, viscosidad máxima de 10.000 cp)
- **Arenas Bituminosas:** Viscosidad mayor de 10.000 cp.

CLASIFICACIÓN DE CRUDOS SEGÚN SU COMPOSICIÓN (Tissot y Welte, 1984)

La clasificación por su composición puede ser establecida sobre la base de las cuatro familias o grupos de compuestos químicos que lo conforman: hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (abreviados como S.A.R.A., por las iniciales de los mismos). También toma en cuenta el contenido de azufre. De acuerdo a este criterio se tienen los siguientes tipos:

- **Crudos Parafínicos:** Presentan una concentración de hidrocarburos saturados mayor del 50%, incluyendo principalmente alcanos normales e isoalcanos y menos de 1% de azufre.
- **Crudos Nafténicos o Asfálticos:** Incluyen una concentración de más de 50% de hidrocarburos saturados, un porcentaje de naftenos mayor del 40%, y menos del 1% de azufre. Esta clase incluye crudos degradados, los cuales generalmente contienen menos del 20% de n-alcanos e isoalcanos.
- **Crudos Parafínicos-Nafténicos:** Poseen porcentajes moderados de resinas más asfaltenos (generalmente 5-15%), además presentan una concentración de hidrocarburos saturados mayor del 50%, conteniendo tanto alcanos normales como cicloalcanos y un porcentaje de azufre menor de 1%.

- **Crudos Aromáticos- Intermedios:** Contienen menos de 50% de hidrocarburos saturados; el contenido de aromáticos, resinas y asfaltenos sobrepasa el 50%; estos crudos presentan una concentración de n-parafinas menor del 10% y generalmente más del 1% de azufre.
- **Crudos Aromáticos-Nafténicos:** Presentan concentraciones de hidrocarburos nafténicos mayor del 25 %, menos del 50 % de hidrocarburos saturados, menos de 1 % de azufre y además presentan menos del 10 % de n-parafinas.
- **Crudos Aromáticos-Asfálticos:** Presentan un porcentaje de hidrocarburos saturados menor de 50 %, menos de 10 % de n-parafinas, menos de 25 % de nafténicos y más del 1 % de azufre.

ORIGEN Y GENERACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS

La gran diversidad de compuestos orgánicos y organometálicos que constituyen el petróleo, hace imposible pensar en un mecanismo sencillo para explicar el origen de un material tan variado y complejo. Las teorías para explicar el origen del petróleo, pueden ser divididas en dos grandes grupos, fundamentándose esta división en la naturaleza del material de partida. Así, se habla del origen inorgánico o abiogénico y del origen orgánico o biogénico del petróleo (Escobar y Galárraga, 1987).

La teoría inorgánica supone que los hidrocarburos se originaban de la reducción del carbono ígneo o metamórfico, o sus formas oxidadas a elevadas temperaturas, este proceso se originaba en estratos profundos (Dott, 1969; Escobar y Galarraga, 1987).

La teoría orgánica supone un origen a partir de la materia orgánica depositada, diseminada y preservada conjuntamente con los sedimentos de grano fino y/o lodos carbonáticos, en un ambiente sedimentario de baja energía, el cual es esencialmente anóxico. Posteriormente la alta temperatura, la profundidad de enterramiento de los sedimentos y el medio ambiente que los rodea permiten su transformación en hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996). Estudios sistemáticos realizados en las últimas décadas sobre muestras de sedimentos recientes, rocas sedimentarias y crudos, han apartado un gran número de evidencias geológicas y geoquímicas que favorecen un origen del petróleo a partir de

materiales orgánicos biológicos (Tissot y Welte, 1984; Haun, 1974a y b), entre las cuales destacan las siguientes:

- La asociación general con las rocas sedimentarias.
- La presencia de pequeñas cantidades de hidrocarburos en organismos vivos.
- La presencia de componentes biológicamente biosintetizados (biomarcadores) en el petróleo.
- La actividad óptica del petróleo.
- Las similitudes de las relaciones de isótopos estables de carbono entre la materia orgánica y el petróleo.

MATERIA ORGANICA

La materia orgánica es suministrada a la cuenca en forma de partículas coloidales (vivas o muertas) o en solución acuosa. Este material puede ser autóctono del ambiente de deposición (proviene de la columna de agua suprayacente o directamente del sedimento donde se acumula) o, alóctono (se origina en otro medio); el medio puede ser óxico, anóxico o disóxico.

La materia orgánica sedimentada pertenece a dos tipos:

1.13 Materia Orgánica Húmica

Proviene principalmente de plantas continentales, generalmente se incorpora a los sedimentos bajo condiciones oxidantes. Consiste de esporas transportadas por el viento, polen, resinas, ceras, otros restos orgánicos y material leñoso derivado de plantas superiores (troncos, hojas, etc.) transportado a las cuencas por ríos o por descargas submarinas. Este material sedimentado, puede ser re TRABAJADO por bacterias, hongos u organismos bentónicos marinos, cuyos residuos metabólicos son un aporte adicional a la materia orgánica en sedimentos (Hunt, 1979).

La degradación biológica de estos restos de plantas y animales es catalizada por microorganismos y genera sustancias húmicas, productos que, junto con la biomasa bacteriana muerta, tiende a asociarse en estructuras químicas complejas (geopolímeros). Las sustancias húmicas son una mezcla de numerosos compuestos que pueden variar en su composición, pero que tienen características de solubilidad similares. Bajo este contexto, las sustancias húmicas se

clasifican en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas. La materia orgánica depositada en suelos y en sedimentos recientes que es insoluble en hidróxido de sodio se denomina humina; la fracción que precipita al adicionar ácido clorhídrico a la solución anterior (hasta pH = 2) se conoce como ácidos húmicos y el material orgánico que permanece aún en solución, se denomina ácidos fúlvicos (Schnitzer y Khan, 1972; Tissot y Welte, 1984).

La importancia de las sustancias húmicas en la geoquímica del petróleo, radica en que han sido propuestas como un paso intermedio en las transformaciones de las moléculas vivientes al kerógeno, por lo cual se puede considerar a la humina como precursor del kerógeno (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).

1.14 Materia Orgánica Acuática o sapropélica

Proviene de plantas y organismos marinos o lacustres, generalmente es enterrada bajo condiciones anaeróbicas por lo que sobrevive a la destrucción de los microorganismos.

En general, las aguas marinas contienen en la región eufótica un 95% de su biota en forma de zooplancton y fitoplancton, y su productividad biológica está controlada por la luz, temperatura y composición del agua de mar (Tissot y Welte, 1984). Los principales productores de materia orgánica entre los componentes del fitoplancton, son las diatomeas unicelulares con un esqueleto silíceo, presentes principalmente en zonas templadas y frías; las peridíneas con esqueleto algal y las cocolitóforas con un esqueleto calcáreo, ambas típicas de aguas tropicales, (Hunt, 1996).

Existe un tercer tipo de material alterado (reciclado) denominado "inertinita", prácticamente son partículas de "carbón muerto" que no son afectadas por la temperatura y no producen petróleo ni gas. La inertinita está constituida por huesos de mamíferos, algunas ceras y resinas de alto peso molecular (tipo ámbar) y una pequeña fracción de tejidos vegetales muy oxidados y restos de hongos (Hunt, 1996).

MEDIO AMBIENTE DE DEPOSITACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

El medio ambiente adecuado para la depositación de la materia orgánica está restringido a lugares acuáticos. Los ambientes marinos y lacustres fueron definidos como óxicos, dióxicos y anóxicos según los biólogos Rhoads y Morse (1971). Esta clasificación

depende del contenido de oxígeno como se ve en la Tabla A1.2. Los microorganismos que viven en estos medios ambientes se llaman aeróbicos, disaeróbicos y anaeróbicos respectivamente. Éstos necesitan de cierta cantidad de oxígeno para sobrevivir; entre los organismos aeróbicos se tiene a los bénticos, de características aeróbicas; los disaeróbicos necesitan menos oxígeno para vivir y los anaeróbicos viven sólo en sistemas donde hay ausencia de oxígeno. Dentro de estos organismos puede mencionarse a las bacterias sulfato reductoras, quienes reducen los iones sulfato del agua de mar para obtener el oxígeno requerido para realizar sus procesos metabólicos (Hunt, 1996).

**Tabla A1.2 Contenido de Oxígeno en el Agua en Medio Ambiente Marino y Lacustre.
(Tomado de Tyson y Pearson., 1991)**

	Oxico	Dióxico	Anóxico
Contenido de O ₂ /H ₂ O MI/l	O ₂ > 1	0, 1 <O ₂ < 1	O ₂ <0,1

La energía del medio es un parámetro muy importante. Regímenes altos en energía, conducen más bien a un evento de erosión, en lugar de depositación, o a la acumulación de sedimentos de grano grueso. Estos últimos no permiten la retención de partículas orgánicas de baja densidad, y a su vez favorecen una amplia difusión de oxígeno, promoviendo la oxidación del material orgánico acumulado. Por otra parte, si el nivel de energía es muy bajo, prácticamente no hay aportes de sedimentos (y materia orgánica) al medio. La situación ideal, comprende un balance entre un régimen de baja energía que permita la depositación simultánea de partículas de sedimento del tamaño de arcilla y materia orgánica, y una velocidad de sedimentación no muy alta, que evite la dilución de la materia orgánica por sedimentos inorgánicos (Tissot y Welte, 1984).

La adición de minerales de diámetro reducido, particularmente de partículas finas de minerales de arcilla, a una columna de agua con materia orgánica disuelta o en partículas, puede promover la adsorción de aminoácidos, azúcares, sustancias fenólicas, etc., sobre la superficie de estos minerales, conduciendo a fenómenos de coprecipitación y floculación. Estos procesos favorecen la incorporación de las sustancias orgánicas disueltas o en partículas, a la

columna sedimentaria (Tissot y Welte, 1984).

Otro aspecto importante, es que la depositación de sedimentos de grano fino limita el acceso del oxígeno molecular disuelto, favoreciendo la preservación de la materia orgánica. Los microorganismos presentes en estos medios consumen rápidamente el oxígeno disponible, y se establecen condiciones anaeróbicas ($Eh < 100$ mV), donde eventualmente se producirá H_2S ($Eh < 0$ mV), por la acción de bacterias anaeróbicas reductoras del ión sulfato presente en las aguas del mar. Todo esto conduce a un ambiente sedimentario donde se establece una columna de agua estratificada, en la cual el oxígeno está restringido a los niveles superficiales iluminados (zona eufótica), mientras que las aguas del fondo están saturadas con H_2S (Tissot y Welte, 1984).

PRESERVACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

La preservación de la materia orgánica en los sedimentos, difiere según su ambiente de depositación. En medios marinos, donde un 95% de la productividad primaria proviene del fitoplancton, la mayoría de la materia orgánica detrítica (muerta) es reciclada por organismos pelágicos (que nadan o flotan cerca de la superficie). La pequeña porción que alcanza el fondo, es en su mayor parte re TRABAJADA por organismos bénticos (que viven sobre o dentro del sedimento), los cuales se alimentan de detritos orgánicos. Sólo una fracción insignificante del material muerto, bajo las condiciones físico químicas apropiadas, es capaz de ser preservada e incorporada a los sedimentos, formando depósitos ricos en carbono orgánico. Se ha estimado que la velocidad de acumulación del carbono orgánico en los sedimentos, está en el orden de 4×10^6 ton./año, lo cual permite calcular que solo un 0,01% de la productividad primaria neta marina, es preservada anualmente. Comparando con medios continentales, prácticamente toda la materia orgánica depositada en los suelos es descompuesta y reciclada, y las acumulaciones están esencialmente restringidas a los depósitos de turba en pantanos, así como algunas capas ricas en carbono orgánico que se observan en ciertos sedimentos lacustres. Sin embargo, los lagos y pantanos contienen un volumen de agua muy pequeño comparado con el de los océanos, por lo que puede concluirse que la mayor parte de la preservación del carbono orgánico en la corteza terrestre ocurre en los sedimentos marinos (Killops y Killops, 1993).

El contenido de carbono orgánico en un sedimento refleja la influencia de factores que aumentaron o preservaron la materia orgánica o bien, de aquellos con tendencia a destruir o diluir dicha materia. Los factores que tienden hacia el aumento son: mayor cantidad de material orgánico sedimentario, bajo contenido de oxígeno en el agua, incluida la intergranular del sedimento, sedimentación lenta, baja actividad microbiana y preponderancia de grano fino en las rocas. Las que favorecen la disminución de material orgánico son: bajo nivel de sedimentos orgánicos, alto porcentaje de sedimentación inorgánica, alto contenido de oxígeno en el agua, fuerte actividad bacteriana, y grano grueso de los sedimentos.

Estos factores no actúan independientemente sino que varían con los distintos ambientes sedimentarios; los tipos de organismos también cambian entre diferentes ambientes y su aporte bioquímico a los sedimentos también varía. Los procesos que degradan o destruyen la materia orgánica tampoco son uniformes; ciertas sustancias como las proteínas y azúcares son destruidas con relativa facilidad, otras como los lípidos y ligninas son resistentes y por ello, tanto la composición y concentración de la fracción de la materia orgánica del sedimento varía con el ambiente.

ETAPAS DE TRANSFORMACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

Un esquema general de evolución de la materia orgánica, desde su depositación hasta el comienzo del metamorfismo, debe considerar los siguientes pasos: diagénesis, catagénesis y metagénesis (Figura A1.2) (Tissot y Welte, 1984).

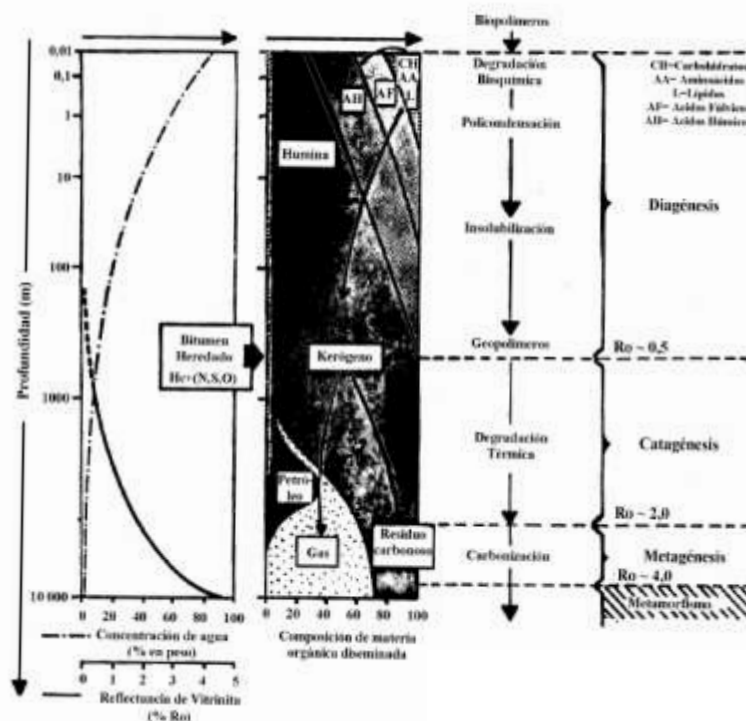


Figura A1.2 Esquema general de evolución de la materia orgánica, desde su depositación hasta el comienzo del metamorfismo (tomado de Tissot y Welte, 1978)

1.15 Diagénesis

Es el proceso a través del cual el sistema bajo consideración tiende a alcanzar un equilibrio bajo condiciones de soterramiento somero y mediante el cual los sedimentos se consolidan formando rocas (Tissot y Welte, 1984); la temperatura se mantiene por debajo de 50°C, produciendo decarboxilación, desaminación, polimerización y reducción, siendo el principal agente de transformación la actividad bacteriana.

Los sedimentos depositados en un medio subacuático, contienen gran cantidad de agua (la porosidad es mayor del 80% en lodos arcillosos a 5 cm. de profundidad, y el agua representa el 60% del peso total del sedimento), minerales, materia orgánica muerta, (autóctona y alóctona, así como materiales retrabajados) y numerosos microorganismos. Tal mezcla proviene de varios procesos sedimentarios y de componentes primarios de diferentes orígenes (Tissot y Welte, 1984).

Durante la diagénesis temprana, el principal agente de transformación del sistema es la actividad microbiana. Los microorganismos aeróbicos que viven en los estratos superiores de los sedimentos consumen el oxígeno libre. Los organismos anaeróbicos reducen los iones sulfato para obtener oxígeno requerido para sus procesos metabólicos (Tissot y Welte, 1984).

La energía necesaria para llevar a cabo estas reacciones, es proporcionada por la descomposición de la materia orgánica, en cuyo proceso esta última es convertida en dióxido de carbono, amoníaco y agua. La eficiencia de esta conversión usualmente es alta en sedimentos tipo arenas, donde la circulación del agua es favorable, pero es bastante baja en los limos y lodos. Al mismo tiempo, el potencial de óxido-reducción (Eh) decrece abruptamente y el pH se hace ligeramente alcalino. Ciertos minerales como la calcita (CaCO_3) y el cuarzo (SiO_2) pueden disolverse, alcanzar la saturación y reprecipitar, junto con minerales autógenos como los sulfuros de hierro, cobre, plomo, zinc y la siderita (Tissot y Welte, 1984).

Dentro del sedimento, la materia orgánica también avanza hacia condiciones de equilibrio termodinámico. Los biopolímeros que constituyen los organismos vivos (proteínas

y carbohidratos) son destruidos a monómeros por la actividad bacteriana durante la sedimentación y la diagénesis inicial. Posteriormente, sus constituyentes se van progresivamente insertando dentro de nuevas estructuras policondensadas (geopolímeros) que son precursores del kerógeno. De modo análogo al estudio de la materia orgánica en los suelos, se postula que estos geopolímeros evolucionan desde ácidos fúlvicos a ácidos húmicos y finalmente a huminas, incrementando su complejidad estructural y grado de polimerización, y disminuyendo su concentración de grupos funcionales hidrolizables. En aquellas situaciones naturales en las que el volumen de depositación de la materia orgánica derivada de plantas superiores continentales, predomina en comparación con la contribución de la materia mineral inorgánica, se forma una acumulación especial denominada turba, la cual evoluciona posteriormente a carbón marrón (lignito y carbón bituminoso). En todos los casos, el hidrocarburo más abundante formado durante la diagénesis es el metano, aunque en la etapa de la diagénesis final, la materia orgánica puede producir CO₂, H₂O y algunos compuestos heteroatómicos pesados (Tissot y Welte, 1984).

El punto final de la diagénesis de la materia orgánica sedimentaria, se establece por conveniencia en aquel nivel donde los ácidos húmicos extraíbles de los sedimentos, se han reducido a su mínima expresión, y en donde la mayoría de los grupos funcionales carboxílicos de la materia orgánica han sido removidos. Esto es equivalente al límite entre el carbón marrón (sub-bituminoso) y carbón duro (bituminoso de alto volátil), y corresponde a un valor de reflectancia de la vitrinita de aproximadamente 0,5 % (Tissot y Welte, 1984).

1.16 Catagénesis

Durante la catagénesis, la materia orgánica está expuesta a incrementos de la temperatura, la cual varía entre 50°C (122°F) y 200°C (392°F), y altas profundidades de enterramiento, estos incrementos de temperatura y presión colocan de nuevo al sistema fuera de equilibrio termodinámico, trayendo como consecuencia la producción de nuevos cambios químicos y físicos lo cual generará la degradación térmica del kerógeno para producir hidrocarburos bajo condiciones reductoras.

En esta etapa se produce la "ventana de petróleo" o "zona principal de génesis del

petróleo". La ventana de petróleo es el intervalo de profundidad dentro del cual la roca fuente genera y expulsa la mayor parte del crudo (petróleo líquido) (Hunt, 1996).

1..17 Metagénesis

Esta es la última etapa en la alteración térmica de la materia orgánica. Durante esta etapa, los cambios en el kerógeno son bastante simples y las temperaturas dominantes son mayores a 200-250°C (392-482°F). La producción de metano disminuye y se da comienzo a la generación de un material rico en carbono que es precursor del grafito (Hunt, 1996).

Durante esta etapa los minerales son severamente transformados; por ejemplo, los minerales de arcilla pierden el agua intersticial, obteniendo un mayor grado de cristalinidad; los óxidos de hierro que contienen agua estructural (goetita), cambian a óxidos sin agua (hematita), etc. Ocurren eventos severos de presión-disolución y la roca sufre un alto grado de recristalización, formándose por ejemplo una cuarcita a partir de una arenisca cuarzosa. Las rocas alcanzan condiciones de temperatura que conducen a la metagénesis del kerógeno (Tissot y Welte, 1984).

KERÓGENO

La materia orgánica preservada es frecuentemente designada con el nombre de kerógeno, el cual no es aplicable a toda la materia orgánica sedimentada, sino a aquella que ha sido convertida por procesos bacterianos y químicos, durante el soterramiento, en un polímero complejo, de alto peso molecular, con bajo contenido de nitrógeno y oxígeno y además insoluble en solventes alcalinos acuosos o en solventes orgánicos comunes (Durand, 1980); el resto de la fracción extraíble con solventes orgánicos se conoce como bitumen (material orgánico soluble en solventes orgánicos) y representa entre el 1 y el 20 % de la fracción orgánica. (Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984). Existen tres tipos de kerógeno:

1..18 Kerógeno Tipo I

Rico en macerales del grupo de las liptinitas (alginitas o material amorfo derivado de

restos de bacterias), y con un potencial generador de petróleo alto. Presenta valores de la relación atómica H/C inicialmente altos (1,5 ó más) y valores O/C bajos (menores de 0,1). Este tipo de kerógeno consta de mucho material lipídico, particularmente con cadenas alifáticas largas.

1..19 Kerógeno Tipo II

Se encuentra frecuentemente en muchas rocas madres y en lutitas petrolíferas, siendo el más común en la naturaleza. Generalmente está relacionado con sedimentos marinos, en donde la materia orgánica autóctona, derivada de una mezcla de fitoplancton, zooplancton y materia orgánica bacteriana, ha sido depositada en un ambiente reductor. Exhibe valores de la relación atómica H/C relativamente altos, aunque inferiores al del tipo I, y valores de O/C bajos.

El azufre también puede estar presente en cantidades considerables, formando parte de sistemas cíclicos y posiblemente también como enlaces sulfuro. En aquellos casos donde el azufre es abundante (8 a 14% en peso de S orgánico) y la relación atómica S/C es mayor que 0,04 se habla de kerógeno tipo II-S.

1..20 Kerógeno Tipo III

Se refiere al kerógeno del tipo vitrinita, con valores de la relación atómica H/C inicialmente bajos (usualmente menores de 0,1) y un valor de O/C inicial alto (entre 0,2 y 0,3). Este tipo de kerógeno es comparativamente menos favorable para la generación de crudo que los tipos I y II, aunque puede producir cantidades importantes de gas, particularmente metano si es proveniente de plantas superiores continentales y contiene muchas partículas vegetales identificables al microscopio.

ROCA MADRE

Una roca madre está definida como una roca sedimentaria que posee la cantidad y el tipo de materia orgánica aptos para producir petróleo aunado a la capacidad de generar y expulsar suficiente cantidad de hidrocarburos para formar una acumulación de petróleo o gas.

Una roca madre potencial es aquella que es inmadura para generar petróleo en su ambiente natural pero formará significantes cantidades de petróleo cuando la temperatura aumente durante el soterramiento de la misma. Una roca madre efectiva es aquella que ha formado y expulsado petróleo hacia un yacimiento. Esta puede ser activa (expulsando actualmente) o inactiva (por ejemplo a causa de su levantamiento por erosión o enfriamiento). Las técnicas para reconocer rocas madres han sido desarrolladas midiendo la cantidad, calidad y nivel de maduración de la materia orgánica en rocas asociadas con producción de petróleo. Las correlaciones roca madre-petróleo ayudaron a establecer que una roca madre lía producido y expulsado petróleo hacia una roca yacimiento (Hunt, 1996).

Las rocas madres no se forman en regímenes de alta energía donde los granos gruesos clásticos son depositados (por ejemplo, arenas silíceas u oolitas calcáreas) o donde los arrecifes crecen. Las rocas madres generalmente se forman de sedimentos de grano fino (arcillas y marga) en medio ambientes de baja energía donde los sedimentos orgánicos son depositados y preservados. Las rocas ricas en materia orgánica son de color gris oscuro, negro o marrón chocolate, reflejando su relativamente alta razón volumétrica de materia orgánica sobre los minerales (Jacobson, 1991).

Para la evaluación de una roca madre con potencial de generación de petróleo es importante tener en cuenta tres factores: tipo de materia orgánica, cantidad de materia orgánica y maduración térmica (Durand, 1980; Tissot y Welte, 1984).

Los niveles mínimos de concentración de materia orgánica, en términos del tenor en carbono orgánico de la roca madre, han sido considerados por numerosos autores (Ronov, 1958 y Gehman, 1962 en Tissot y Welte, 1984). Se ha escogido, de modo empírico, valores de concentración de carbono orgánico en el orden de 0,3% en peso para calizas y 0,5% en lutitas; estos valores representan niveles mínimos de kerógeno necesarios para generar una concentración de hidrocarburos suficiente como para que sea posible su expulsión de la roca madre.

El tipo de materia orgánica más adecuado para la generación de petróleo es estimado a través del análisis elemental del kerógeno. La clasificación más utilizada a estos fines es la de Van Krevelen, 1950, 1984; en Tissot y Welte, 1984. El kerógeno más apto para la generación de crudo, es aquel que presenta una relación atómica H/C alta (1,3-1,6) y O/C baja (0,15-0,20).

La madurez de una roca madre está referida al estado evolucionario del kerógeno. Las

transformaciones del mismo en petróleo están controladas principalmente por temperatura, presión e interacciones con la matriz inorgánica. El kerógeno puede ser visualizado como una mezcla de núcleos aromáticos, enlazados químicamente por intermedio de una matriz parafínica, rica en hidrógeno. (Durand, 1980).

La literatura de geoquímica orgánica presenta varios métodos para la determinación del nivel de madurez térmica del kerógeno, en función del comienzo, máximo y final de la "ventana del petróleo" o "zona principal de formación del petróleo" (Tissot y Welte, 1984). Los más utilizados en la actualidad son la reflectancia de la vitrinita (R_m) y el "Índice tiempo-temperatura" (TTI= Time - Temperature Index).

La vitrinita (Van Krevelen, 1961) es un maceral derivado de tejidos de plantas superiores. Las medidas de reflectancia de vitrinita se realizan generalmente a través de un microscopio provisto de un fotómetro de Berek (Hoffmann y Jenkner, 1932 en Escobar, 2003) y un objetivo de inmersión en aceite, utilizando secciones pulidas de rocas.

La maduración del kerógeno se refleja en un aumento en el ordenamiento de los macerales, a medida que la matriz parafínica del mismo, reacciona para formar petróleo. Por correlaciones con otros parámetros de maduración de la roca madre, y a través de estudios experimentales, se ha determinado valores de R_m entre 0,5-0,7 y 1,3% para los límites de la ventana del petróleo (Tissot y Welte, 1984). Estos son valores generalizados, que dependen esencialmente de la estructura y composición química del kerógeno.

El método TTI (Waples, 1980) considera los efectos combinados de tiempo y temperatura en el establecimiento de la madurez del kerógeno. La implementación del modelo requiere de la reconstrucción de la historia de soterramiento, junto con perfiles de paleotemperaturas, para cada roca madre potencial. La relación tiempo-temperatura se establece sobre la base de suponer una cinética de primer orden para las reacciones de transformación del kerógeno en petróleo y kerógeno más maduro. Por calibración con otros parámetros de maduración de rocas madres, Waples reporta valores de TTI= 15, 75 y 160, respectivamente, para el comienzo, máximo y final de la ventana del petróleo.

MIGRACION DEL PETROLEO

La sumatoria de eventos que transcurren desde la generación de fluidos orgánicos por parte del kerógeno, hasta la formación de un yacimiento de crudo o de gas, ha sido englobada

bajo el nombre genérico de migración (Figura A1.3). La migración comprende el proceso de transporte del petróleo, desde la roca madre, hasta su lugar de acumulación (Tissot y Welte, 1984).

La migración de hidrocarburos es un proceso que se lleva a cabo debido a la generación térmica de líquidos, gases y CO₂ creando presiones internas de restauración que producirán microfracturas, cuando estas sean mayores que el gradiente de fractura de la roca madre, lo cual produce un incremento de la permeabilidad.

Los factores que controlan la dirección del movimiento de los fluidos fuera de la roca madre son la existencia o desarrollo de patrones de fracturas, más los cambios químicos que influyen en la permeabilidad (presión en solución, disolución, recristalización y cementación), creando caminos y sellos. La migración primaria es impulsada principalmente por la generación de petróleo (Hunt, 1996).

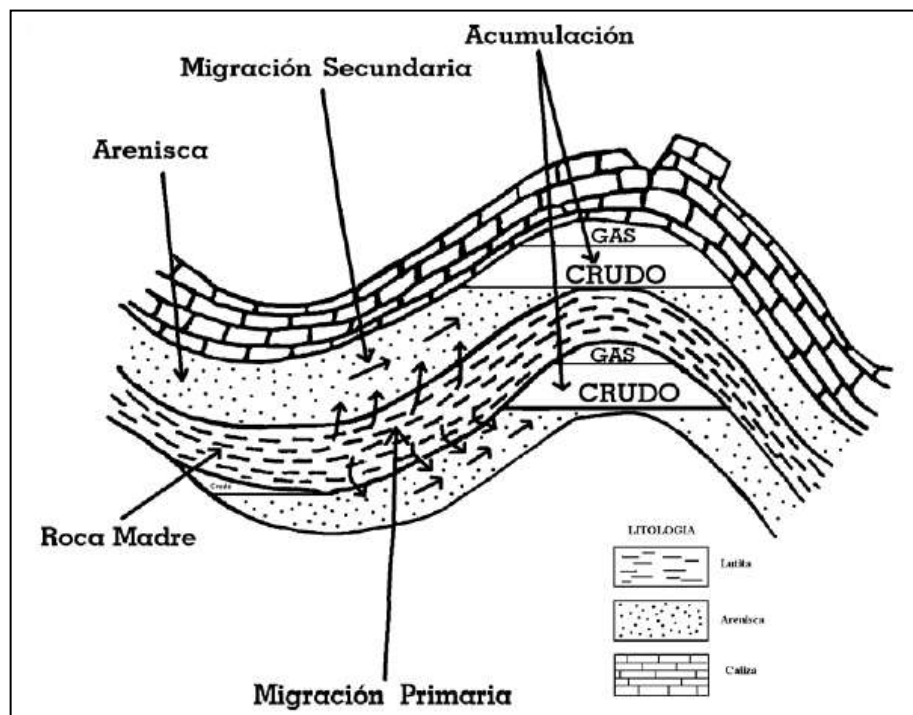


Figura A1.3. Migración del petróleo. (Tomada de Tissot y Welte, 1984)

El proceso de migración fuera de la roca madre está relacionado con la porosidad y permeabilidad de la roca madre, Hall et al. (1986) encontraron que en lutitas con una porosidad de 5% hasta 10% en la ventana de generación de petróleo, el diámetro medio de poro es mayor

de 5 nm. Sin embargo, una evaluación de las medidas por diferentes técnicas indicaron que una cantidad importante de la porosidad total esta constituida por microporos y ultramicroporos (diámetro < 2 nm), los cuales están por debajo del intervalo de medición de las técnicas.

La permeabilidad promedio de las rocas madres varía entre 10^{-3} y 10^{-11} darcys, siendo estas condiciones muy drásticas como para que migren los hidrocarburos generados, pero las microfracturas creadas son lo suficientemente permeables (permeabilidad = (ancho de la fractura)³) para permitir el flujo hacia la roca yacimiento, pero a su vez la baja porosidad que rodea la microfractura actúa como un colador molecular, es decir, las moléculas más grandes se quedan atrapadas en el espacio poral. En la Tabla A1.3 se muestra el diámetro molecular de algunas moléculas en el yacimiento, a fines de su comparación con las permeabilidades posibles en rocas madres. (Hunt, 1996).

**Tabla A1.3 Diámetro Efectivo de las Moléculas de los Fluidos del Yacimiento.
(Tomado de Tissot y Welte, 1972)**

Molécula	Diámetro (nm)
Agua	~0,3
Metano	0,38
n-alcanos	0,47
Ciclohexano	0,48
Estructuras complejas de anillos	1 - 3
Moléculas de asfaltenos	5 - 10

1..21 Migración Primaria

La migración primaria es el proceso mediante el cual el bitumen (materia orgánica soluble en solventes orgánicos) abandona la roca madre hasta alcanzar conductos más permeables

La migración primaria del petróleo en una roca madre con un contenido de Carbono Orgánico Total (COT) de 2% o más ocurre inicialmente en forma de un bitumen que absorbe agua y se expande hacia los microporos y entre la separación de los planos de los estratos para formar un bitumen saturado con agua, luego, el bitumen se mezcla con gas ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) del kerógeno y migra hacia la roca almacén como una mezcla de petróleo y gas. Esto puede ocurrir

como una fase simple o separada, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura (Hunt, 1996).

Los mecanismos de migración primaria han sido englobados dentro de dos tipos principales. Uno de ellos depende del agua para mover el petróleo en la roca madre, mientras que el otro mueve al petróleo en una fase orgánica independiente de cualquier movimiento del agua asociada (Jones, 1981). El primer tipo incluye la disolución molecular del crudo o gas en agua, la disolución micelar o coloidal, la formación de emulsiones y la difusión. El segundo tipo comprende una fase orgánica separada de crudo o de gas, así como la disolución de crudo en gas, o de gas en crudo. Actualmente se piensa que los mecanismos más probables para explicar la migración primaria, son aquellos que involucran una fase orgánica continua (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996). Dentro de las razones propuestas para justificar tal aseveración, puede mencionarse que la formación del petróleo tiene lugar esencialmente a profundidades en las que la mayor parte del agua presente originalmente en los sedimentos, ya ha sido expulsada.

1..22 Migración Secundaria

Se ha definido como el movimiento de los componentes del petróleo a través de rocas yacimiento permeables y rocosas cuyos poros están originalmente saturados con agua. La presencia de fracturas en estas, conocidas bajo el nombre genérico de fallas o diaclasas, puede en algunos casos facilitar este proceso (Tissot y Welte, 1984; Schowalter, 1979).

Bajo condición hidrostática, la migración secundaria depende básicamente de un compromiso entre dos fuerzas; la propiedad de los hidrocarburos de flotar en un medio acuoso, debido a su menor densidad (flotación), y la presión capilar. Esta ha sido definida, para el caso de un fluido atravesando un poro, como la diferencia de presión entre las dos fases petróleo-agua. Depende de la tensión interfacial entre las fases (petróleo-agua), el radio del orificio del poro de la roca, y la humectabilidad. Este último termino se define como el trabajo necesario para separar un fluido de un sólido, lo cual es función de la energía interfacial combinada de los sistemas petróleo-agua, petróleo-roca y agua- roca (Schowalter, 1979).

En general, el proceso de migración promueve una serie de cambios en la composición de los fluidos orgánicos móviles, cambios promovidos por segregación gravitacional

(Silverman, 1965 en Escobar, 1988), ya que las moléculas pesadas viajan con mayor lentitud, o por geocromatografía (Seifert y Moldowan, 1981) o cromatografía natural (Chakhmakhchev et al., 1983; Leythaeuser et al., 1982; Vanderbroucke et al., 1983 en Escobar, 1988), por retención selectiva de moléculas heteroatómicas con grupos funcionales polares, los cuales interactúan con la superficie de las arcillas. La parte no polar del crudo también puede ser alterada. Con el aumento en la distancia de migración, el máximo en la curva de distribución de n-alcenos por cromatografía de gases, es desplazado hacia parafinas con menor número de átomos de carbono (Waples, 1981). Además, las relaciones saturados/aromáticos y alcanos normales/cicloalcanos pueden aumentar con el incremento en la distancia de migración (Vanderbroucke, 1983).

La migración secundaria culmina con la formación de campos petroleros, pero eventos tectónicos tales como fallamiento, plegamiento o levantamiento, pueden producir redistribuciones de llenado de petróleo y gas, iniciando una fase adicional de migración secundaria. Cuando este fenómeno produce una nueva acumulación, se llama remigración o migración terciaria (Tissot y Welte, 1984).

ACUMULACIÓN DEL PETROLEO

Los requisitos geológicos para la acumulación del petróleo son: un cuerpo de roca porosa y permeable (roca yacimiento) y una roca impermeable, denominada sello. En conjunto constituyen una trampa que permite que el petróleo se acumule en el espacio intergranular (poros) de la roca yacimiento la originalmente tienen agua intersticial (Cohem, 1998).

Una trampa constituye una barrera geológica a la migración del petróleo, y está representada por un estrato de roca impermeable (y geometría apropiada), o alguna falla sellada, los cuales impiden el movimiento del petróleo en ese punto.

La formación de una trampa se debe a movimientos terrestres tectónicos los cuales producen plegamiento, fracturas, en una misma o varias etapas, o por transformaciones estratigráficas (cambio de facies). También se puede encontrar petróleo en lutitas fracturadas, pero este caso no es muy común. Ocasionalmente las rocas ígneas y metamórficas son almacenadoras de cantidades comerciales de petróleo, sólo si se localizan próximas a una secuencia sedimentaria de petróleo (Tissot y Welte, 1984).

En el curso de la migración, el petróleo se acumula en la primera trampa encontrada, donde el gas, crudo y agua se separan atendiendo a sus densidades relativas. La acumulación

progresiva de crudo y gas, desplaza al agua originalmente presente en los poros de las rocas que constituyen la trampa. Cuando la trampa está llena de hidrocarburos, y la superficie de contacto agua-crudo sobrepasa el punto de saturación, el crudo sigue su camino ascendente y alcanza una segunda trampa. Pero el gas situado en la primera trampa por encima del crudo, continua acumulándose en esta, por lo que eventualmente expulsará todo el crudo, y el gas que alcance posteriormente a la primera trampa (gas sobrante) proseguirá su ruta hacia la segunda trampa, repitiéndose el proceso. Esto implica que, en una región donde existan varias estructuras sucesivas, desde el centro de la cuenca (más profundas) hacia los márgenes (cada vez menos profundas), y donde los desplazamientos del petróleo no están impedidos por movimientos de aguas subterráneas, se tendrá que las trampas más profundas serán gasíferas, las más alejadas, productoras de petróleo, y las más altas, en las proximidades del borde de la cuenca, únicamente acuíferas (Gussow, 1954).

La mayoría de las acumulaciones de petróleo se encuentran en rocas clásticas o detríticas, incluyendo areniscas y limolitas (altamente silíceas, conteniendo principalmente cuarzo), arcosas (arenisca derivada de granito, principalmente conteniendo cuarzo, feldespato y mica) y grauvacas (arenisca con partículas oscuras en forma de matriz, derivadas de rocas ígneas de grano fino). Las trampas en rocas elásticas, probablemente comprenden más del 60% de todas las acumulaciones de petróleo, y un adicional 30% se encuentra en yacimientos carbonáticos. El 10% restante se encuentran en yacimientos de lutitas fracturadas, rocas ígneas y metamórficas, etc. Sin embargo, más del 40% de los llamados yacimientos gigantes de petróleo y gas se encuentran en rocas carbonáticas (Tissot y Welte, 1984).

PROCESOS DE ALTERACIÓN DEL PETRÓLEO

Después de la migración y entrampamiento del petróleo, pueden ocurrir varios procesos que tienden a modificar drásticamente las características físicas y químicas de los hidrocarburos en el yacimiento (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996). En la Figura A1.4, se pueden apreciar los principales procesos de alteración.

La posible alteración del petróleo acumulado en el yacimiento, dificulta los estudios de correlación entre crudos para determinar génesis (correlación crudo-crudo), medio ambiente de depositación (marino o terrestre) y tiempo de generación (maduración térmica de la roca fuente al momento de generación y expulsión de los hidrocarburos), debido a los cambios que sufren algunos constituyentes del petróleo en su depósito determinado.

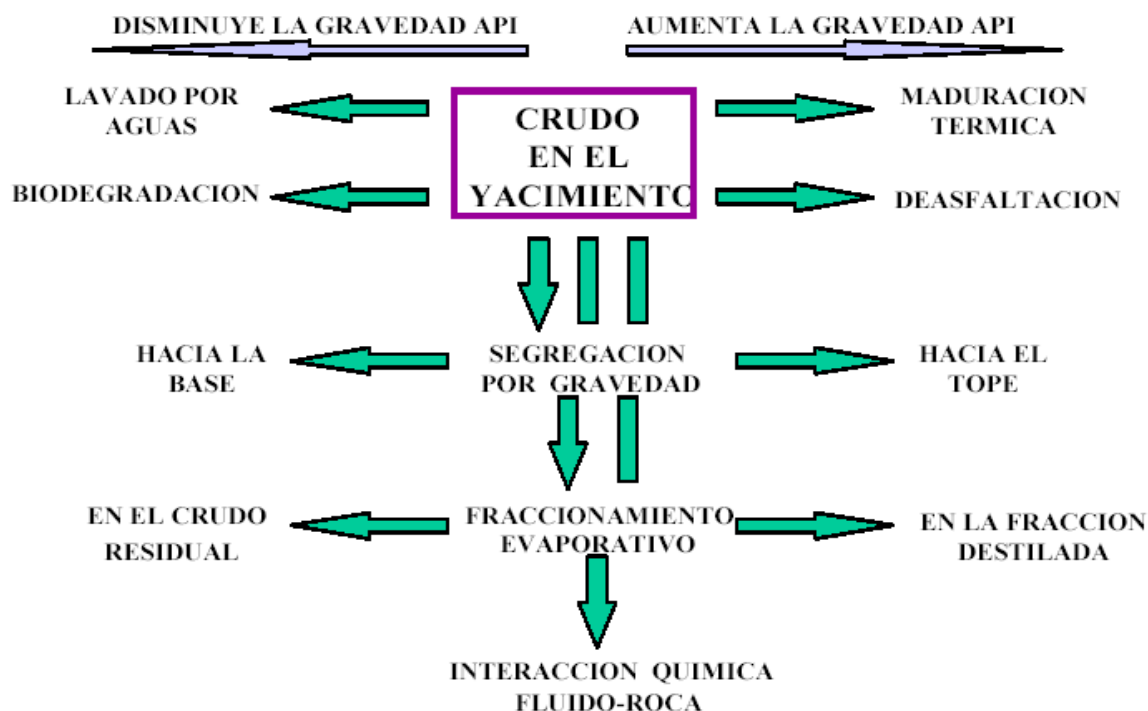


Figura A1.4. Procesos de alteración del crudo en el yacimiento (Tomada de Escobar, 2003)

La Tabla A1.4, resume el efecto de estos procesos de alteración sobre la composición de los crudos. A continuación serán descritos cada uno de los procesos que pueden ocurrir en el crudo luego de su acumulación.

1.23 Biodegradación

El proceso de biodegradación consiste en el ataque de microorganismos a los hidrocarburos, en aquellos yacimientos donde las condiciones son favorables para el desarrollo de dichos microorganismos, por lo general este proceso se lleva a cabo en menes y en yacimientos poco profundos, como los del Campo Niger Delta a 7.000 pies (2.134 m) (Dickey et al., 1987), Golfo de México a 6.000 pies (1.830 m) (Roadifer, 1987) y Campo Costanero Bolívar a 10.000 pies (3.048 m) en Venezuela (Bockmeulem et al., 1983). El contenido de oxígeno de estas aguas meteóricas generalmente está en el orden de 2 a 8 ppm.

Tabla A1.4 Cambios en las propiedades de los hidrocarburos. (Modificada de Connan, 1984)

Propiedades	Alteración
Gases C ₁ -C ₆	Disminuye
Relación Gas-Petróleo	Disminuye
Intervalo de las Gasolinas C ₆ -C ₁₅	Disminuye
Gravedad API	Disminuye
Viscosidad	Aumenta
Cambios en la composición general de los componentes C ₁₅ ⁺	
Alcanos	Disminuye
Aromáticos	Disminuye
Componentes N, S, O	Aumenta
Asfaltenos	Aumenta
Contenido de azufre	Aumenta
Contenido de nitrógeno	Aumenta
Vanadio y níquel	Aumenta
Actividad óptica de alcanos	Aumenta
Punto de ebullición	Disminuye
Relación de isótopos estables de carbono & ¹³ C	
Todos los hidrocarburos	Aumenta
Alcanos	Aumenta
Aromáticos	Igual o Disminuye
Asfaltenos	Disminuye
Cambios en el tipo de petróleo	
Parafínico	Nafténico
Parafínicos o Parafínico-Nafténicos	Aromáticos- Nafténicos
Condensados Parafínicos	Condensados Nafténicos
Condensados	Livianos
Aromáticos intermedios	Aromáticos asfálticos

Los sedimentos, los suelos, las rocas sedimentarias y el agua intersticial contienen una amplia variedad de microorganismos que pueden utilizar a los hidrocarburos como una fuente de energía en su metabolismo. Las parafinas, naftenos y aromáticos incluyendo gases, líquidos y sólidos, todos ellos son susceptibles a la descomposición microbial. Las poblaciones bacterianas son altamente adaptables y alteran el proceso metabólico para poder consumir los hidrocarburos disponibles, en la naturaleza se encuentran más de 30 géneros y 100 especies de bacterias, hongos y levaduras que metabolizan uno o más clases de hidrocarburos, (Hunt, 1996). Estas bacterias se alimentan de hidrocarburos livianos dando como resultado la ausencia

o disminución de ellos. Mediante estudios estadísticos se ha llegado a demostrar que las bacterias aeróbicas son los mayores agentes de degradación de hidrocarburos en comparación a los microorganismos anaeróbicos.

El proceso de biodegradación, u oxidación orgánica, es el resultado del metabolismo selectivo de microorganismos sobre ciertas fracciones del crudo. El organismo *pseudomonas methanica* crece a expensas del metano, también oxida el etano, propano y butano produciendo los correspondientes ácidos. El orden en el cual los hidrocarburos se oxidan depende de una variedad de factores, pero en general, las moléculas pequeñas debajo de C₂₀ son consumidas antes que las más largas. La biodegradación por microorganismos aeróbicos es un resultado de la remoción parcial o total de los n-alcenos, de alcanos ligeramente ramificados y posiblemente cicloalcanos de pocos anillos y aromáticos. Diferentes intensidades de biodegradación y tiempo de duración permiten que el crudo presente diferentes grados de alteración. Las bacterias introducidas dentro del yacimiento por aguas meteóricas ricas en oxígeno, aparentemente utilizan este oxígeno disuelto y metabolizan preferencialmente ciertos tipos de hidrocarburo. Bajo condiciones anaeróbicas, el oxígeno suministrado a las bacterias probablemente está en forma de iones sulfato disuelto.

La remoción selectiva de los hidrocarburos por las bacterias parece ocurrir más o menos en la siguiente secuencia: n-alcenos (debajo de n-C₁₅), alcanos isoprenoides, ciclo alcanos de pocos anillos y aromáticos. Recientemente se presentó evidencia que en casos de degradación severa, aún los esteranos tricíclicos son removidos, con relación a los triterpanos pentacíclicos (Alimi, 1977; Reed, 1977).

El proceso de biodegradación trae como consecuencia una serie de cambios sobre el petróleo, presentados en la Tabla A1.5

Tabla A1.5. Cambios en la composición molecular del petróleo con el incremento de la biodegradación.

(Tomada de Hunt, 1996)

Nivel	CAMBIOS COMPOSICIONALES	Extension de la biodegradacion
1	n-alcenos C ₁ a C ₁₅ degradado	Menor
2	Sobre el 90% C ₁ a C ₃₅ n-alcenos	Ligero
3	Isoalcenos. Incluye isoprenoides atacados	Moderado
4	Alcanos isoprenoides y metilnaftalenos removidos	Moderado

Nivel	CAMBIOS COMPOSICIONALES	Extension de la biodegradacion
5	C ₁₄ a C ₁₆ alcanos bicíclicos removidos	Extensivo
6	25-norhopano puede formarse, esteranos atacados (primero moléculas pequeñas)	Fuerte
7	Esteranos, diasteranos no afectados	Fuerte
8	Hopanos atacados	Muy Fuerte
9	Hopanos, Diasteranos atacados. Oleanano, terpanos tricíclicos y esteroides aromáticos sobreviven	Severo
10	Diesteranos y terpanos tricíclicos destruidos, esteroides aromáticos atacados, sobreviven porfirinas	Extremo

La transformación de los hidrocarburos en los yacimientos por ataque de las bacterias aeróbicas, requiere de 5 condiciones principales (Philippi, 1977; Barker, 1980 en Azuaje, 2006):

1..23.1 Movimiento de Agua por Hidrodinamismo o por Compactación

Las biodegradaciones drásticas se observan generalmente en yacimientos superficiales los cuales son inundados por aguas meteóricas de baja salinidad con sólidos disueltos, incluyendo sulfato de sodio, bicarbonato y una salinidad menor de 100-150 ppm. Estas aguas producen varios niveles de biodegradación dependiendo de la extensión de la invasión del agua. Evans et al., 1971 demostraron que el grado de biodegradación de los crudos se incrementa a medida que el agua tiende a ser menos salina o más rica en sulfato. La invasión de agua fresca meteórica, con contenido de sulfato de sodio, se encuentra en asociación con los crudos biológicamente más biodegradados.

1..23.2 Contacto Agua-Petróleo

Las bacterias viven en la fase acuosa porque en ella se encuentra el oxígeno necesario para su supervivencia, provocando la biodegradación en la interfase agua-petróleo. La presencia de iones sulfato en los yacimientos también ayuda a desarrollar bacterias sulfato reductoras las que a su vez oxidan los hidrocarburos (Connan, 1984).

1..23.3 Nutrientes

Las aguas meteóricas de baja salinidad, y con contenido de nutrientes como el nitrato y fosfato, además de oxígeno disuelto, son las que favorecen el desarrollo de microorganismos (Connan, 1984).

1..23.4

1..23.5 Presencia de Microorganismos

La presencia de microorganismos se debe a las aguas meteóricas que son portadoras de los mismos o debido a que ellos se incorporan en el proceso de sedimentación. Los microorganismos se clasifican en aeróbicos, disaeróbicos y anaeróbicos. Los aeróbicos se desarrollan en presencia de oxígeno, los disaeróbicos necesitan menos oxígeno y los anaeróbicos reducen el ión sulfato para liberar el oxígeno necesario para sus procesos vitales (Hunt, 1996).

1..23.6 Temperatura

El intervalo de la temperatura máxima de supervivencia depende del investigador consultado y de los instrumentos de su medición, pero en general se ha llegado a establecer un valor crítico de 80 °C (176 °F), siendo esta la temperatura máxima en la cual se pueden desarrollar los microorganismos.

El efecto de la biodegradación bacteriana tiende a ser cada vez menos importante a medida que la temperatura y la profundidad se incrementan. (Connan, 1984).

1..24 Lavado por aguas

El lavado por agua es un fenómeno que se produce cuando existe interacción del agua con el crudo disolviendo la fracción de los hidrocarburos aromáticos en el rango de las gasolinas, porque estos son más solubles en agua que el resto del petróleo (McAuliffe, 1966; Price, 1976).

Generalmente, la pérdida de benceno y tolueno es un buen indicador del lavado por aguas ya que estos compuestos son los más solubles en agua. La pérdida del benzotiofeno relativo al fenantreno en los crudos que no presentan alteración de las n-parafinas puede ser un indicio de lavado por aguas. Desafortunadamente no todos los crudos contienen suficientes cantidades de benzotiofenos para permitir el monitoreo de tales cambios. Connan (1980)

postuló que las bacterias anaeróbicas sulfato-reductoras producen la remoción preferencial de hidrocarburos aromáticos. Por lo tanto, la pérdida de aromáticos puede deberse a casos especiales de biodegradación en lugar de lavado por agua.

1..25 Alteración térmica

La alteración térmica del crudo es producto del incremento de temperatura, lo cual depende de la profundidad de enterramiento y tiempo de residencia de los hidrocarburos en el yacimiento, hasta llegar a alcanzar un valor crítico de temperatura ($>150^{\circ}\text{C}$). Este craqueo térmico genera un cambio en la composición de las moléculas, produciendo hidrocarburos más livianos, tal reacción se logra a expensas de las moléculas más pesadas.

En los yacimientos, la presencia de pirobitumen más hidrocarburos livianos (fracción de carbono menor de C_{15}), y la ausencia de hidrocarburos intermedios, indica producción de reacciones de desproporción durante la alteración térmica. Esta desproporción ocurre debido a la condensación de las moléculas aromáticas que generan hidrógeno. Esto significa que mientras las moléculas de cadena lineal se craquean e incorporan a los átomos de hidrógeno que liberan los aromáticos, los últimos van formando anillos cada vez más grandes. Al final del proceso las moléculas de cadena lineal se convertirán en gases y los otros en asfaltos o pirubitumen (Hunt, 1996).

1..26 Deasfaltación

Es el proceso mediante el cual se produce precipitación de asfaltenos en crudos de gravedad $^{\circ}\text{API}$ medios a pesados, por disolución de grandes cantidades de fluidos livianos y gases, generados ya sea por alteración térmica en el depósito de crudo o por inyección de moléculas de bajo peso molecular que son transportadas durante la migración secundaria y alcanzan el depósito de crudo mas pesado (Milner et al., 1977; Tissot y Welte, 1984). Otra causa de desasfaltación tiene que ver con alteraciones introducidas por el hombre, durante la producción primaria o como consecuencia de planes de recuperación secundaria de petróleo. En cualquier caso, el resultado final de este proceso es la generación de dos productos, uno más liviano y el otro más pesado que el crudo originalmente acumulado en el depósito (Escobar, 1987).

La deasfaltación ocurre como un proceso natural de los crudos pesados hasta medios, siempre que esté disponible cantidades considerables de gas, el cual pudo generarse debido a la alteración térmica o a la inyección de gas desde la superficie, sin embargo, es necesario que

el gas se encuentre disuelto en el crudo antes que precipiten los asfaltenos, porque la liberación de las moléculas livianas producirá la decantación de las moléculas más pesadas ya que ellas actúan como un colchón de soporte dentro de la mezcla, el proceso se torna inefectivo cuando se forma la capa de gas antes de que ocurra la desasfaltación (Tissot y Welte, 1984).

La desasfaltación también está asociada con la inyección de gas en campos de recuperación secundaria. Puede distinguirse de la alteración térmica porque esta se produce a escala regional, mientras que la desasfaltación por inyección de gas es localizada, y los yacimientos vecinos producen crudo o condensados (Bailey et al., 1974). También mediante el análisis isotópico se puede determinar la procedencia del asfalteno. Si la relación entre isótopos estables de carbono es igual al del crudo inicial, entonces, la alteración del crudo se debió a desasfaltación, mientras que los residuos formados por alteración térmica tienen relaciones significativamente altas (Tissot y Welte, 1984).

1..27 Fraccionamiento evaporativo

El fraccionamiento evaporativo es otro fenómeno involucrado en la alteración secundaria de los hidrocarburos. Consiste en una pérdida selectiva de moléculas livianas del crudo por difusión, en trampas no completamente selladas.

El fraccionamiento evaporativo es un proceso que depende de la presión de vapor de los componentes. Es decir, la habilidad que tiene un componente para entrar a la fase de vapor depende de su presión de vapor o más estrictamente de su fugacidad. La fugacidad depende del peso molecular, de la estructura isométrica, clase de hidrocarburo y la composición de la mezcla de hidrocarburos. El peso molecular tiene un efecto muy grande entre los gases, por ejemplo, la fugacidad del metano excede grandemente a la del etano, la del etano a la del propano y así sucesivamente. No obstante en el intervalo de las gasolinas hay componentes de similar peso molecular, donde el tipo de estructura y clase de componente predomina. Los hidrocarburos aromáticos se comportan anormalmente con respecto a las parafinas y los hidrocarburos saturados cíclicos, porque muchos componentes aromáticos poseen un momento dipolar que induce polaridad a otras moléculas, esto produce un mejoramiento momentáneo del peso molecular de la fase líquida, lo cual, limita la habilidad de los aromáticos a escapar del líquido y ellos se acumularán en el residual. Los hidrocarburos saturados cíclicos también se concentran en el residual, pero en menor proporción. Para cualquier número de

carbono dado los iso-alcanos tienen una mayor fugacidad que los n-alcanos y son relativamente más abundantes en la fase vapor (Thompson, 1987).

BIOMARCADORES

Como se señaló anteriormente, la materia orgánica presente en las cuencas sedimentarias posee un origen eminentemente biológico. Ésta es sintetizada por los organismos vivos y luego acumulada junto con los sedimentos, donde sufre una serie de alteraciones fisicoquímicas debido básicamente a la acción de cuatro factores fundamentales: la actividad biológica, temperatura, presión y tiempo. Una parte de los compuestos presentes en dicha materia, no sufre cambios significativos en su cadena carbonada, lo cual permite que sean vinculados al material biogénico precursor del cual derivan, estos compuestos se denominan marcadores biológicos o biomarcadores (Peters y Moldowan, 1993).

Los Biomarcadores constituyen una pequeña fracción dentro de las moléculas de la materia orgánica cuyo esqueleto resiste los procesos de diagénesis y catagénesis, por lo que han sido propuestos como trazadores para determinar grado de madurez, migración o ambiente deposicional (Tissot y Welte, 1984).

Para algunas clases de biomarcadores se ha establecido una relación definitiva precursor-producto, por ejemplo las vías por las cuales los esteroides son convertidos en esteranos han sido estudiadas en gran detalle y muchas de las reacciones de conversión están bien documentadas. En otros casos la situación no es clara y se han inferido rutas tentativas de conversión pero se requiere la realización de más investigaciones para dilucidar las reacciones que ocurren a los biomarcadores después de la deposición (Philp, 1985)

El estudio de los biomarcadores comenzó en 1934 cuando Treibs identificó y aisló porfinas de crudos y sugirió que estos proceden de la clorofila de las plantas; posteriormente, se han realizado gran cantidad de estudios que han conducido a la identificación de numerosos compuestos orgánicos que son utilizados en la caracterización de muestras geológicas.

Debido a que los marcadores biológicos pueden ser medidos tanto en crudos como en bitúmenes de rocas madre, estos proveen un método para correlacionar y pueden ser usados para interpretar las características de la roca madre de petróleo cuando solo se dispone del

crudo. Los biomarcadores son también útiles para proveer información de la materia orgánica en la roca madre, de las condiciones ambientales durante su depositación y su soterramiento (diagénesis), de la madurez térmica de la roca o el crudo (catagénesis), del grado de biodegradación, de algunos aspectos de la mineralogía de la roca madre (litología) y de la edad, así como caminos de migración de petróleo y posibles áreas de exploración.

El establecimiento de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, hace de la geoquímica orgánica una herramienta de prospección geoquímica fundamental en la evaluación del potencial petrolero de una cuenca sedimentaria. Uno de los problemas principales es el conocer si una serie de yacimientos en una cuenca bajo exploración han sido llenados con crudos procedentes de una o varias rocas fuentes. Esta información, acoplada con un buen conocimiento de la geología del área en cuestión (estratigrafía, estructuras favorables para una acumulación, etc.) y con estudios geoquímicos sobre intervalos con características de roca madre, que permitan reconocer el origen de los crudos, es de mucha importancia en la definición de nuevos objetivos exploratorios (Escobar, 1988).

Los biomarcadores y otros parámetros geoquímicos tienen mayor utilidad cuando son combinados para generar interpretaciones geológicas más confiables. Antes de realizar un análisis de biomarcadores, la roca y el crudo suele ser comparada usando análisis convencionales (Peters y Moldowan, 1993). Es importante recalcar el hecho de que un estudio de correlaciones geoquímicas confiable debe estar soportado como mínimo por tres o cuatro parámetros independientes de correlación de tal manera de minimizar, en lo posible, el efecto homogeneizador de los diversos procesos que puede sufrir la muestra (Escobar, 1988).

Técnicas analíticas, tales como la cromatografía de gases-espectrometría de masas, permiten identificar y cuantificar de manera precisa los biomarcadores presentes en crudos aún cuando se encuentren en baja concentración.

Los biomarcadores presentes en las muestras geológicas incluyen los hidrocarburos saturados: n-alcanos o parafinas, isoprenoides, terpanos, y esteranos; así como los hidrocarburos aromáticos. A continuación serán considerados en mayor detalle los biomarcadores de especial interés para la presente investigación.

1..28 n-alcanos o parafinas

Los alcanos son hidrocarburos saturados que poseen la fórmula general C_nH_{2n+2} , dispuestos en cadenas lineales o ramificadas (Figura A1.5). Su uso difundido como biomarcadores se debe a que se encuentran ampliamente distribuidos en la mayoría de las muestras geológicas, pueden ser fácilmente detectables a través de cromatografía de gases y proveen información sobre la fuente de materia orgánica y la madurez del sedimento. (Philp, 1985)

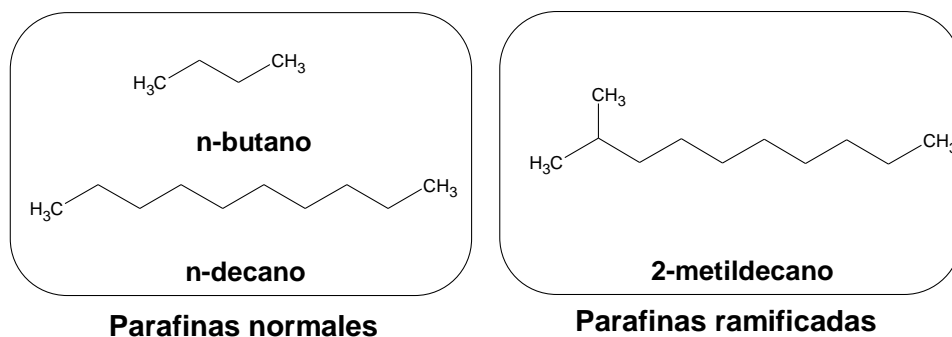


Figura A1.5. Tipos de parafinas.

La distribución de n-parafinas ha sido generalmente utilizada como un indicador del ambiente depositacional de la roca madre (Leythaeuser y Welte, 1969; Tissot y Welte, 1984). Estudios de correlación han permitido establecer que una distribución de alcanos con un marcado predominio de parafinas en la región del cromatograma de C_{25} a C_{35} , que exhibe un máximo frecuente en C_{27} y C_{29} , corresponde a la materia orgánica de tipo continental derivada de plantas superiores (principalmente de restos de plantas superiores como raíces, tallos y hojas), donde el aporte terrestre es considerable. (Eglinton y Hamilton, 1963 en Philp, 1985).

Por otra parte, un predominio de parafinas en el intervalo C_{12} - C_{20} , con un máximo en C_{15} y C_{17} ha sido vinculado a la materia orgánica marina, del tipo de cianobacteria, con presencia de fitoplancton y algas marrones, entre otros. (Han y Calvin, 1969 en Philp, 1985). La Tabla **A1.6** muestra la distribución de n-alcanos en diversos organismos. Los organismos marinos son menos evolucionados y complejos que los de origen continental y poseen,

generalmente, moléculas de menor peso molecular, lo cual se refleja en el patrón mencionado de parafinas.

Tabla A1.6. Distribución de n-alcenos en bacterias, algas y plantas superiores. Tomada de Esteves, 1997

Organismo	Ambiente	N° de carbono máximo dominante	IPC	Intervalo de átomos de carbono
Bacteria fotosintética	Marino (pelágico)	C ₁₇ , C ₂₆	Bajo	14-29
Bacteria no fotosintética	Marino (béntico)	C ₁₇ , C ₂₀	Bajo	15-28
Hongo	C ₂₉	25-29
Cianobacteria	Marino (béntico)	C ₁₇	Alto	14-19
Algas	Marino (pelágico)	C ₁₇	Alto	15-21
Algas marrones	Marino (béntico)	C ₁₅	Bajo	13-26
Algas rojas	Marino (béntico)	C ₁₇	Bajo	15-24
Zooplankton	Marino (pelágico)	C ₁₈ , C ₂₄	Bajo	18-34
Plantas superiores	Terrestre	C ₁₇ -C ₃₁	Alto	15-37

A medida que aumenta la madurez, la distribución de n-alcenos y muchas de las características mencionadas se pierden, además la posición de los n-alcenos máximos tienden a cambiar hacia alcanos de más bajo número de carbono, hasta el punto en que solo se producen condensados de hidrocarburos ligeros y/o metano.

Un parámetro importante derivado de la distribución de n-parafinas y que permite reconocer el nivel de madurez térmica de la roca madre que dio origen al crudo es el Índice Preferencial de Carbonos (IPC) (Bray y Evans, 1961 en Tissot y Welte, 1984). Este parámetro está basado en el hecho de que se espera un marcado predominio de parafinas con número impar de átomos de carbono, sobre las parafinas con un número par de átomos de carbono en muestras de baja madurez. Por lo tanto, crudos provenientes de rocas madres inmaduras, presentaran valores de IPC generalmente mayores que la unidad, aunque bitúmenes asociados a secuencias de carbonatos, podrán tener valores inferiores a este valor. Sin embargo, para ambos casos, los petróleos maduros estarán caracterizados por resultados de IPC cercanos a 1,0.

Existen varias formas matemáticas de calcular éste índice:

En el intervalo C_{24} - C_{33} :

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$$

Bray y Evans, 1961 en Tissot y Welte, 1984.

En el intervalo C_{28} - C_{30} :

$$IPC = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}}$$

Philippi, 1965 en Tissot y Welte, 1984.

El mecanismo por el cual varía la distribución de los alcanos ha sido sujeto de muchos estudios. Cooper y Bray, 1963 en Philp, 1985 postularon que los alcanos impares se formaban por decarboxilación de los ácidos grasos pares. Kvenvolden 1967 en Philp, 1985 también sugirió que los ácidos grasos normales pueden ser precursores de muchos alcanos normales de peso molecular intermedio y alto (Henderson et al. 1968 en Philp, 1985) realizaron experimentos de pirolisis en n-octacosanos ($C_{28}H_{58}$) con presencia de minerales de arcilla, mostrando que los n-alcanos degradan térmicamente a una serie homóloga completa de n-alcanos y n-alquenos. Cada n-alcano generado de esta manera puede sobrellevar una degradación adicional y por tanto remover todo el predominio de los pares/impares.

Además de la fuente y madurez, la biodegradación puede también influenciar la distribución de n-alcanos en combustibles fósiles. Las etapas iniciales de la degradación bacteriana están caracterizadas por la remoción de los alcanos de bajo peso molecular, seguidas por los alcanos en el intervalo n- C_{16} a n- C_{25} y finalmente los superiores a n- C_{25} . La biodegradación puede estar acompañada de lavado por aguas, observándose un efecto similar en la distribución de hidrocarburos. La remoción de los n-alcanos en esta forma reduce su utilidad como herramienta de correlación (Philp, 1985). La figura A1.6 muestra cromatogramas obtenidos en un experimento de laboratorio donde se observa el efecto de la biodegradación como desaparición de los picos de n-parafinas, primero en el intervalo C_{12} - C_{25} y luego en el intervalo completo (Jhonson et al., 1972 en Nakasone, 1999).

Otro factor que puede afectar la distribución de n-alcanos es la migración. Mackenzie et al. (1983 en Philp, 1985) investigaron acerca de la remoción preferencial de n-C₁₅ a n-C₁₉ en Noruega, encontrando que las secuencias finas de lutitas tienden a expulsar los alcanos n-C₁₅ a n-C₁₉ más rápidamente que aquellas gruesas como resultado de la compactación y expulsión. En base a esto se concluyó que más del 90% de los n-alcanos de bajo número de carbonos pueden ser expulsados en condiciones favorables aunque solo el 10% del total es realmente expulsado.

Powell y McKirdy (1975 en Philp, 1985) caracterizaron crudos australianos a través de n-alcanos, encontrando que estos son de origen terrestre y de diferente madurez. A Powell (1975 en Philp, 1985) la distribución de n-alcanos le permitió diferenciar los crudos del oeste de Australia en dos grupos: uno de tipo parafínico-nafténico y otro nafténico, y posteriormente el uso de GC-MS mostró que la diferencia radicaba en el grado de biodegradación (Alexander et al., 1983 en Philp, 1985).

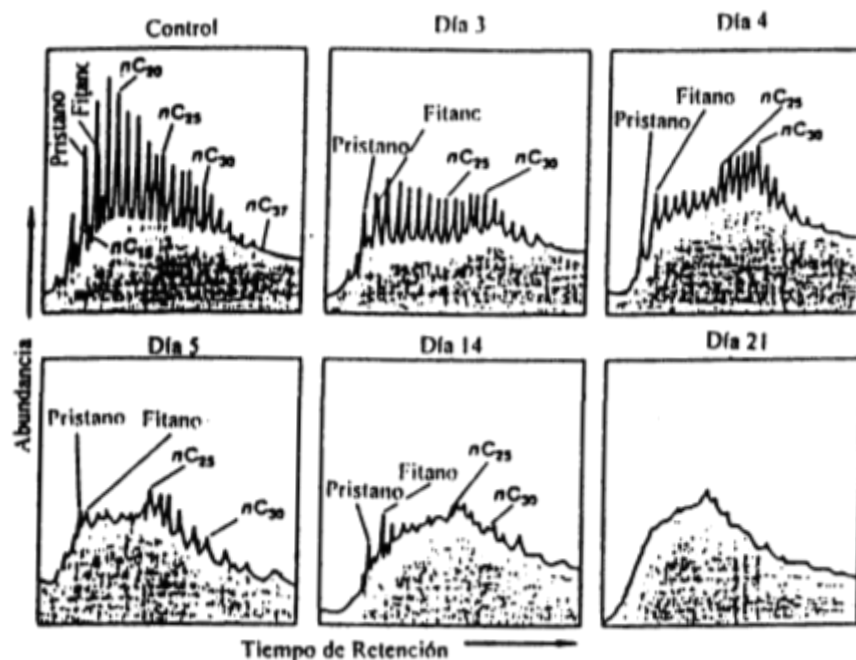


Figura A1.6. Efecto de la biodegradación en la distribución de parafinas.

La distribución de n-alcanos en muestras de roca madre es utilizada como indicador de madurez pero con el descubrimiento de nuevos parámetros como la distribución de esteranos y triterpanos se ha dejado de utilizar por su falta de especificidad.

Los isoprenoides regulares C₃ a C₂₀ están presentes en altas concentraciones en los crudos y carbones. Comúnmente se asume que la mayor fuente de estos compuestos es la cadena fitol de la clorofila.

Los isoprenoides pristano y fitano (Figura A1.8) han sido utilizados en numerosos estudios de correlación de crudos y extractos de roca madre, la relación pristano/fitano ha sido empleada como indicador del ambiente depositacional (Brooks et al. 1969 en Philp, 1985). Sugieren que en ambientes reductores (tipo deltaico o marino), el fitol es hidrogenado para producir dihidrofitol y luego es sometido a un proceso de reducción a partir del cual se obtiene el compuesto fitano (C₂₀). En ambientes más oxidantes (pantanos), el fitol es oxidado a ácido pristénico, el cual luego sufre una descarboxilación oxidativa, eliminando CO₂, para producir el isoprenoide pristano (C₁₉) (Figura A1.9). Powell y Mckirdy (1973), consideran que el pristano y el fitano se han formado por reacciones químicas sufridas por la cadena lateral del fitol encontrado en la clorofila. Sin embargo, la degradación de la clorofila y el fitol es extremadamente compleja y muchos procesos intermedios están involucrados.

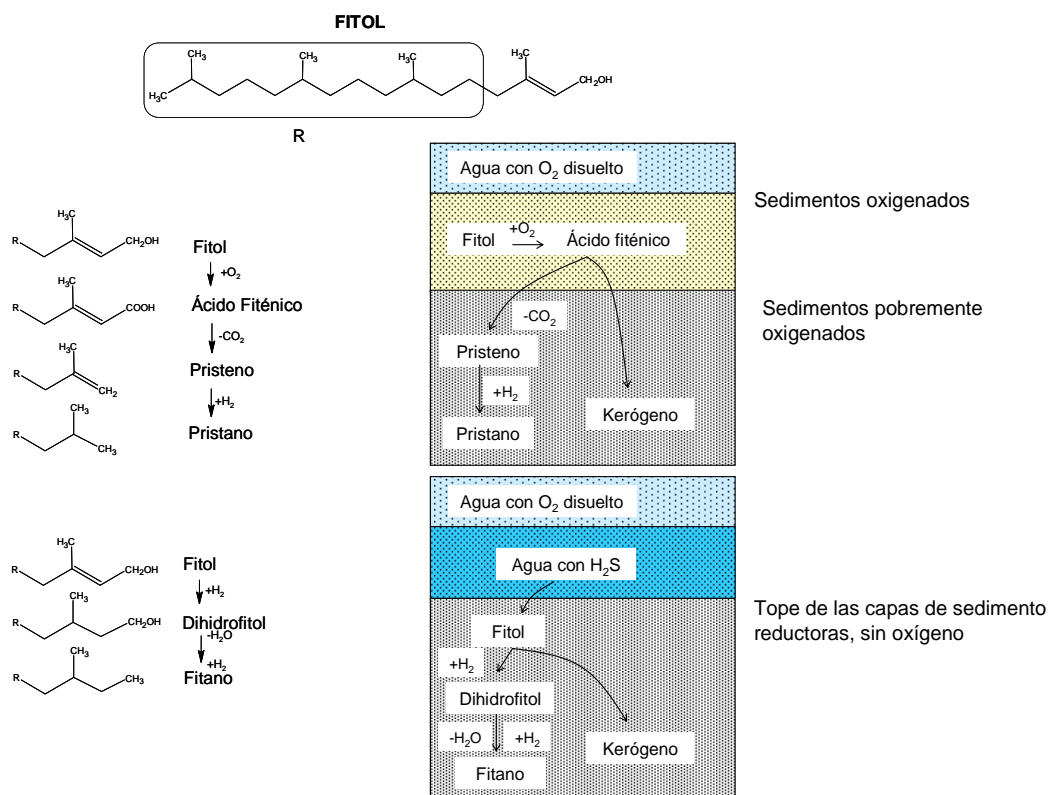


Figura A1.9. Proceso de transformación del fitol a isoprenoides C₁₉ y C₂₀ en medios reductores y oxidantes (Modificada Tissot y Welte, 1984)

Powell et al. (1973 en Philp, 1985) determinaron que las variaciones en la relación pristano/fitano (Pr/Fi) pueden ser usadas para identificar tipos de ambiente. La relación pristano/fitano ha sido empleada para inferir las condiciones fisicoquímicas de acumulación del material biogénico precursor de combustibles fósiles, debido a que el pristano representa un producto de un proceso oxidativo (descarboxilación). La relación pristano/fitano tiende a ser alta en ambientes de acumulación de materia orgánica relativamente oxidantes, como por ejemplo pantanos de turba. En ambientes anóxicos, los procesos reductores prevalecen sobre la descarboxilación, observándose valores bajos para esta relación ($< 0,6$) (Powell et al., 1975 en Philp, 1985). El cociente pristano/fitano tiende a ser alto (> 3) en medios oxidantes y lo inverso en medios reductores (Connan, 1974). Esta relación es menor que uno para ambientes marinos, y menor que dos para secuencias carbonáticas anóxicas ricas en materia orgánica mientras que en rocas madres formadas en medios lacustres, fluviales y deltaicos formarán condensados y petróleos con relaciones mayores de tres (Powell, 1975 en Philp, 1985).

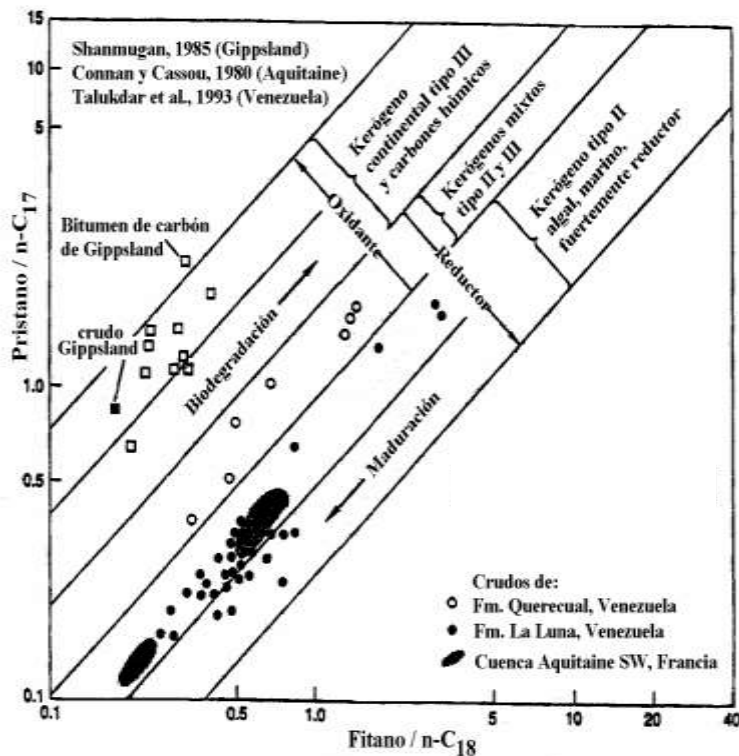


Figura A1.10. Gráfico de pristano/n-C₁₇ vs. fitano/n-C₁₈ para clasificación de crudos. Tomada de Hunt, 1996

Para muestras con valores de la relación Pr/Fi en el intervalo de 0,8 a 2,5 no se recomienda el uso de este parámetro como indicador de paleoambiente (Peters y Moldowan, 1993).

Las relaciones Pr/Fi en combinación con las Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈ han sido usados en numerosos estudios para obtener información del ambiente depositacional y como parámetros de correlación en estudios de crudos y rocas madres (Volgler, 1981; Alexander, 1981; Rashid, 1979; Gubert, 1975 en Philp, 1985). Variaciones de estas relaciones, en combinación con otros biomarcadores, han sido empleadas para obtener información acerca de la madurez relativa de las muestras (Mackenzie et al., 1980). Un aumento en la relación Pr/Fi ha sido interpretado como aumento de madurez (Ten Haven, 1987 en Peters y Moldowan, 1993). Las relaciones Pr/n-C₁₇ y Fi/n-C₁₈ disminuyen con el incremento en la madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de n-parafinas a partir del kerógeno, como resultado del incremento en su maduración con la temperatura. Estas relaciones aumentan con el progresivo incremento en la biodegradación (sirven como indicadores de biodegradación incipiente), debido a la pérdida de n-alcanos por acción de las bacterias. Hunt, (1996) elaboró un gráfico de Pristano/n-C₁₇ vs. Fitano/n-C₁₈ (Figura A1.10), la cual permite clasificar crudos y extractos de rocas de acuerdo a su origen, incluyendo el nivel de oxidación-reducción de su paleoambiente depositacional. Crudos parafinosos continentales de Australia (Gippsland), derivados posiblemente de carbones (kerógeno tipo III) se ubican en la parte superior del gráfico. En contraposición, crudos marinos generados de las formaciones La Luna y Querecual de Venezuela, constituidas por rocas madres depositadas en paleoambientes reductores, se agrupan en la parte inferior del mismo.

1..35 Terpanos

La mayoría de los terpanos encontrados en el petróleo a partir de lípidos de membrana bacterial, incluyen muchas series homologas que serán descritas en lo sucesivo. La distribución de los terpanos es mostrada usando GC-MS con el ión m/z=191, y puede usarse para fines de correlación, debido a que los terpanos están presentes en casi todos los crudos y rocas madres depositadas en condiciones similares presentan distribución de terpanos similar (Peters y Moldowan, 1993).

1..36

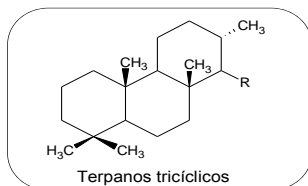


Figura A1.11. Estructura de los terpanos tricíclicos.

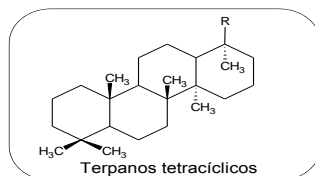


Figura A1.12. Estructura de los terpanos tetracíclicos.

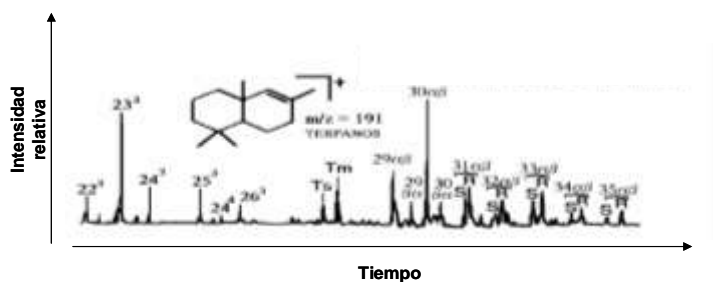


Figura A1.13. Cromatograma correspondiente a los terpanos, m/z

191.

1..37 Terpanos tricíclicos

Simoneit (1980, 1982 en Philp, 1985) sugirió que los terpanos tricíclicos extendidos (**Figura A1.11**), a diferencia de los diterpenoides C₁₉ y C₂₀, no están derivados de materia continental sino marina. La serie extendida de los terpanos tricíclicos aparece en el intervalo C₁₉ a C₃₀ (**Figura A1.13**). Aquino et al. (1982 en Philp, 1985) identificó los miembros C₁₉ y C₂₀ de las series tricíclicas mayores en sedimentos y petróleo. Ellos propusieron un precursor C₃₀ para estas series que podría ser el triciclohexaprenol formado anaeróbicamente de un compuesto celular universal conocido como hexaprenol. La fracción saturada de hexaprenol ha sido reportada en petróleo y en los lípidos de Archaeobacteria. La serie de hidrocarburos tricíclicos ha sido extendida desde el intervalo C₁₉-C₃₀ al C₁₉-C₄₅, haciéndose esto para explicar el origen biogénico de los terpanos tricíclicos a partir de la ciclización de los poliprenoles regulares en las membranas bacteriales (Moldowan et al., 1983 en Philp, 1985).

Alteración térmica de las fracciones polares de crudos, tales como resinas y asfaltenos, produce terpanos tricíclicos y condujo a Aquino et al. (1982 en Philp, 1985) a sugerir que los precursores de los terpanos tricíclicos estaban presentes en las fracciones de resinas y asfaltenos. Variaciones en la distribución de los miembros individuales de esta serie homóloga relacionada a ubicuos hopanos hace de los terpanos tricíclicos un importante parámetro de correlación de origen.

1.38 Terpanos tetracíclicos

Los terpanos tetracíclicos (**Figura A1.12**) se detectan en muestras de combustibles fósiles usando GC-MS con el ión m/z 191. Scholefield y Whitehurst (1980 en Philp, 1985) encontraron estructuras similares en esponjas lo cual los llevó a concluir que un posible origen de los hidrocarburos tetracíclicos puede ser la diagénesis de los terpanos contenidos en esponjas contemporáneas con la depositación de los sedimentos. Peters y Moldowan (1993) sugieren que una gran concentración del terpano tetracíclico C_{24} puede ser interpretada como ambiente carbonático y/o evaporítico, aunque su uso es muy impreciso.

Cuatro terpanos tetracíclicos en el intervalo C_{24} - C_{27} fueron sintetizados por Trendel et al. (1982 en Philp, 1985). Las teorías desarrolladas para el origen de esos compuestos incluyen degradación termocatalítica de los hopanos precursores, apertura microbial del anillo E de los hopanoides, o ciclización del escualano precursor deteniéndose en el anillo D para producir precursores tetracíclicos los cuales pueden ser posteriormente reducidos por procesos geoquímicos. La co-ocurrencia de los terpanos tetracíclicos en el mismo intervalo de los hopanos y su ausencia en sedimentos recientes o inmaduros se inclina a favor de una de las dos primeras hipótesis para su origen. Los terpanos tetracíclicos no han sido muy reportados en crudos o rocas madre pero se ha propuesto su origen por evolución térmica de los triterpanos pentacíclicos lo cual puede sugerir un papel en el estudio de este como indicador de madurez térmica.

1.39 Triterpanos pentacíclicos

Los triterpanos pentacíclicos son un grupo de compuestos del tipo isoprenoides cíclicos,

formados por seis unidades de isopreno polimerizadas de acuerdo al arreglo cola-cola. Estos compuestos de alta complejidad molecular han sido usados como indicadores de origen, madurez, migración y biodegradación.

Con la finalidad de profundizar en el análisis de los triterpanos se han dividido en dos grupos: los hopanos pentacíclicos y los estructuralmente relacionados moretanos que representan el grupo más usados en los estudios de combustibles fósiles, mientras que un segundo grupo conformado por los triterpanos que no tienen una estructura tipo hopano pero son encontrados en combustibles fósiles han sido usados principalmente como indicador de origen.

1.40 Triterpanos pentacíclicos basados en el esqueleto del hopano:

Los triterpanos tipo hopano (Figura A1.14) son marcadores biológicos encontrados en los combustibles fósiles, y sus precursores están ampliamente distribuidos en bacterias y cianobacterias (algas verdiazules) (Ourisson et al., 1979; 1982 en Philp, 1985). También han sido encontrados en árboles tropicales, algunas gramas, líquenes y helechos. Dos precursores comúnmente aceptados para los hidrocarburos son el diplopteno, presente en numerosos organismos contemporáneos, y el C₂₅ tetrahidroxihopano, el cual ha sido encontrado en microorganismos y sedimentos recientes. El descubrimiento de los hopanos extendidos C₄₀+ introduce la posibilidad de encontrar precursores para los hopanos presentes en combustibles fósiles (Rullkötter y Philp, 1981 en Philp, 1985).

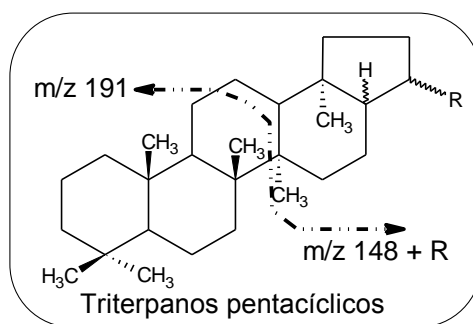


Figura A1.14. Estructura de los triterpanos pentacíclicos tipo hopano.

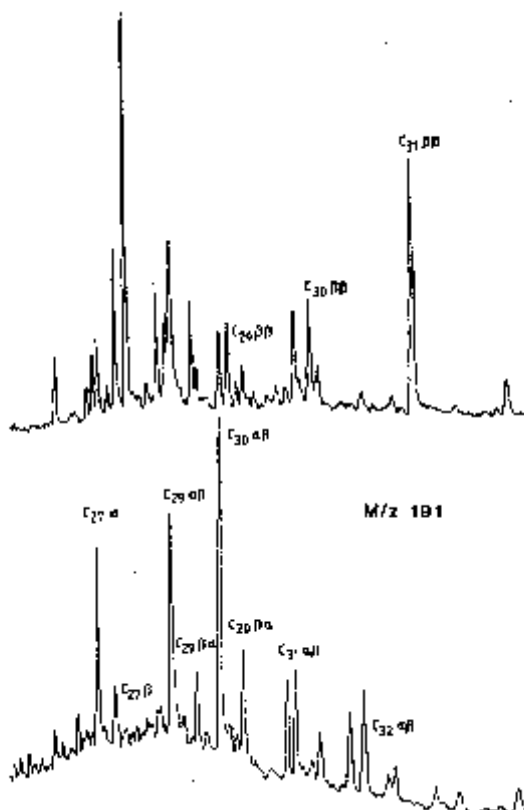
Los hopanos saturados son relativamente fáciles de detectar en crudos y extractos de roca usando GC-MS con el ión m/z 191. La **Figura A1.13** muestra un ejemplo de la distribución típica de los mismos en crudos.

Los compuestos precursores que ocurren naturalmente tienen la estereoquímica $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ la cual es termodinámicamente menos estable que la estereoquímica $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ (Ourisson, 1982 en Philp, 1985). La diagénesis y la maduración del material orgánico que contienen los precursores conduce a una desfuncionalización y formación de hopanos saturados con la configuración más estable $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ encontrada en la mayoría de los hopanos de crudos y rocas madre. Al mismo tiempo, ocurre la formación de otra serie análoga a la de los hopanos, conocida como moretanos, la cual presenta la configuración $17\alpha(H)$, $21\alpha(H)$.

La distribución de hopanos cambia con el incremento en la madurez. La Figura A1.15 muestra un cromatograma m/z 191 para dos muestras a diferentes niveles de madurez. La muestra menos madura contiene concentraciones relativamente altas de los hopanos $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ (es decir, la estereoquímica que ocurre naturalmente) y, a medida que el nivel de madurez incrementa, el isómero predominante y el moretano $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ aparecen también se forman el C_{31} y sus homólogos superiores, los epímeros 22S y 22R, los compuestos precursores que ocurren naturalmente tienen la configuración 22R, pero un incremento en la madurez conduce a una mezcla de los epímeros 22R y 22S cuyo relación de equilibrio es 60:40 (Philp, 1985).

Kimble et al. (1974 en Philp, 1985) encontraron que las lutitas bituminosas generalmente poseen bajos niveles de madurez y, como resultado, los hopanos encontrados en las lutitas tienen la configuración $17\beta(H)$, $21\beta(H)$. Adicionalmente, propusieron que la relación $17\beta(H)/17\alpha(H)$ puede ser usada como un indicador de madurez relativa o la historia térmica de las lutitas.

Cambios en la distribución de hopanos como resultado del incremento en la madurez han sido usados para indicar si una roca madre es lo suficientemente madura para generar petróleo. Para que un crudo haya sido generado de una roca, la distribución de hopanos necesita ser similar a aquella que presenta el crudo. En otras palabras, si los extractos de roca contienen grandes cantidades de $17\beta(H)$ hopano y cantidades excesivas del epímero 22R, es improbable que la roca haya alcanzado suficiente madurez para haber generado petróleo (Seifert y Moldowan, 1978).



**Figura A1.15 Cromatograma m/z 191 para dos muestras a diferentes niveles de madurez.
Tomada de Philp, 1985.**

Como ya se mencionó, el primer efecto de la biodegradación de un crudo es la remoción de n-alcenos. Biodegradaciones más intensas también afectarán los hopanos y conducen a la formación de hopanos desmetilados. Seifert y Moldowan (1978) propusieron que bajo ciertas circunstancias el grupo metil es removido del anillo A o B del sistema hopano, y el ión de m/z 177, en vez del m/z 191, puede ser usado para monitorear la presencia de hopano desmetilado.

En crudos severamente degradados, se ha propuesto que los hopanos desmetilados pueden ser usados como parámetros de madurez de la misma manera como los hopanos regulares son usados en crudos no degradados (Volkman et al., 1983). Goodwin et al. (1981 en Philp, 1985) encontraron en muestras de crudo que los cambios en la distribución de esteranos y triterpanos incluyen reducción en la concentración relativa de C₂₇ regular y rearrreglo de los esteranos adicionalmente a la reducción del hopano C₃₅-αβ. Goodwin et al. (1981 en Philp,

1985) también sugieren que la ocurrencia natural en los hopanos extendidos son degradados más rápidamente que el epímero 22S.

La aromatización de los hopanos también puede ocurrir en crudos y sedimentos, y la presencia de hopanos aromáticos en sedimentos sugiere que ellos se pueden formar por reacciones microbiales o por madurez (Schmitter et al., 1981; Griener et al., 1976, 1977 en Philp, 1985).

Algunas de las relaciones basadas en este tipo de compuesto y las cuales se usan con el fin de caracterizar muestras de crudo y de roca madre son presentadas por Peters y Moldowan (1993). Entre estas se encuentran:

1.41 Índice de Homohopano

La distribución relativa de C_{31} a C_{35} de $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ 22S y 22R homohopano en petróleos marinos es usada como indicador del potencial Redox (Eh) durante e inmediatamente después de la depositación de los sedimentos de la roca madre. El índice de homohopano es la relación $C_{35}/(C_{31} \text{ a } C_{35})$ homohopanos y usualmente se expresa en porcentaje. Petróleos y bitúmenes de madurez similar que muestran alta concentración de homohopanos C_{33} , C_{34} o C_{35} , comparado con sus homólogos más bajos indican ambientes marinos altamente reductores (bajo Eh) con poco oxígeno libre disponible. Se debe tomar en cuenta que este índice puede verse afectado por cambios en la madurez.

1.42 Isomerización de Homohopanos (22S/(22S+22R))

Los hopanos precursores poseen una configuración 22R que se convierte gradualmente a una mezcla de 22R y 22S. Las proporciones de 22R y 22S pueden ser para todos los compuestos C_{31} a C_{35} o para alguno específico. Esta relación incrementa desde 0 hasta 0,6 durante la maduración por la mayor estabilidad térmica del isómero 22S en comparación con el 22R (Farrimond et al., 1998). El valor de equilibrio de la isomerización está entre 0,57 y 0,62 y se alcanza en una etapa temprana de generación de petróleo, por tal motivo este parámetro no puede ser usado en muestras maduras a sobremaduras (Peters y Moldowan, 1993).

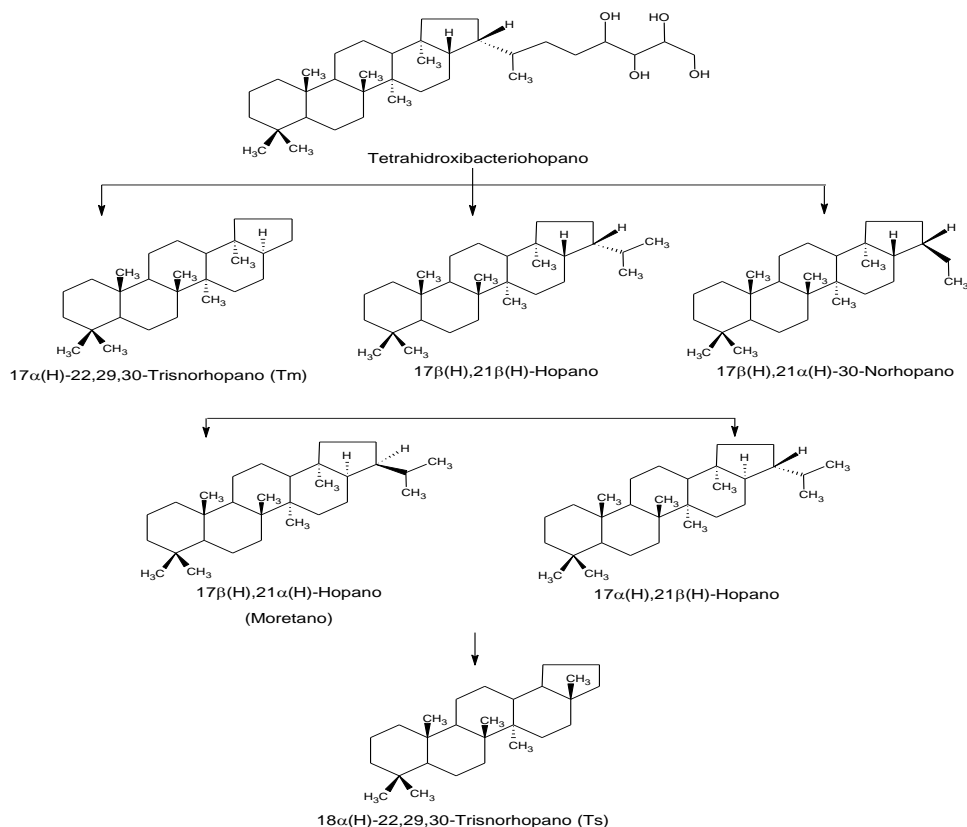


Figura A1.16. Transformación del hopano en sedimentos. (Chiron, 1997).

1.43 Terpanos tricíclicos/ $17\alpha(H)$ -hopanos

Esta relación se incrementa sistemáticamente con el aumento de la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1978) debido a que a altos niveles de madurez se libera del kerógeno mayor cantidad de terpanos tricíclicos que hopanos, probablemente porque los primeros migran más rápido y/o los $17\alpha(H)$ -hopanos tienen mayor afinidad con la matriz de roca.

1.44 Ts/(Ts+Tm)

Seifert y Moldowan (1978) proponen el uso de dos triterpanos trisnorpentacíclicos como indicador de madurez, considerando que uno de los dos, el $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm), se madura con más facilidad que el $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts), suponen que la relación Tm/Ts debe aumentar con el incremento de la madurez. Esta diferencia es adjudicada al hecho de que la formación de Tm ocurre durante la diagénesis temprana y por tanto resulta

menos resistente a la degradación que Ts. Un esquema de la transformación de Tm a Ts en los sedimentos y de su posible precursor biológico se muestra en la figura A1.16 (Chiron, 1997).

Peters y Moldowan (1993) proponen la utilización de esta misma relación normalizada ($Ts/(Ts+Tm)$), aunque su aplicación puede estar restringida por el hecho de que puede variar con las facies orgánicas (fuente dependiente).

1.45 $Ts/C_{30}17\alpha(H)$ -hopano (figura A1.17)

Volkman et al. (1983) proponen esta relación como parámetro de madurez para crudos muy maduros. Se cree que la ruptura de la cadena lateral de C_{29} y los hopanoides de alto número de carbono produce los precursores del hopano C_{27} (Ts) por mecanismos de rearreglo. De manera que la relación aumenta al aumentar la madurez térmica.

1.46 Triterpanos pentacíclicos diferentes a los hopanos

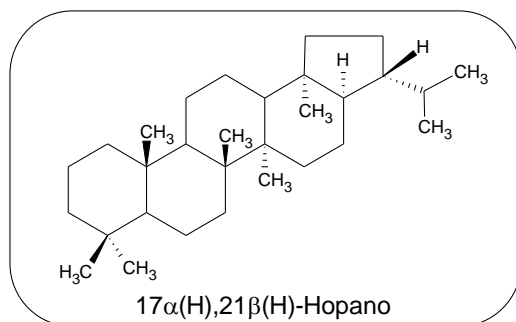


Figura A1.17. Estructura de C_{30} 17 α (H),21 β (H)-Hopano.

La distribución de triterpanos en angiospermas, gymnospermas, algas, bacterias y hongos ha sido revisada por Whitehead (1974, 1982 en Philp, 1985). Aunque un gran número de compuestos fue citado, solo un pequeño número de los análogos a los hidrocarburos fue identificado en combustibles fósiles. Los mayores grupos que han sido detectados y de algún uso como marcadores son los lupanos, oleananos, fernanos y ursanos. En la mayoría de los informes se ha enfatizado su uso como indicador de origen. A diferencia de los hopanos, ninguno de estos ha sido usado frecuentemente para correlación o madurez. Además, estos

compuestos se encuentran en carbones y crudos de origen continental, debido a que sus precursores están ampliamente distribuidos en plantas superiores (Philp, 1985).

El $18\alpha(\text{H})$ Oleanano (Figura A1.18) es usado como marcador de origen continental debido a que solo está presente en plantas superiores (angiospermas) del Cretáceo Tardío, o más jóvenes.

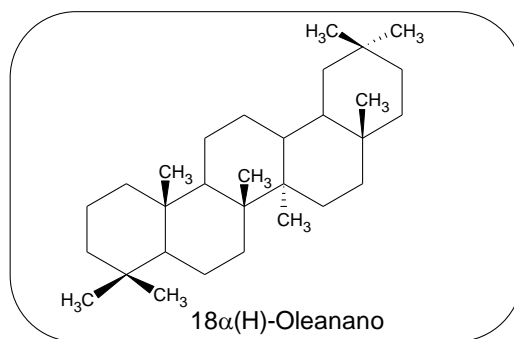


Figura A1.18. Estructura del $18\alpha(\text{H})$ Oleanano.

1.47 Esteranos

Los esteranos son compuestos derivados de esteroides que están ampliamente distribuidos en plantas y microorganismos, con el esteroide C_{27} y C_{28} abundantes en organismos marinos y el esteroide C_{29} en plantas superiores. Sin embargo, Cassani (1988) menciona que en algunos crudos marinos el predominio del C_{29} puede atribuirse a la contribución de algas marrones o verdes u otros organismos marinos. Variaciones en el patrón sustituyente de la cadena lateral y en la estereoquímica de los esteroides pueden ser usados como un indicativo más específico de los organismos precursores. Los cambios estereoquímicos que pueden ocurrir en la molécula después de la formación del esteroide precursor se resumen en el esquema de la Figura A1.19. Los esteroides generalmente contienen un enlace doble $\Delta^{5,6}$ y ocurren naturalmente como el epímero 20R con la configuración $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$. A medida que la diagénesis comienza, el doble enlace es hidrogenado y se forma un nuevo centro epimérico con una mezcla de la estereoquímica de $5\alpha(\text{H})$ y $5\beta(\text{H})$ con predominio de $5\alpha(\text{H})$. Con el incremento de la madurez los isómeros $14\beta(\text{H})$ y $17\beta(\text{H})$ (los cuales predominan en los petróleos maduros (Seifert y Moldowan, 1981 *en* Philp, 1985), se forman como una mezcla de epímeros 20R y 20S . Debido a su mayor estabilidad térmica la estereoquímica del $5\alpha(\text{H})$ predomina. Los epímeros $5\beta(\text{H})$ están

presentes en menores cantidades y generalmente están enmascarados por los $5\alpha(H)$ que son más abundantes.

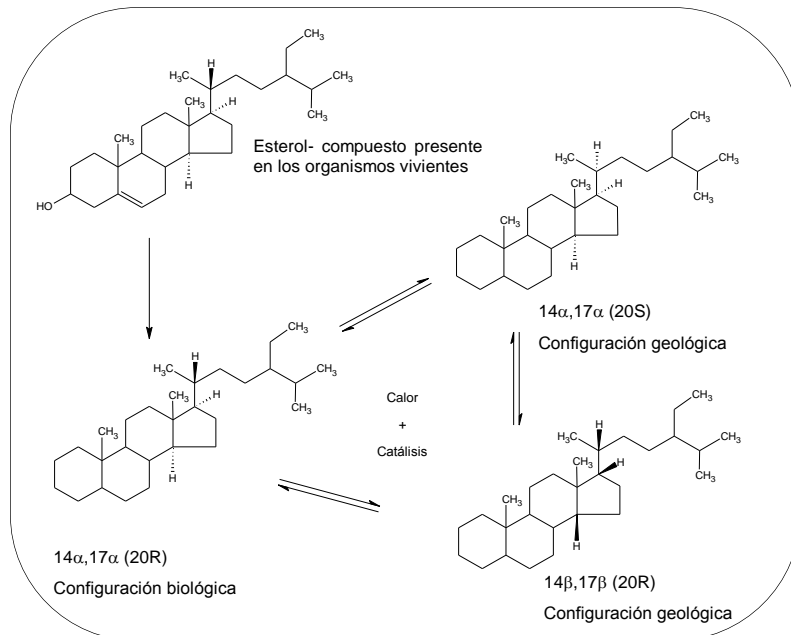


Figura A1.19. Cambios estereoquímicos que pueden ocurrir en la molécula después de la formación del esterol precursor.

Un ejemplo de la distribución de esteranos en crudos determinada por GC-MS con m/z 217 se muestra en la Figura A1.20.

Se ha demostrado que la biodegradación tiene efectos sobre la distribución de esteranos y puede complicar la determinación de madurez basada en relaciones de ciertos esteranos. El primer epímero que es removido es el C_{29} -20R y a medida que avanza la biodegradación se van removiendo los esteranos regulares dejando sólo los esteranos reacomodados. Esto fue probado por Curiale et al. (1983 en Philp, 1985) en bitúmenes de Oklahoma y por Rullkötter y Wendisch (1982 en Philp, 1985) en asfaltos de Madagascar.

Peters y Moldowan (1993) proponen el uso de algunas relaciones de esteranos para caracterización de crudos, los mismos son descritos a continuación:

1.48 Relación esteranos/triterpanos

Se usa como un indicador de tipo de materia orgánica, asumiendo que los esteranos se derivan de algas y plantas superiores, mientras que los triterpanos se originan principalmente de bacterias (Connan et al., 1986 en Peters y Moldowan, 1993). Sin embargo, el uso de esta

relación está limitado debido a que existe una variedad de organismos que pueden contribuir al origen de los triterpanos.

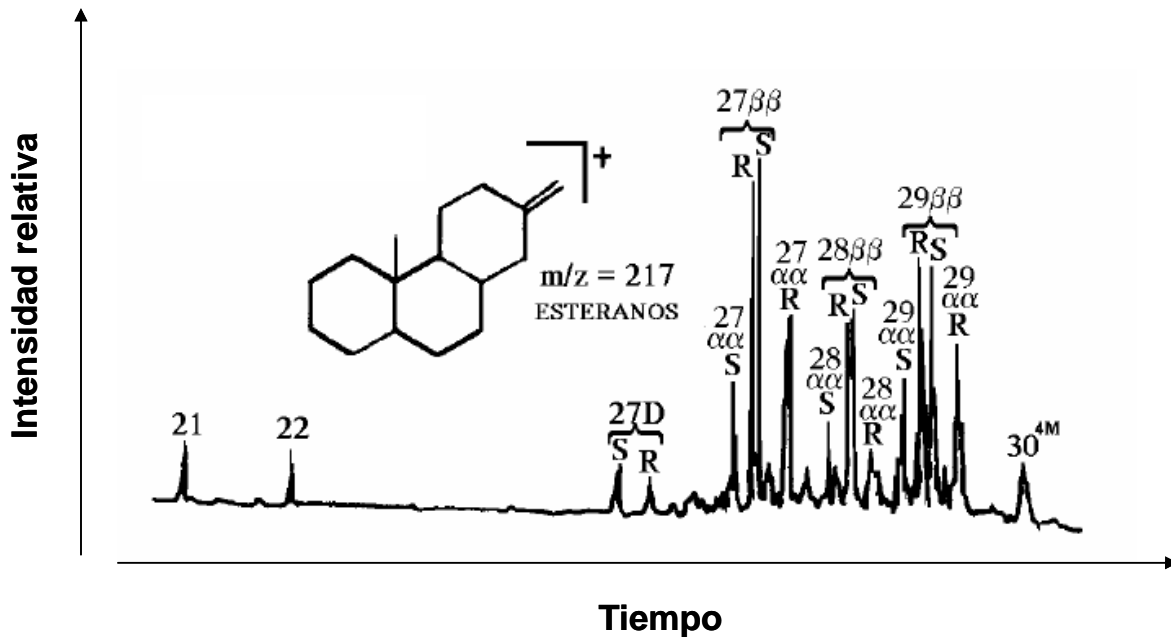


Figura A1.20. Distribución de esteranos, m/z 217.

1.49 Relación esteranos regulares/17 α (H)-hopanos

Refleja la naturaleza eucariótica (principalmente algas y plantas superiores) o procariótica (bacterias) de la roca madre. Además, relaciona crudos de diferente madurez térmica. En esta relación, los esteranos regulares están conformados por los compuestos C₂₇, C₂₈, y C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ (20S+20R) y $\alpha\beta\beta$ (20S+20R) y el término 17 α (H)-hopano consiste de los pseudo homólogos en el intervalo C₂₉-C₃₃ incluyendo los epímeros 22S y 22R para C₃₁ a C₃₃.

En general se observa que altas concentraciones de esteranos combinadas con una alta relación esteranos/hopanos (≥ 1) tipifican materia orgánica marina con una contribución mayor de algas planctónicas y/o bénticas (Moldowan et al., 1985). Por el contrario, una baja concentración de esteranos y valores bajos de la relación esteranos/hopanos indican materia orgánica retrabajada terrígena y/o microbacterial (Tissot y Welte, 1984).

1.50 Isomerización de esteranos

1..50.1 Relación $\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha 20S+\alpha\alpha 20R)$ ó %20S

El proceso de isomerización en esteranos causa el incremento de la relación $20S/(20S+20R)$ desde 0 hasta 0,5 con el aumento de la madurez. Los esteroides precursores solo presentan la configuración R pero progresivamente se va convirtiendo en una mezcla de R y S. Frecuentemente se utilizan los compuestos del $\alpha\alpha C_{29}$ debido a la facilidad para su identificación con GC-MS con el ión m/z 217. Esta relación puede ser afectada por factores diferentes a la madurez, como por ejemplo la facies (Seifert y Moldowan, 1986) y la biodegradación, esta última reflejada como un aumento de la relación por encima de 0,55 por una probable remoción selectiva por bacterias del epímero $\alpha\alpha 20R$.

1..50.2 Relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ó % $\beta\beta$

La isomerización en las posiciones 14 y 17 en los esteranos regulares C_{29} -20S y 20R causa el incremento de la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ hasta alrededor de 0,7, debido a la mayor estabilidad térmica de los isómeros $\beta\beta$ en comparación con los isómeros derivados biológicamente $\alpha\alpha$ (Farrimond et al., 1998). Este relación parece ser independiente del tipo de materia orgánica y alcanza el equilibrio más lento que la relación $\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha 20S+\alpha\alpha 20R)$ por tanto, es efectivo a niveles más altos de madurez.

El gráfico de $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ vs. $\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha 20S+\alpha\alpha 20R)$ para esteranos C_{29} es particularmente efectivo para describir la madurez termal tanto de rocas como de crudos (Seifert y Moldowan, 1986).

Tabla A1.7. Muestra un resumen de los parámetros medidos con esteranos y triterpanos. (Tomada de Philp, 1985).

Biomarcador	Aplicación
Terpano Tricíclico (%)	Fuente
Cambio en la concentración de parafinas + incremento en las concentraciones de esteranos y triterpanos	Migración y/o Madurez si se establece una fuente común

Biomarcador	Aplicación
$\frac{C_{29} + C_{30} \text{terpanos}_{\text{primarios}}}{C_{27} + C_{28} \text{terpanos}_{\text{secundarios}}}$	Fuente y Madurez
$\frac{17\alpha(H)_{22,29,30} \text{ trisnorhopano}(T_m)}{18\alpha(H)_{22,29,30} \text{ trisnorhopano}(T_s)}$	Fuente y Madurez
$\frac{5\beta(H) \text{esterano}}{17\alpha(H) \text{hopano}}$	Migración si se establece una fuente común
$\frac{17\beta(H), 21\beta(H)}{17\beta(H), 21\beta(H) + 17\beta(H), 21\alpha(H) + 17\alpha(H), 21\beta(H)} \text{hopano}$	Madurez
$\frac{22R}{22R + 22S} 17\alpha(H), 21\beta(H) \text{ homohopanos}$	Madurez
$\frac{20S}{20R + 20S} 13\beta(H), 17\alpha(H) \text{ diacoles tan o}$	Madurez
$\frac{24S}{24R + 24S} (20R) \text{ }_{24} \text{ metil } \alpha\alpha\alpha \text{ coles tan o}$	Madurez
$\frac{20R}{20R + 20S} \text{ }_{24} \text{ etil } \alpha\alpha\alpha \text{ coles tan o}$	Madurez
$\frac{\alpha\beta\beta}{\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha} (20R + 20S) \text{ }_{24} \text{ etilcoles tan o}$	Madurez
$\frac{\alpha\alpha\alpha_{C_{28}} \text{esteranos}}{\alpha\alpha\alpha_{C_{29}} \text{esteranos}}$	Fuente
$\frac{\alpha\alpha\alpha_{C_{27}} \text{esteranos}}{\alpha\alpha\alpha_{C_{29}} \text{esteranos}}$	Fuente
$\frac{\beta\alpha\alpha(20R) + \alpha\beta\beta(20R)}{\alpha\alpha\alpha(20R)} C_{29} \text{esteranos}$	Migración
$\frac{13\beta(H), 17\alpha(H)(20S)}{\alpha\alpha\alpha(20R)} C_{27} + C_{28} + C_{29} \text{esteranos}$	Migración
$\frac{\beta\alpha\alpha(20R)_{C_{28}} + \alpha\beta\beta(20R + 20S)_{C_{28}} + \beta\beta\beta(20R + 20S)_{C_{29}}}{\alpha\alpha\alpha(20R)_{C_{28}}} \text{esteranos}$	Fuente

Biomarcador	Aplicación
$\frac{C_{27_triaromaticos}}{C_{27_triaromaticos} + C_{28_monoaromaticos}}$ esteranos	Madurez y Aromatización
$\frac{C_{21_monoaromaticos}}{C_{21_triaromaticos} + C_{28_monoaromaticos}}$ esteranos	Madurez y ruptura de enlaces
$\frac{C_{26_triaromaticos}}{C_{20_triaromaticos} + C_{27_triaromaticos}}$ esteranos	Madurez y ruptura de enlaces
Remoción preferencial de C ₂₇ _20S_Diasterano con respecto a su epímero 20R	Biodegradación
Remoción preferencial de esteranos regulares con respecto a Diasteranos	Biodegradación
$\frac{17\alpha(H)_{C_{30}hopano}}{17\beta(H)_{(C_{29} + C_{30})moretanos}}$	Diferenciación de roca madre por pirolisis
$\frac{17\alpha(H)}{17\beta(H)}$ trisnorhopano	Diferenciación de roca madre por pirolisis

1.51 Hidrocarburos Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos, caracterizados por tener en su estructura uno o más anillos de benceno, han sido ampliamente estudiados por su importancia en sedimentos antiguos y en crudos de diferentes tipos. Los compuestos aromáticos que pueden ser relacionados a esteroides y triterpenoides de material biológico son particularmente útiles debido a que la comparación estructural con sus precursores es posible.

Los primeros hidrocarburos poliaromáticos fueron reportados por Meinschein (1959) en sedimentos marinos del Golfo de México. Thomas y Blumer (1964) identificaron pireno y fluoranteno en nódulos de manganeso, luego Tissier y Oudin (1973) identificaron fluoranteno, criseno y trifenileno, entre otros, por medio de espectrometría de masa en sedimentos de la bahía de Veys, en Francia. (Tissot y Welte, 1984. P. 126).

Los hidrocarburos aromáticos más estudiados por cromatografía de gases pertenecen a las series de los naftalenos (Radke et al., 1986), fenantrenos mono y disustituídos (Radke et al, 1982) y benzo más dibenzotiofenos (Hudges, 1985). Se ha demostrado que en la zona

correspondiente a la ventana del petróleo, las relaciones entre diversos homólogos de estas familias de compuestos aromáticos, cambian en una forma regular con el incremento en la madurez térmica de la materia orgánica.

1.52 Metil-fenantreno

Budzinski et al. (1995) proponen que los metil-fenantrenos permiten agrupar crudos de acuerdo al ambiente donde se depositó la roca madre, aunque también son sensibles a su madurez térmica. La abundancia de 9-metilfenantreno se relaciona con crudos de origen marino, mientras que los crudos de origen terrestres presentan abundancia de 1-metilfenantreno.

1.53 Índice de metil-fenantreno (MPI)

Radke et al. (1982) usaron fenantrenos derivados de esteroides y triterpenoides y los isómeros del fenantreno producidos por metilación para formular el índice de metil-fenantreno (MPI) que refleja el incremento de la madurez térmica de la materia orgánica y exhibe buena correlación con la reflectancia de la vitrinita para casi cualquier temperatura. Este parámetro se fundamenta en la distribución del hidrocarburo aromático metilfenantreno y de sus homólogos metilados, la cual muestra un cambio progresivo durante la maduración térmica de la roca madre (Radke et al., 1982). Los fenantrenos metilados pueden derivarse de esteroides y triterpenoides originalmente presentes en el material biológico de partida, o pueden originarse a partir de reacciones de metilación del fenantreno. En cualquier caso, los isómeros termodinámicamente más estables, son los 2- y 3-metilfenantrenos, frente a los isómeros 1- y 9-metilados. La expresión para el MPI 1 (Methylphenanthrene Index 1) se define como:

$$MPI1 = \frac{1,5(2 - \text{metilfenantreno} + 3 - \text{metilfenantreno})}{\text{fenantreno} + 1 - \text{metilfenantreno} + 9 - \text{metilfenantreno}}$$

Por otra parte, Radke et al. (1982) observan que el predominio de 9-metilfenantreno sobre 1-metilfenantreno, que presentan las muestras utilizadas en su estudio en el intervalo de reflectancia de vitrinita entre 0,63 y 0,76 %, se va reduciendo hasta desaparecer por encima de este intervalo. Así mismo, estos autores señalan que los parámetros basados en fenantrenos y sus homólogos metilados presentan buena correlación con la reflectancia de vitrinita en crudos derivados de kerógeno tipo III, pero no sucede igual para otros tipos de kerógenos por lo que recomiendan su uso limitado.

Una expresión similar a MPI1, utilizada como control (aunque su valor es ligeramente superior, debido a una ligera predominancia de 2- sobre 3-metil en el petróleo) es (Radke et al., 1982):

$$MPI2 = \frac{3(2 - \text{metilfenantreno})}{\text{fenantreno} + 1 - \text{metilfenantreno} + 9 - \text{metilfenantreno}}$$

Se ha encontrado una correlación lineal bastante alta entre los valores de MPI 1 y la reflectancia de vitrinita, en estudios realizados en Canadá y Alemania, lo cual permitió a Radke y Welte (1983) la postulación de ecuaciones para calcular valores de Rm a partir de datos de MPI 1:

$$Rm = 0,60 MPI 1 + 0,40 \quad (0,65 \cdot Rm \cdot 1,35)$$

$$Rm = - 0,60 MPI 1 + 2,30 \quad (1,35 \cdot Rm \cdot 2,00)$$

La idea es que el valor de MPI 1 determinado sobre una muestra de bitumen permita conocer la reflectancia de vitrinita para la correspondiente roca madre, a menos que este extracto de roca haya recibido un aporte de hidrocarburos aromáticos no indígenas, por migración. En adición, el MPI es particularmente útil para conocer la madurez de la materia orgánica en margas y calizas donde las partículas de vitrinita son escasas, tal es el caso de kerógenos tipo I y algunos del tipo II (Tissot y Welte, 1984).

1.54 Distribución de dibenzotiofeno

La distribución de dibenzotiofenos puede usarse como indicador de la litología de la roca madre tal como lo propone Hughes (1984), para rocas siliciclásticas la distribución esperada es 4-metil- > 2,3-metil- >1-metil-; mientras que una distribución 4-metil- > 2,3-metil- < 1-metil- sería para una roca ricas en carbonatos.

1.55 Relación dibenzotiofeno/fenantreno

La relación de dibenzotiofeno con fenantreno es propuesto por Hughes et al. (1995) como excelente indicador de la litología de la roca madre, teniendo en cuenta que valores mayores a la unidad indican roca carbonática y los valores menores, lutitas.

La relación de dibenzotiofeno con fenantreno graficado en función de la relación Pr/Fi ha sido propuesta como un indicador muy efectivo de litología y ambiente depositacional de roca madre (Hughes et al., 1995), al permitir clasificar muestras en cuatro grupos: marino carbonático, marino carbonático mezclado con lacustrino rico en sulfato, lacustrino pobre en sulfato, lutítico marino o lacustrino y lutítico carbonáceo fluvio-deltaico o carbón (Figura A1.21) Tal clasificación se hace posible debido a que estas relaciones reflejan los regímenes de Eh-pH que resultan de los procesos microbiológicos y químicos que ocurren durante la depositación y la diagénesis de los sedimentos.

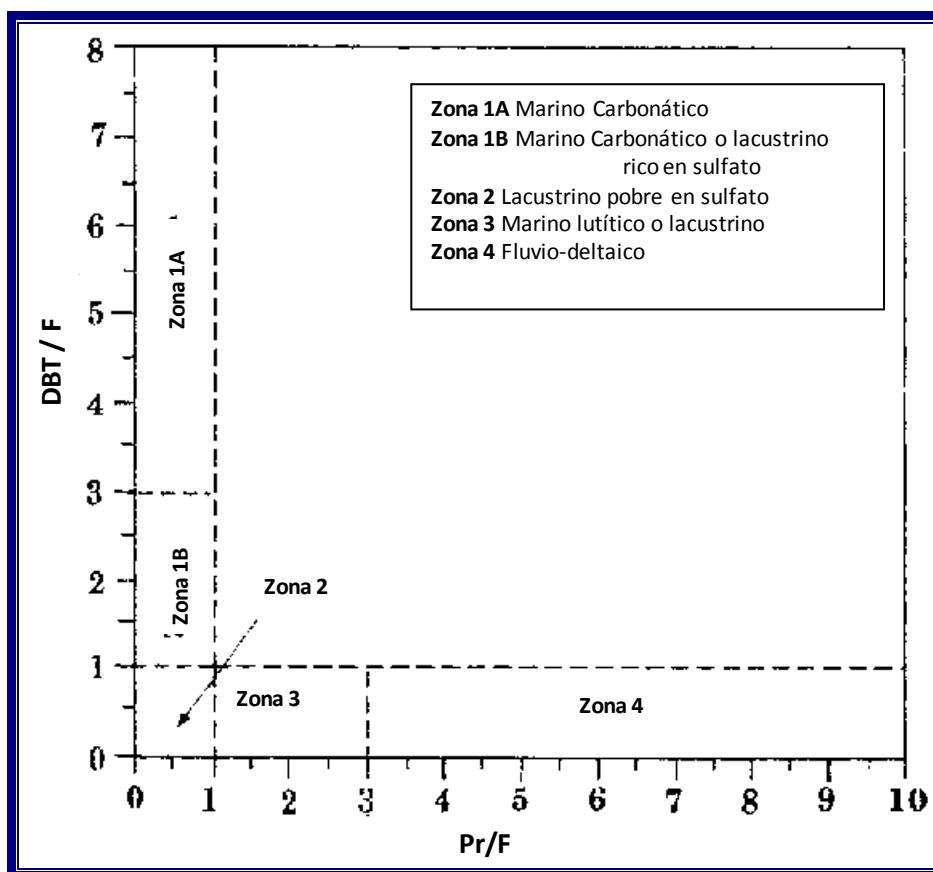


Figura A1.21. Gráfico de la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/F) vs. pristano/fitano (Pr/F). Tomada de Hughes et al. (1995).

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas en el cálculo de las relaciones de compuestos utilizadas en la interpretación geoquímica de CG-EM, para las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo.

Isomerización S-R de los hópans expresado como %22S en la fracción de hidrocarburos saturados; ecuación 1.

$$\%22S = \frac{\alpha,21\beta(H) - \text{bishomohopano} - (22S)}{17\alpha,21\beta(H) - \text{bishomohopano} - (22S) + 17\alpha,21\beta(H) - \text{bishomohopano} - (22R)} \times 100 \quad (1)$$

Isomerización S-R de los esteranos expresado como %20S en la fracción de hidrocarburos saturados; ecuación 2.

$$\%20S = \frac{5\alpha(H),14\beta(H),17\alpha(H) - \text{etilcolestano} - (20S)}{5\alpha(H),14\beta(H),17\alpha(H) - \text{etilcolestano} - (20S) + 5\alpha(H),14\alpha(H),17\beta(H) - \text{etilcolestano} - (20R)} \times 100 \quad (2)$$

Porcentaje de trisnorneohopano (Ts) en la fracción de hidrocarburos saturados; ecuación 3.

$$\%Ts = \frac{18\alpha - 22,29,30 - \text{ trisnorneohopano}}{18\alpha - 22,29,30 - \text{ trisnorneohopano} + 17\alpha - 22,29,30 - \text{ trinorhopano}} \times 100 \quad (3)$$

Porcentaje de isomerización $\beta\beta$ en el carbono 29 de los estéranos en la fracción de hidrocarburos saturados; ecuación 4.

$$\% \beta\beta = \frac{C_{29}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R)}{C_{29}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R) + C_{29}\alpha\alpha\alpha(20S) + C_{29}\alpha\alpha\alpha(20R)} \times 100 \quad (4)$$

Porcentaje de los esteranos totales C_{27} , C_{28} , C_{29} en la fracción de hidrocarburos saturados; ecuación 5, 6 y 7.

$$\%C_{27} = \frac{C_{27}\alpha\beta\beta(20S) + C_{27}\alpha\beta\beta(20R)}{C_{27}\alpha\beta\beta(20S) + C_{27}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R)} \times 100 \quad (5)$$

$$\%C_{28} = \frac{C_{28}\alpha\beta\beta(20S) + C_{28}\alpha\beta\beta(20R)}{C_{27}\alpha\beta\beta(20S) + C_{27}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R)} \times 100 \quad (6)$$

$$\%C_{29} = \frac{C_{29}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R)}{C_{27}\alpha\beta\beta(20S) + C_{27}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20R) + C_{28}\alpha\beta\beta(20S) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R) + C_{29}\alpha\beta\beta(20R)} \times 100 \quad (7)$$

Porcentajes de los isómeros del 1-metildibenzotiofeno (1-MDBT), 2-metildibenzotiofeno+3-metildibenzotiofeno (2+3-MDBT) y 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) en la fracción de aromáticos, ecuaciones 8, 9, 10.

$$\%1\text{-MDBT} = \frac{1\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT} + 2\text{-MDBT} + 3\text{-MDBT} + 4\text{-MDBT}} \times 100 \quad (8)$$

$$\%2+3\text{-MDBT} = \frac{2+3\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT} + 2\text{-MDBT} + 3\text{-MDBT} + 4\text{-MDBT}} \times 100 \quad (9)$$

$$\%4\text{-MDBT} = \frac{4\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT} + 2\text{-MDBT} + 3\text{-MDBT} + 4\text{-MDBT}} \times 100 \quad (10)$$

Porcentaje de aromatización de esteroides (monoaromaticos a triaromaticos) %TA(1), en la fracción de hidrocarburos aromáticos, ecuación 11.

$$\%TA(1) = \frac{C_{20}TA + C_{21}TA}{C_{20}TA + C_{21}TA + C_{26}TA(20S) + C_{26}TA(20R) + C_{27}TA(20S) + C_{27}TA(20R) + C_{28}TA(20S) + C_{28}TA(20R)} \times 100 \quad (11)$$

TABLAS DE DATOS Y RESULTADOS A1

Tabla A1.8. Listado de Pozos con algunas características básicas.

POZO	OPERADOR	INTERVALO PIES	PROFUNDIDAD TOTAL (TD)	EDAD DEL YACIMIENTO
ALP0003	DZO / PETROPERIJA	15960-16359	16446	
ALP0004	DZO / PETROPERIJA	15588-16756	16910	
ALP0005	DZO / PETROPERIJA	16152-16360	16840	
ALP0006	DZO / PETROPERIJA	16121-16212	16932	
ALP0007	DZO / PETROPERIJA	16418-16714	17069	
ALP0008A	DZO / PETROPERIJA	15784-15837	17039	
ALP0009	DZO / PETROPERIJA	13313-13370	17005	
ALP0010	DZO / PETROPERIJA	15396-16321	16805	
ALT0009	DZO / PETROPERIJA	16420-17140	18132	CRETÁCICO
ALT0015	DZO / PETROPERIJA	16600-17000	17893	CRETÁCICO
ALT0016	DZO / PETROPERIJA	12204-12428	12965	CRETÁCICO
ALT0017	DZO / PETROPERIJA	16689-17521	18547	
ALT0018	DZO / PETROPERIJA		18503	CRETÁCICO
ALT0019	DZO / PETROPERIJA	16660-17000	17960	CRETÁCICO
ARI0002	U.N. PRODUCCION	16296-16495	18021	CRETÁCICO
BN 0215	PETROBOSCAN	15912-15948	16002	
C 0151	LA CONCEPCIÓN	9975-10886	10886	CRETÁCICO
C 0227	LA CONCEPCIÓN	9107-11724	11900	CRETÁCICO
CL 0087	U.N. PRODUCCION		16098	CRETÁCICO
CL 0099	U.N. PRODUCCION	16352-16333	16333	CRETÁCICO
CLA0096	U.N. PRODUCCION		16020	CRETÁCICO
CLD0046	U.N. PRODUCCION		15830	CRETÁCICO
CLD0053	U.N. PRODUCCION		16049	CRETÁCICO
CLD0054	U.N. PRODUCCION		16242	CRETÁCICO
CLD0055	U.N. PRODUCCION		16170	CRETÁCICO
CLD0060	U.N. PRODUCCION		16172	CRETÁCICO
CR 0004	COLON / BARIPETROL	14141-14237	14680	CRETÁCICO
DM 0001	U.N. PRODUCCION	9078-9497	6000	CRETÁCICO
DM 0008	U.N. PRODUCCION	8338-9494	10010	
DM 0043	U.N. PRODUCCION		3701	
DM 0054	U.N. PRODUCCION		2795	
DM 0116	U.N. PRODUCCION	5531-6590	8552	CRETÁCICO
DM 0120	U.N. PRODUCCION	4727-6495	6495	
DM 0132	U.N. PRODUCCION	7240-8535	8535	
DMM0002	U.N. PRODUCCION	8738-10400	10654	
EPU0002	U.N. PRODUCCION	1000-3067	3233	MACO-PERON
GAR0017	U.N. PRODUCCION	16390-16551	17100	
MCH0002	PETROPERIJA	16715-17738	18390	
MCH0003	PETROPERIJA	17561-17780	18764	
P 0106	U.N. PRODUCCION	8005-9757	9725	CRETÁCICO
P 0156	U.N. PRODUCCION	8658-10656	10680	
P 0167	U.N. PRODUCCION	5389-9888	10010	BASAMENTO
P 0180	U.N. PRODUCCION	6152-10432	10512	CRETÁCICO

POZO	OPERADOR	INTERVALO PIES	PROFUNDIDAD TOTAL (TD)	EDAD DEL YACIMIENTO
P 0194	U.N. PRODUCCION	9750-10685	10685	CRETÁCICO
SJ 0002	DZO / PETROPERIJA	15393-15769	16237	
SJL0002	DZO / PETROPERIJA	16748-16806	18636	
SOL0002	U,N, PRODUCCION	15862-16870	12988	CRETÁCICO
T 0230	BARIPETROL / COLON		11939	CRETÁCICO
TOT0001	DZO / PETROPERIJA	11644-12051	13138	
TOT0002	DZO / PETROPERIJA	13790-13914	14352	
TOT0003	DZO / PETROPERIJA	14189-14218	14672	
TOT0004	DZO / PETROPERIJA	12758-12910	13335	
UD 0097	U.N. PRODUCCION	13562	14515	CRETÁCICO
UD 0112	PETROWUARAO AMBROSIO	15134	16359	CRETÁCICO
UD 0116	PETROWUARAO AMBROSIO	15918	16702	CRETÁCICO
UD 0119	PETROWUARAO AMBROSIO	15220	15564	CRETÁCICO
UD 0148	PETROWUARAO AMBROSIO	15930	16885	CRETÁCICO
UD 0153	PETROLERA_RGNL_LAGO URDANETA OESTE	16827	16940	CRETÁCICO
UD 0154	U.N. PRODUCCION	15960-16125	16400	CRETÁCICO
UD 0168	U.N. PRODUCCION	13716	14770	CRETÁCICO
UD 0170	PETROLERA_RGNL_LAGO URDANETA OESTE	16475-16527	16632	CRETÁCICO
UD 0185	PETROLERA_RGNL_LAGO URDANETA OESTE	16816	16971	CRETÁCICO
UD 0198	PETROLERA_RGNL_LAGO URDANETA OESTE		16915	CRETÁCICO
UD 0209	PETROLERA_RGNL_LAGO URDANETA OESTE	17044	17185	CRETÁCICO
UD0779	U.N. PRODUCCION		14707	CRETÁCICO
URD0006	U.N. PRODUCCION	16430-16727	17090	
URD0007	U.N. PRODUCCION	15242-16672	16926	CRETÁCICO
VLA0710	U.N. PRODUCCION	13038-14850	14850	CRETÁCICO
VLA0711	U.N. PRODUCCION	13780-15424	15424	CRETÁCICO
VLA0808	U.N. PRODUCCION	14820-18000	16000	CRETÁCICO
VLA0810	U.N. PRODUCCION		14650	CRETÁCICO
VLA1402	U.N. PRODUCCION		14225	CRETÁCICO
VLE0686	U.N. PRODUCCION	15270-16190	16194	CRETÁCICO
VLF3020	U.N. PRODUCCION	16466-16764	17210	CRETÁCICO
WT 0002	COLON / BARIPETROL	6802-6882	9173	CRETÁCICO
WT 0055	COLON / BARIPETROL	7814-8462	9346	CRETÁCICO

Tabla A1.9. Listado de Pozos y elementos organometalicos (V, Ni, S, Pristano, Fitano y sus n-parafinas).

POZO	V (ppm)	Ni (ppm)	V/Ni	V/(V+Ni)	S (%)	Prist/Fit	Prist/n-C17	Fitano/n-C18
ALP0003	136	24	5,7	0,85	1,6	0,83	0,6	0,8

POZO	V (ppm)	Ni (ppm)	V/Ni	V/(V+Ni)	S (%)	Prist/Fit	Prist/n-C17	Fitano/n-C18
ALP0004	272	28	9,7	0,91	2	0,71	0,4	0,8
ALP0005	88	24	3,7	0,79	1,6	0,91	0,7	0,8
ALP0006	194	20	9,7	0,91	1,8	0,83	0,5	0,6
ALP0007	670	67	10,0	0,91	3,8	0,67	0,7	1,1
ALP0008A	17	6	2,8	0,74	0,8	0,91	0,7	0,8
ALP0009	484	50	9,7	0,91	3,7	0,71	0,5	0,7
ALP0010	184	22	8,4	0,89	1,5	0,77	0,5	0,7
ALT0009	34,3	6,7	5,0	0,84	0,6	0,80	0,4	0,6
ALT0015			9,0		0,6	0,50		
ALT0016	356	29,1	12,0	0,92	1,8	0,50	0,5	0,9
ALT0017	37	11	3,4	0,77	0,8	0,91	0,6	0,7
ALT0018			16,0		1,3	1,00	0,6	0,7
ALT0019	40	4,5	9,0	0,90	0,6			
ARI0002	354,8	36	10,0	0,91	2,1	0,70	0,4	0,7
BN 0215	154	8	19,3	0,95	2,1	0,71	0,4	0,6
C 0151	29,4	2,3	13,0	0,93	1,1	0,60	0,3	0,5
C 0227	19	8	2,4	0,70	1,1	0,77	0,5	0,7
CL 0087	10	2	5,0	0,83	0,4	0,90	0,29	0,33
CL 0099	0,2	0,12	1,7	0,63	0,2			
CLA0096						0,99	0,277	0,312
CLD0046						1,00	0,282	0,327
CLD0053						1,00	0,309	0,355
CLD0054						0,90	0,294	0,368
CLD0055						0,93	0,28	0,35
CLD0060						0,99	0,301	0,351
CR 0004	0,2	0,12	1,7	0,63	0,2	1,00	0,4	0,4
DM 0001	214,1	17,4	12,0	0,92	2,3	0,50	0,2	0,4
DM 0008						0,77	0,4	0,6
DM 0043	224	29	7,7	0,89	3,7			
DM 0054	225	31	7,3	0,88	3,7			
DM 0116	913,6	80,3	11,0	0,92	4,8	0,80	0,4	0,7
DM 0120	1150	100	11,5	0,92	5,7			
DM 0132	175	12	14,6	0,94	2,2	0,77	0,5	0,6
DMM0002	160	19	8,4	0,89	2,4	0,77	0,5	0,6
EPU0002	583	69	8,4	0,89	4	0,83	0,2	0,3
GAR0017	617	54	11,4	0,92	2,5	0,71	0,5	0,7
MCH0002	27	9	3,0	0,75	0,6	1,00	0,7	0,7
MCH0003	20	5	4,0	0,80	0,4	1,00	0,6	0,7
P 0106	154,3	10	15,0	0,94	1,6	0,50	0,3	0,5
P 0156	186	20	9,3	0,90	2	0,77	0,5	0,6
P 0167	148	19	7,8	0,89	1,7	0,77	0,5	0,6
P 0180	194,9	13	12,0	0,94	1,8	0,70	0,3	0,5
P 0194	223,2	13	17,0	0,94	2,4	1,00	0,5	0,6
SJ 0002	124	12	10,3	0,91	1,4	0,83	0,5	0,7
SJL0002	102	14	7,3	0,88	1,2	0,91	0,6	0,7
SOL0002	452,4	46,1	10,0	0,91	1,6	0,60	0,5	0,8
T 0230			b,i,d		0,2	1,00		
TOT0001	1074	99	10,8	0,92	5,2	0,56	0,9	1,4
TOT0002	127	18	7,1	0,88	1,6	0,77	0,6	0,8
TOT0003	170	25	6,8	0,87	1,6	0,77	0,6	0,8
TOT0004	139	23	6,0	0,86	1,9	0,91	0,6	0,8

POZO	V (ppm)	Ni (ppm)	V/Ni	V/(V+Ni)	S (%)	Prist/Fit	Prist/n-C17	Fitano/n-C18
UD 0097			12,0		1,2	1,00		
UD 0112			13,0		1,3	0,70		
UD 0116			12,0		1,2	0,80		
UD 0119			12,0		1,2	0,90		
UD 0148			12,0		1,3	0,60		
UD 0153			12,0		2,2	0,90		
UD 0154	150,5	11,4	13,0	0,93	1,3	0,80	0,3	0,5
UD 0168			12,0		1,4	0,90		
UD 0170	417	27,7	15,0	0,94	1,8			
UD 0185			12,0		1,4	0,80		
UD 0198			12,0		2,1	0,50		
UD 0209			11,0		1,4	0,90		
UD0779						0,68	0,342	0,569
URD0006	465	53	8,8	0,90	3,2	0,77	0,5	0,7
URD0007	700	63,6	11,0	0,92	2,7	0,40	0,23	0,47
VLA0710	196	12	16,0	0,94	1,3	0,50	0,4	0,6
VLA0711	176	11,7	15,0	0,94	1,3	0,70	0,5	0,6
VLA0808	184	12	15,0	0,94	1,4	0,80	0,5	0,6
VLA0810						0,69	0,345	0,559
VLA1402						0,69	0,349	0,576
VLE0686	0,8	0,3	3,0	0,73	0,4	1,00	0,3	0,3
VLF3020	0,2	0,12	1,7	0,63	0,2	1,10	0,3	0,3
WT 0002	0,2	0,12	1,7	0,63	0,03	1,40	0,4	0,4
WT 0055	0,2	0,12	1,7	0,63	0,1	1,10	0,4	0,4

V: Vanadio, Ni: Niquel, V/Ni: Relación de Vanadio sobre Niquel, S(%): Porcentaje de Azufre, Prist/Fit: Relación de Pristano sobre Fitano, Prist/n-C17: Relación de Pristano sobre su n-parafina n-C17, Prist/n-C18: Relación de Fitano sobre su n-parafina n-C18.

Tabla A1.10. Listado de Pozos con Parámetros Moleculares de biomarcadores hallados (% $\beta\beta$, %20S, % Esteranos y % Esteroides).

POZO	(%) $\beta\beta$	(%)20S	%C27	%C28	%C29	%T/T+M
ALP0003	49	62	37	32	31	
ALP0005	47	61	41	26	32	
ALP0007	36	54	33	28	39	
ALP0008A	45	63	36	29	36	
ALT0016	51,3	43,1	33	30	37	76
ARI0002	58	58	35	31	34	90
C 0227	54,7	51,7	34	32	34	100
CLD0046	56,4	58,9	41,8	33,4	24,8	64,4
CLD0053	60,5	51,6	41,5	32,6	25,8	68,6
CLD0054	57,9	58,4	40,1	34,6	25,3	65,2
CLD0055			42,1	32,5	25,4	62,5
CLD0060	58,7	50,6	41,4	33,7	24,9	66,1
CR 0004	67	41	28	40	32	100
DM 0001	54,4	46,1	33	31	36	84
DM 0116	50,4	43,5	35	29	36	51
DM 0120	59	44	33	30	37	

POZO	(%)ββ	(%)20S	%C ₂₇	%C ₂₈	%C ₂₉	%T/T+M
EPU0002	63	43	31	30	39	
GAR0017	61	43	37	31	32	90
P 0180	54,2	49,7	33	30	37	87
SJ 0002	66	43	36	27	37	
SOL0002	60	55	36	29	34	39
TOT0002	62	47	47	21	32	
UD 0119	57	56	37	33	30	100
UD 0154	58,7	54,6	33	34	34	86
UD 0170	53,2	51,7	34	31	35	90
UD 0198	55	53	39	32	28	100
UD0779	56,6	58,8	37,4	33,6	29	34,1
URD0007	55	41	35	32	33	82
VLA0808	55,5	47,3	33	32	35	66
VLA0810	61,4	52,7	39,6	32,9	27,5	37,9
VLA1402	58	65,3	35,9	34,2	29,9	
VLF3020	60	57	35	39	26	100
WT 0055	69	73	34	36	30	100

(%)ββ: La isomerización de los átomos de carbono en estéranos regulares, (%)20S: isomerización en estéranos, (%C₂₇ , %C₂₈ , %C₂₉): Estéranos, %T/T+M ó TA/(MA+TA): Porcentaje de aromatización de esteroides (monoaromáticos a triaromáticos)

Tabla A1.11. Listado de Pozos y valores de Dibenzotiofenos (1,2+3,4 MDBT).

POZO	% 1-MDBT	% 2+3-MDBT	% 4-MDBT	DBT/F
CLA0096	4,3	35	60,7	
CLD0046	4,2	35	60,8	0,46
CLD0053	5	35,2	59,8	0,57
CLD0054	4,7	34,6	60,7	0,52
CLD0055	4,3	31,4	64,3	0,38
CLD0060	4,7	34,9	60,4	0,53
CLA0096	4,3	35	60,7	
UD0779	20,1	32,7	47,2	1,24
VLA0810	20,1	32,9	47	1,27
VLA1402	19,9	32,8	47,3	1,27

MDBT= Metildibenzotiofeno, DBT=Dibenzotiofeno, F= Fenantreno

Tabla A1.12. Relaciones de compuestos identificados en la fracción de C15⁻ con mayor desviación estandar, utilizados en los diagramas polares, para los Bloques VIII y Centro Lago

COCIENTES	CLD0046	CLA0096	CLD0053	CLD0054	CLD0055	CLD0060	DS
2	32,89	32,87	37,91	35,65	40,74	21,58	6,622
19	57,68	57,68	64,65	57,93	60,23	73,84	6,391
55	31,01	18,56	25,08	31,14	24,72	0,88	11,309
57	144,79	85,08	113,61	139,19	113,77	38,4	39,324
58	3,89	20,79	6,99	3,96	6,2	0,63	7,075
59	5,37	91,13	10,4	5,44	9,49	53,07	35,438

COCIENTES	CLD0046	CLA0096	CLD0053	CLD0054	CLD0055	CLD0060	DS
63	22,43	12,61	16,75	22,09	17,84	0,71	8,069
65	104,72	57,79	75,84	98,74	82,08	31,15	27,264
67	3,88	61,91	6,94	3,86	6,84	43,05	25,079
72	4,67	4,58	4,53	4,47	4,6	43,61	15,938
74	0,17	4,91	0,41	0,17	0,38	60,27	24,183
76	51,75	5,65	22,3	48,88	25,16	31,32	17,336
78	1,92	6,05	2,04	1,91	2,1	43,28	16,604
83	1,38	4,38	1,49	1,37	1,53	84,73	33,783
97	1,18	2,26	1,18	1,17	1,18	33,75	13,216

Significado de los Cociente o Relaciones; 2: n-pentano/2,2-dimetilbutano, 19: n-hexano/2,2-dimetilpentano, 55: n-heptano/2,5-dimetilhexano, 57: n-heptano/3,3-dimetilhexano, 58: n-heptano/1-cis,2trans,3-trimetilciclopentano, 59: n-heptano/2,3,4-trimetilpentano, 63: metilciclohexano/2,3,4-trimetilhexano, 65: metilciclohexano/3,3-dimetilhexano, 67: metilciclohexano/2,3,4-trimetilpentano, 72: 2,5-dimetilhexano/3,3-dimetilhexano, 74: 2,5-dimetilhexano/2,3,4-trimetilhexano, 76: 1-cis,2-trans,3-trimetilciclopentano/3,3-trimetilhexano, 78: 1-cis,2-trans,3-trimetilciclopentano/2,3,4-trimetilpentano, 83: 1-trans, 2-cis,3-trimetilciclopentano/2,3,4-trimetilpentano, 97: 1,1-demetilciclohexano/3-cis-etilmetilciclopentano, DS= Desviación Estandar

Tabla A1.13. Relaciones de compuestos identificados en la fracción de C15⁻ con mayor desviación estandar, utilizados en los diagramas polares, para los Bloques VIII y Centro Lago

COCIENTES	UD0779	VLA0810	VLA1402	DS
2	55,15	76,08	4,5	36,8039
19	72,54	113,1	183,44	56,1124
55	72,99	0,85	0,98	41,6126
57	251,02	59	103,36	100,5344
59	3,16	46,95	90,47	43,6551
63	50,89	0,46	0,46	29,1158
65	175,02	32,03	48,23	78,2989
72	3,44	69,29	105,72	51,8404
74	0,04	55,13	92,54	46,5308
76	143,37	49,27	75,16	48,6102
78	1,81	39,2	65,79	32,1416
83	1,3	78,72	131,69	65,5759
97	1,13	43,61	54,62	28,2458
120	50,53	85,24	22,51	31,4244
146	22,95	78,93	18,66	33,6270

Significado de los Cociente o Relaciones; 2: n-pentano/2,2-dimetilbutano, 19: n-hexano/2,2-dimetilpentano, 55: n-heptano/2,5-dimetilhexano, 57: n-heptano/3,3-dimetilhexano, 59: n-heptano/2,3,4-trimetilpentano, 63: metilciclohexano/2,3,4-trimetilhexano, 65: metilciclohexano/3,3-dimetilhexano, 72: 2,5-dimetilhexano/3,3-dimetilhexano, 74: 2,5-dimetilhexano/2,3,4-trimetilhexano, 76: 1-cis,2-trans,3-trimetilciclopentano/3,3-trimetilhexano, 78: 1-cis,2-trans,3-trimetilciclopentano/2,3,4-trimetilpentano, 83: 1-trans, 2-cis,3-trimetilciclopentano/2,3,4-trimetilpentano, 97: 1,1-demetilciclohexano/3-cis-etilmetilciclopentano, 120: n-octano/3-etilheptano, 146: 2-metiloxctano/3-etilheptano DS= Desviación Estandar