

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Geoquímica orgánica del petróleo en la región sureste de la cuenca del lago de Maracaibo (Venezuela)

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Erica Lorenzo García

Fecha de lectura: 12 de septiembre de 2014

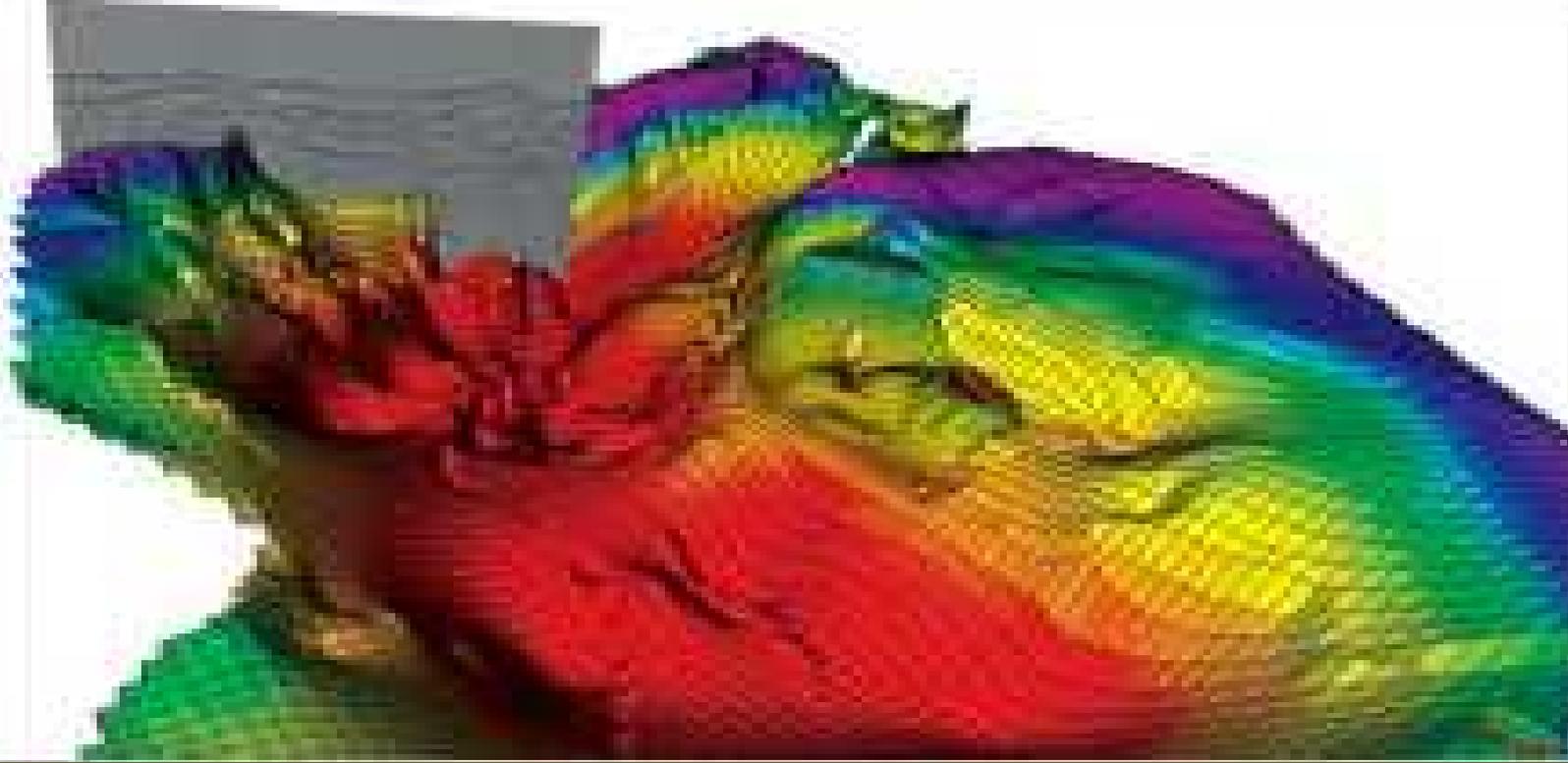
Bajo la dirección de los doctores:

Gonzalo Márquez Martínez

Marcos E. Escobar Navarro

Huelva, 2014





**GEOQUÍMICA ORGÁNICA DEL PETRÓLEO EN LA REGIÓN
SURESTE DE LA CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO
(VENEZUELA)**

Universidad de Huelva

Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales

Tesis Doctoral



Erica Lorenzo García

Lda. en Geología

I.T. de Minas

UNIVERSIDAD DE HUELVA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN GEOLOGÍA Y
GESTIÓN AMBIENTAL DE LOS RECURSOS
MINERALES**



**GEOQUÍMICA ORGÁNICA DEL PETRÓLEO
EN LA REGIÓN SURESTE DE LA CUENCA
DEL LAGO DE MARACAIBO (VENEZUELA)**

Memoria

Erica Lorenzo García

Licenciada en Geología e Ingeniera Técnica de Minas

DIRECTORES: GONZALO MÁRQUEZ MARTINEZ (Dr. en C.C. Químicas)

MARCOS E. ESCOBAR NAVARRO (Dr. en Geoquímica)

2014

A mis padres y hermano
por creer siempre en mí.
A Antonio, por su paciencia,
y a Ella, que siempre está conmigo.

La presente Tesis Doctoral ha sido parcialmente financiada por la Fundación Gómez-Pardo, a través de una beca concedida al mejor proyecto de investigación en la especialidad de exploración petrolera, en relación con el VI curso Gaviota (2011).

AGRADECIMIENTOS

La que suscribe quiere expresar en estas líneas su agradecimiento a diversas instituciones y personas, sin el apoyo de las cuales no hubiese sido posible el desarrollo del presente trabajo.

En primer lugar, al Dr. Gonzalo Márquez Martínez por su labor de dirección y supervisión de la presente Tesis Doctoral. Quiero expresarle mi más sincera gratitud por su altísimo nivel de dedicación y su inestimable capacidad de exigencia con el fin de extraer lo mejor de mí en cada momento. Igualmente, he de agradecer la labor de codirección del Dr. Marcos Eligio Escobar Navarro, quien me ha dado valiosos consejos en el transcurso de la ejecución del presente trabajo.

En segundo lugar, quiero agradecer a la Fundación Gómez-Pardo el apoyo financiero a la investigación aquí presentada, así como ChemiConsult S.A. por proveer las muestras de crudos y rocas objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

Asimismo, deseo agradecer los comentarios y sugerencias realizados por las siguientes personas: D. Rafael Antonio Tocco Porreca y D. Santiago Quesada Garmendia (Repsol Exploración S.A.), Dra. Olga Teresa Rey Balseiro (Universidad Central de Venezuela), Dra. Carmen Moreno Garrido (Universidad de Huelva), así como Dña. Patricia Marín Barba (Universidad de Barcelona), quien me ayudó a utilizar el programa informático de modelización “*Basin Mod*”.

Finalmente, y no por ello menos importante, manifestar mi profunda gratitud a mi familia, pareja y amigos más cercanos por creer siempre en mí, ya que sin sus palabras de aliento, paciencia y apoyo constante durante todo este tiempo habría sido imposible haber llegado al final.

Erica Lorenzo García

ÍNDICE GENERAL

<i>RESUMEN</i>	XII
<i>ABSTRACT</i>	XIV
<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
1.1. Área y muestras bajo estudio	2
1.2. Antecedentes bibliográficos	6
1.3. Objetivos y alcance	10
<i>MARCO GEOLÓGICO</i>	12
2.1. Marco geológico regional	13
2.1.1. Evolución tectónica regional	13
2.1.2. Marco estratigráfico regional	17
2.2. Marco geológico local	27
2.2.1. Columna estratigráfica	27
2.2.2. Modelo estructural local	36
2.3. Sistema petrolero	38
2.3.1. Roca madre	39
2.3.2. Rocas almacén	40
2.3.3. Historia del soterramiento, secuencia y cantidad de petróleo generado	42
2.3.4. Migración y entrapamiento	43
<i>FUNDAMENTOS DE GEOQUÍMICA ORGÁNICA PETROLERA</i>	45
3.1. Roca madre	46
3.1.1. Características geoquímicas de una roca madre	47
3.2. Constituyentes del bitumen	51
3.2.1. Fracción insoluble en normal heptano	51
3.2.2. Fracciones solubles en normal heptano	51
3.2.3. Metales traza en crudo o bitumen	52
3.2.4. Azufre en querógeno, bitumen y crudo	52
3.3. Migración y acumulación	52
3.3.1. Migración primaria	53

3.3.2. Migración secundaria	54
3.3.3. Migración terciaria	54
3.4. Procesos secundarios sobre el crudo	55
3.4.1. Interacción química fluido-roca	55
3.4.2. Alteración térmica	57
3.4.3. Desasfaltación	57
3.4.4. Segregación por gravedad	58
3.4.5. Fraccionamiento evaporativo	58
3.4.6. Lavado por agua	58
3.4.7. Biodegradación	59
3.5. Biomarcadores	60
3.5.1. Isoprenoides	62
3.5.2. Alcanos lineales	64
3.5.3. Terpanos	66
3.5.4. Esteranos	69
3.5.5. Biomarcadores aromáticos	71
3.6. Isótopos estables del carbono	75
3.7. Nociones sobre Pirólisis Rock-Eval	77
3.8. Correlaciones geoquímicas	79
3.9. Compartimentación del petróleo en reservorios	81
MATERIALES Y MÉTODOS	84
4.1. Preparación de las muestras	85
4.2. Análisis de muestras de rocas	85
4.2.1. Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total	85
4.2.2. Determinación de la reflectancia de la vitrinita	85
4.2.3. Pirólisis Rock-Eval	86
4.3. Análisis de crudos	86
4.3.1. Separación SARA	86
4.3.2. Análisis de biomarcadores	87
4.3.3. Análisis de la fracción de ligeros	88
4.3.4. Determinación de azufre total y metales	88

4.3.5. Análisis isotópicos del carbono	89
4.3.6. Espectroscopía infrarroja	89
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
5.1. Características generales de los crudos	93
5.1.1. Composición SARA, gravedad específica y azufre total	93
5.1.2. Concentración de metales	95
5.2. Biodegradación	102
5.3. Paleoambiente deposicional y tipo de materia orgánica	107
5.4. Madurez térmica	113
5.5. Correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre	118
5.6. Compartimentación de reservorios	120
5.7. Geoquímica de rocas y modelización térmica 1D	125
5.7.1. Parámetros Rock-Eval y carbono orgánico total	125
5.7.2. Modelización térmica 1D	129
CONCLUSIONES	134
REFERENCIAS	138
ANEXOS	181
Listado de anexos	182
Anexo 1	183
Anexo 2	188
Anexo 3	192
Anexo 4	196
Anexo 5	200
Anexo 6	205
Anexo 7	209
Anexo 8	213
Anexo 9	217
Anexo 10	221
Anexo 11	225
Anexo 12	229
Anexo 13	233

Anexo 14	237
Anexo 15	239
Anexo 16	243

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de ubicación de la Cuenca del Lago de Maracaibo _____	2
Figura 2 : Ubicación de los campos petroleros en la Cuenca del Lago de Maracaibo _____	3
Figura 3: Evolución geológica y sedimentaria del norte de Sudamérica _____	21
Figura 4: Mapa estructural regional _____	27
Figura 5: Columna estratigráfica representativa del Área Ceuta Sureste _____	35
Figura 6 : Mapa estructural local _____	38
Figura 7 : Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica _____	49
Figura 8 : Procesos de migración y entrapamiento del petróleo _____	54
Figura 9: Procesos principales de alteración del petróleo en el almacén _____	56
Figura 10: Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano _____	64
Figura 11: Diagrama ternario de esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} _____	71
Figura 12 : Gráfico dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano _____	74
Figura 13: Localización de los 51 pozos de estudio _____	92
Figura 14 : Diagrama ternario (composición SARA) de los crudos analizados _____	95
Figura 15: A) Gráfica $V/(V + Ni)$ vs. % S, B) representación V vs. Ni _____	97
Figura 16: Diagrama $\delta^{13}C_{SAT}$ vs. $\delta^{13}C_{ARO}$ para los crudos objeto de estudio _____	102
Figura 17: Gráfico $norPr/TT23$ vs. $BP/TA28R$ para los crudos bajo estudio _____	106
Figura 18: Relación $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$ _____	108
Figura 19: A) Ratio $TT22/21$ vs. $TT24/23$; B) gráfica $TT26/25$ vs. $H31R/30$ _____	109
Figura 20: A) Gráfica DBT/P vs. % S; B) Representación DBT/P vs. Pr/Ph _____	111
Figura 21: Diagrama ternario de esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} para los crudos estudiados _____	112
Figura 22 : Huellas digitales de los crudos de Franquera y del resto _____	122
Figura 23: Representación gráfica de los valores de los índices FTIR _____	123

Figura 24: A) Diagrama de Van Krevelen modificado; B) gráfico IH vs. Tmax_____	128
Figura 25: Gráfica Tmax vs. IP _____	129
Figura 26: Gráfico de la geohistoria de enterramiento de LC-1 y W-53 _____	132
Figura 27: Gráfico 20S/20R vs. $\beta\beta/\alpha\alpha$ para los crudos objeto de estudio _____	133

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación básica de los querógenos_____	47
Tabla 2: Escala de biodegradación para crudos_____	60
Tabla 3: Distribución de n-parafinas en diversos organismos_____	65
Tabla 4: matriz de valores del análisis de componentes principales_____	101
Tabla 5: valores característicos para los 6 grupos de crudos estudiados_____	106
Tabla 6: parámetros de madurez para los 6 grupos de crudos bajo estudio_____	118
Tabla 7: % Ro y parámetros Rock-Eval para las muestras de rocas del pozo LC-1_____	126
Tabla 8: % Ro y parámetros Rock-Eval para las muestras de rocas del pozo W-53_____	126

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio geoquímico de 48 crudos del yacimiento del Eoceno (Unidad B-4, Fm. Misoa), junto con 18 muestras de rocas, todos procedentes de pozos situados en el Área Ceuta Sureste dentro de la Cuenca del Lago de Maracaibo, con el objeto de establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, así como determinar la continuidad lateral y modo de establecimiento de dicho yacimiento.

En los campos Lagotreco o Tomoporo de agua, Tomoporo de tierra, Franquera y La Ceiba se analizaron 31, 8, 6 y 3 crudos, respectivamente, con gravedades API promedio de aproximadamente 30° para los crudos de los dos primeros campos, iguales o inferiores a 20° para aquellos procedentes de Franquera y sobre 23° para los crudos del último campo. Todos ellos son maduros y se caracterizan por niveles elevados de resinas y asfaltenos, azufre y metales traza. Por medio del análisis isotópico del carbono sobre el crudo total y las fracciones de maltenos, además de la determinación de los biomarcadores apropiados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se concluye que los crudos estudiados pertenecen a un solo tipo genético; su roca madre (Fm. La Luna) ha sido depositada en un paleoambiente marino, con poca contribución de materiales terrígenos, y en un medio reductor asociado a la sedimentación de lodos carbonáticos. Por otra parte, todos los crudos estudiados presentan *n*-parafinas y 25-norhopanos en la distribución de biomarcadores, permitiendo inferir una mezcla variable de un primer crudo paleobiodegradado con un segundo crudo inalterado, lo cual también explica la baja gravedad API de dichos crudos.

El establecimiento de las correlaciones crudo-crudo indica que los crudos bajo estudio puede ser diferenciados en varios grupos composicionales (crudos de Lagotreco y Tomoporo de tierra, muestras de Franquera y crudos de La Ceiba) en base a la diferente contribución de las dos pulsaciones o cargas mencionadas (una paleobiodegradada y otra sin alterar), la cual se reconoce como el factor diferenciador más importante de los crudos objeto de estudio. Además, debe señalarse la existencia de dos “casos raros” (“vagrants”) en el Campo Lagotreco (crudos W-62 y W-33) que podrían indicar la existencia de, al menos, dos discontinuidades o subcompartimentos inconexos con el resto del reservorio a nivel de la Unidad B-4 de la Formación Misoa. Lo anterior ha sido

corroborado tanto por el estudio de la fracción ligera con la técnica de cromatografía de gases en crudo total, como por los análisis mediante espectroscopía infrarroja.

Finalmente, la modelización térmica 1D realizada en la zona de estudio partiendo de la caracterización de 9 muestras de canal de roca procedentes del pozo W-53, y otras tantas del pozo LC-1, confirmó la doble cocina de las rocas madres de la Fm. La Luna, reportada en estudios previos como origen del petróleo acumulado hacia el sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Integrando toda esta información geoquímica, cabe sugerir que el Área Ceuta Sureste pudo haber recibido dos cargas de petróleo; una primera de edad Eoceno, y otra desde la segunda cocina de edad Neógeno-Cuaternario. Además, se corrobora que la primera carga del petróleo presente en las trampas del yacimiento B-4 (Fm. Misoa) en el campo Lagotreco fue generada por una cocina del Eoceno ubicada al norte, según una dirección principal de migración en sentido noreste-suroeste; mientras que la segunda carga alcanzaría dicho yacimiento según una dirección principal de migración en sentido suroeste-noreste, siendo generada por otra cocina de edad post-Oligoceno y situada al sur del área bajo estudio. Una idea muy similar puede ser aplicable a los campos Tomoporo, Franquera y La Ceiba.

ABSTRACT

This work presents a geochemical study performed on 48 crude oils from a Eocene reservoir (Unit B-4, Fm. Misoa), along with 18 channel 18 rock samples, they all from wells located in the Ceuta Southeast Area in Lake Maracaibo. The aim of this research work was to establish oil-oil and oil-source rock correlations, as well as to determine the lateral continuity and sediment deposition pattern in the reservoir under study.

31, 8, 6, and 3 crude oils from Lagotreco (offshore Tomoporo), onshore Tomoporo, Franquera, and La Ceiba fields, respectively, were analyzed. The crude oils the first two fields show API gravities averaging about 30°, while those samples from Franquera and the last field show values below 20° and approximately 23°, respectively. All the crude oils are mature and can be characterized by a high proportion of resins, asphaltenes, sulfur and trace metals. It is concluded that the crude oils under study can be grouped as a single genetic type after carrying out whole oil and maltene fractions carbon isotope analyses, as well as biomarker analyses by gas chromatography coupled to mass spectrometry; their common source rock (Fm La Luna) was deposited in a marine paleoenvironment defined by a low terrigenous input, and under a reducing environment associated with carbonate mud sedimentation. Furthermore, the study crude oils show *n*-paraffins and 25-norhopanes in their biomarker distributions, leading to infer a variable mixture of a first paleobiodegraded crude oil charge with a second unaltered oil pulse, which also explains the low API gravities of the study crude oils.

The determination of the oil-oil correlations indicates that the samples under study can be classified into several compositional groups (offshore and onshore Tomoporo oils, samples from Franquera and crude oils from La Ceiba) on the basis of the different contribution of the two pulses aforementioned (one charge corresponding to the paleobiodegraded oil and another relative to the unaltered crude), which is recognized as the most important factor to distinguish the oils object of this study. In addition, it should be noted the existence of two outliers (“vagrants”) among the samples from the Lagotreco Field (W-62 and W-33), indicating the possible presence of at least two discontinuities or subcompartments separated from the rest of the reservoir at the level of the Unit B-4 (Misoa Formation). The foregoing suggestion has been corroborated by

the study of the light fraction using both whole oil gas chromatography technique and Fourier-transform infrared spectroscopy.

Finally, the 1D thermal modeling carried out in the study area based on the characterization of 9 channel rock samples from the well W-53, and other 9 ones from the well LC-1, confirmed the double hydrocarbon kitchen in the La Luna source rock. This fact has been previously reported by several research studies as the origin of the crude oils from the southeast part of the Lake Maracaibo Basin. After integrating all the geochemical data, it can be suggested that the Southeast Ceuta Area could have received two charges of oil; a first one of Eocene age, and the other from the second kitchen of Neogene-Quaternary age. Additionally, it is confirmed that the first charge of oil accumulated in the B-4 reservoir traps (Fm Misoa) in the Lagotreco field was generated by the Eocene kitchen northwards, undertaking a direction of migration northeast-southwest; while the second pulse would reach this reservoir undertaking a principal direction of migration southwest-northeast, being generated by another kitchen of post-Oligocene age and located south of the study area. A similar idea can be applicable to Tomoporo, Franquera and La Ceiba fields.

INTRODUCCIÓN

1.1. Área y muestras bajo estudio

La Cuenca del Lago de Maracaibo ocupa la parte noroeste de Venezuela, estando limitada al oeste por la zona de piedemonte de la Serranía de Perijá, al norte por la Península de la Guajira y la Plataforma del Caribe, al sur por la Cordillera de los Andes y, por último, al este por las denominadas Napas de Lara (Fig. 1). La extensión de la misma es de aproximadamente 50000 km², correspondiendo en su mayor parte al Estado Zulia y, en mucha menor medida, a los estados Táchira, Mérida y Trujillo. Geográficamente, dicha cuenca está incluida en su totalidad dentro de la hoya hidrográfica del Lago de Maracaibo, que posee una superficie de 13870 km², un largo de 160 km, un ancho máximo de 110 km y una profundidad media de 30 m (González de Juana et al., 1980).

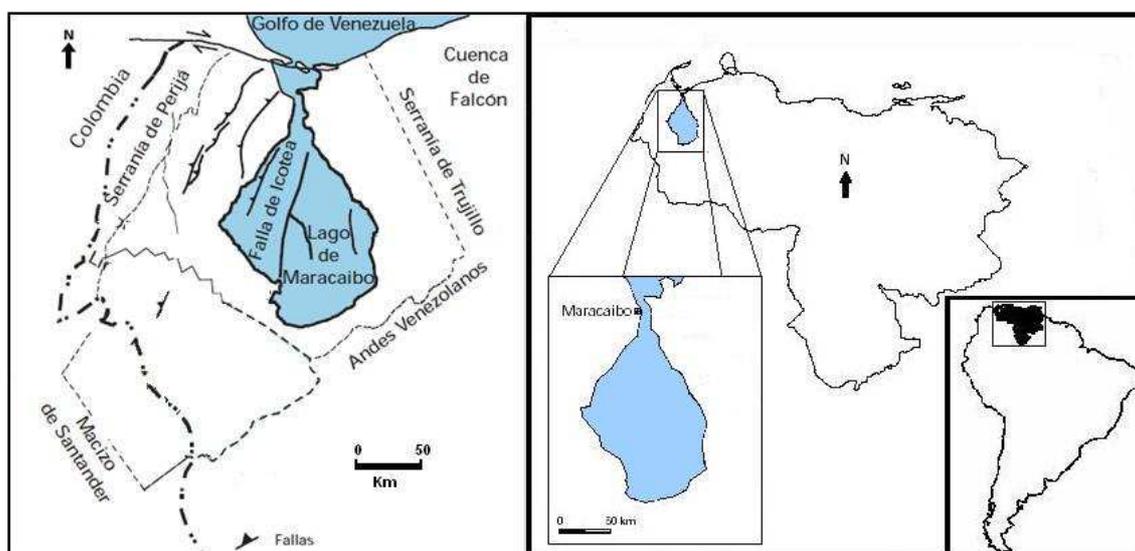


Figura 1: Mapa de ubicación de la Cuenca del Lago de Maracaibo

La Cuenca del Lago de Maracaibo es la cuenca petrolífera más importante de Venezuela. Dentro de la misma existen aproximadamente 40 campos con cerca de 700 yacimientos activos, habiéndose perforado alrededor de 10000 pozos. Una porción considerable de dicha cuenca ha sido explotada desde comienzos del siglo XX. Desde la perforación del pozo Zumaque-1 en 1914, pasando por el reventón sufrido en 1922 por el pozo Barroso-2, se ha tenido producción activa en buena parte del Lago de Maracaibo (Hawkins y Chigne, 1982).

En la región occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo, los primeros pozos perforados a lo largo del frente montañoso de Perijá, entre 1916 y 1920, no tuvieron éxito. El campo de la Paz, descubierto en 1922, fue el primer campo petrolero de importancia en dicha región. Otros campos productores son Tarra (descubierto en 1927), Mara (1945), Los Manuales y Boscán (1946), San José (1947), La Concepción (1948), y Siburaca (1949). A posteriori, y aunque durante el período 1949-1954 se perforaron algunos pozos exploratorios en las áreas de Totumo, Los Claros, Macoa o Alturitas, grandes extensiones de la región occidental de la citada cuenca quedaron aún sin explorar hasta 1979. A partir de ese año, las compañías operadoras emprendieron una serie de programas de exploración sísmica en la región nor-central de dicha región, descubriendo los campos Alpuf (1979), García (1979), La Villa (1980) y Urdaneta (1980).

Posteriormente, ha continuado la actividad exploratoria en la región occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo, descubriéndose campos como Las Cruces o El Rosario (Figura 2; Escobar, 1987).

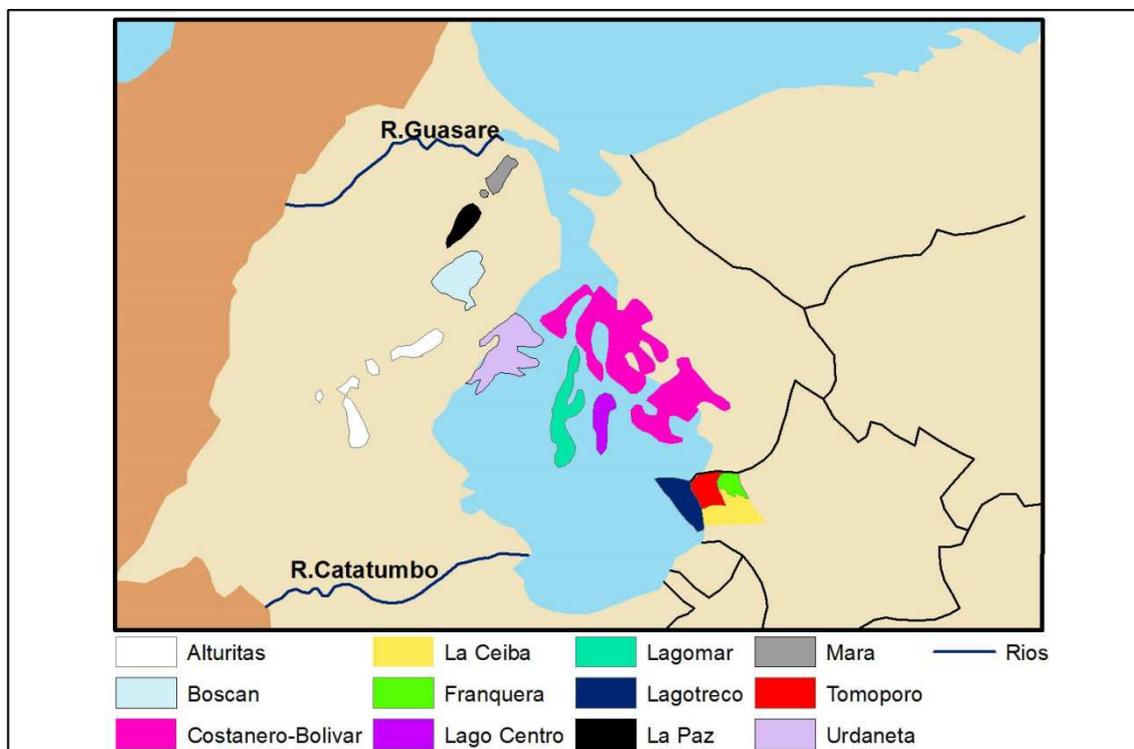


Figura 2 : Ubicación de los campos petroleros en la Cuenca del Lago de Maracaibo

En cuanto a la parte central del Lago de Maracaibo destaca el Campo Centro-Sur que, como su nombre indica, está cerca del centro del Lago y cuyo pozo descubridor (P-6) fue completado en 1957. Otros campos situados en esta zona son el Campo Lamar, descubierto en 1958 con la perforación del pozo LPG-14-3; el Campo Lama (1947), el cual comenzó a explotarse en 1960, y la zona de Lagomar, cuyo primer pozo (VLA-28) fue perforado en 1955 (ver Figura 2; Bracho, 2010).

Las actividades de perforación a lo largo de la costa oriental del lago fueron iniciadas en 1913 en el Campo que hoy se conoce como La Rosa; luego se perforaron nuevos pozos exploratorios que descubrieron las acumulaciones petrolíferas de Punta Gorda y Lagunillas (1926), Tía Juana (1928), Bachaquero (1930) y Ambrosio (1934).

Posteriormente, las características del crudo y la correlación de las areniscas han indicado que se trataba de un solo campo conocido como Campo Costanero, el cual está situado en el antiguo Distrito Bolívar (Estado Zulia) y se extiende hasta una distancia de 72 km. El ancho del campo alcanza un máximo de 49 km. Asimismo, en la región sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, destacan el campo Mene Grande, desde 1914, además de tres zonas que vienen explotándose desde la década de 1950, los campos Barúa y Motatán, descubiertos por los pozos MGB-1X (1958) y MOT-2 (1952), respectivamente, así como la zona de Ceuta (ver Figura 2; Villalobos, 2012). El presente trabajo supone una contribución al conocimiento de la geoquímica orgánica del petróleo en esta parte de la citada cuenca.

Más concretamente, la zona petrolera denominada “Ceuta” se encuentra en la subregión centro-oriental de la Cuenca del Lago de Maracaibo, al sureste de Maracaibo y a 40 km al sur de Lagunillas. El campo fue descubierto en 1956 con la perforación del pozo Ceuta-1. Veinte años más tarde, la zona de Ceuta se extendía hacia el este hasta el Campo Tomoporo de tierra. La zona de Ceuta ha sido dividida en ocho áreas, de las cuales una de las más importantes es el Área 8 (también llamada Ceuta Sureste), la cual produce petróleo desde 1981. En 1985, el pozo Tomoporo-1 encontró esta nueva estructura productora al este de Ceuta, siendo en esta zona el primer pozo que descubridor en tierra (Campo Tomoporo). Algo más tarde, en 1988, fue descubierto otro de los campos petroleros objeto del presente estudio, el Campo Lagotreco, con la

perforación del pozo VLG-3729. Asimismo, y dentro de este último campo petrolero, se puso en producción a lo largo de 1997 el pozo VLG-3783 en las areniscas del Eoceno B-Superior (B-4), con una tasa de producción de 5700 barriles diarios. A partir de entonces, se inició a una campaña de explotación de las areniscas superiores del horizonte Eoceno B-4, con tasas de producción inicial entre 800 y 6000 barriles diarios por cada pozo activo. Más tarde, se perforó en 1999 el pozo VLG-3848 (Campo Lagotreco), lo que permitió comprobar la extensión del yacimiento hacia el Sur. En ese mismo año, se inició la perforación del pozo Tomoporo-7 (Campo Tomoporo de tierra), completado también en el intervalo B-4. En la actualidad, se han perforado más de 100 pozos en el área Ceuta Sureste, de los cuales aproximadamente un centenar están activos (Lazarde, 2000).

El Campo Franquera también está ubicado en la denominada Área Ceuta Sureste, aproximadamente a unos 6 Km tierra adentro al este de la costa trujillana del Lago de Maracaibo. La exploración de la subárea de Franquera se inició en el año 2004 con la perforación del pozo exploratorio Franquera-1X, en el cual se observaron muy buenas oportunidades de conseguir hidrocarburos en las secciones de la Formación Misoa, como continuación hacia el este del yacimiento Eoceno B Superior correspondiente a los campos Lagotreco y Tomoporo. Más concretamente, con la perforación del pozo exploratorio Franquera 1-X se descubrieron reservas a nivel de las unidades B-1, B-3 y B-4 de la Formación Misoa. Finalmente, cabe señalar la existencia de reservas probadas a nivel de las Arenas B en el denominado Campo La Ceiba, situado al sur del Campo Franquera. A su vez, la subárea de La Ceiba dentro del Área Ceuta Sureste, objeto de exploración petrolera desde 1996, se encuentra localizada en tierra, en el Municipio La Ceiba (Estado Trujillo), extendiéndose desde el límite del Lago de Maracaibo, al oeste, hasta el límite meridional del de los campos Barúa y Motatán, al norte, llegando hasta el Flanco Norandino en su límite sur. La explotación del Campo La Ceiba comenzó en 2009 con el pozo SAMAN-4X, entre otros (Alcalá, 2013).

La presente investigación se ocupa del análisis de 48 crudos procedentes del yacimiento productor de edad Eoceno (unidad B-4 de la Formación Misoa) en los campos Lagotreco, Tomoporo, Franquera y la Ceiba; así como del análisis de 18 muestras de canal de rocas procedentes de dos pozos (LC-1 y W-53) situados al sureste y noroeste,

respectivamente, respecto del área objeto de estudio. La ubicación y características de los crudos y rocas muestreados se realizará en el Capítulo correspondiente a la discusión de los resultados. Se presenta a continuación una revisión de la literatura sobre la geología y geoquímica orgánica petrolera en relación con el área bajo estudio, así como la enumeración de los trabajos previamente realizados en la Cuenca del Lago de Maracaibo. El resto del trabajo abarca los siguientes aspectos: parte experimental, marco geológico, discusión de resultados, conclusiones y las referencias bibliográficas.

1.2. Antecedentes bibliográficos

En relación con la Cuenca del Lago de Maracaibo, se presentan a continuación los principales trabajos dedicados a la geoquímica orgánica del petróleo.

La Formación La Luna ha sido considerada por numerosos autores como la principal roca madre de los crudos presentes en la Cuenca del Lago de Maracaibo (Hedberg, 1931; Philippi, 1950; Aldershoff, 1953; Eima y Gransch, 1955; Blaser, 1979; Stauffer y Betoret, 1979; Vierma, 1981; Jordan y Scherer, 1982; Flory et al., 1983; Palacas, 1983; Talukdar et al., 1985; Cabrera, 1986; Talukdar et al., 1986; Cassani et al., 1988b; Gallango y Cassani, 1992; Talukdar y Marcano, 1994; Tocco et al., 1995; Mongenot et al., 1996; Tocco y Alberdi, 1999; Escobar et al., 2011; Escobar et al., 2012; Márquez et al., 2013; entre otros). 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), la Formación Colón (Gallango et al., 1984) y las lutitas del Eoceno en la región nororiental de la citada cuenca (Bockmeulen et al., 1983).

Stauffer y Betoret (1979) evaluaron el potencial petrolero de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Estos autores presentan mapas de paleotemperaturas de la Formación La Luna y medidas de reflectancia de la vitrinita, carbono orgánico total e índices de madurez térmica derivados de datos obtenidos mediante pirólisis Rock-Eval (Espitalié, 1977), se estudiaron 12 pozos distribuidos por toda la cuenca. Las secciones estudiadas incluyen desde el Mioceno hasta el Cretácico. Los mencionados autores establecen que las rocas madres efectivas están localizadas del Cretácico, mientras la sección terciaria se encuentra inmadura. Los valores de reflectancia de la vitrinita, junto con la

construcción de los perfiles de maduración del querógeno (Dow, 1977), permitieron la elaboración de un mapa donde se muestran las principales etapas de generación de hidrocarburos para la Formación La Luna y el Grupo Cogollo.

Blaser (1979) analizó numerosas muestras de rocas del Terciario y Cretácico procedentes de 56 pozos y varias secciones de afloramiento, distribuidos de modo regional en la Cuenca del Lago de Maracaibo. Los valores del grado de madurez térmica en las rocas, expresados según el 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. En contraposición a lo interior, las rocas madres del Terciario son inmaduras en la misma, a excepción del frente de montañas Norandino, donde se destacaron rocas madres potenciales terciarias con niveles de metamorfismo orgánico apropiado para la generación de crudo.

Gallango et al. (1984) y Talukdar et al. (1985; 1986) efectuaron varios estudios geoquímicos orgánicos sobre la Cuenca del Lago de Maracaibo, utilizando muestras de canal y núcleos de 42 pozos, la identificación de rocas madres por medio de la evaluación de ocho formaciones del Cretácico y once del Terciario. Los parámetros empleados para evaluar la capacidad de generación de hidrocarburos fueron el contenido de carbono orgánico total (% COT), los índices de hidrogeno y oxígeno determinados por pirólisis Rock-Eval, análisis elementales sobre el querógeno (relación atómica H/C), reflectancia de la vitrinita, temperatura máxima de pirólisis (T_{max}) y la caracterización geoquímica del bitumen, incluyendo análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas. Los citados autores concluyeron que la Formación La Luna es la principal secuencia sedimentaria generadora de crudos. Los datos de madurez observados y calculados indicaron que esta unidad ha generado y expulsado petróleo a niveles de madurez térmica más bajos que otras rocas madres. Asimismo, la madurez térmica actual de las rocas de la Formación La Luna varía de inmadura a sobremadura.

Jones (1981) presenta varios ejemplos en secuencias sedimentarias con contenidos de carbono orgánico elevados y comparables con las de la Formación La Luna (1,5-9,6 de % COT, Talukdar et al., 1985). Análisis químicos realizados, por ejemplo, sobre las

lutitas bituminosas de la Formación Green River (Utah) han demostrado la presencia de acumulaciones del petróleo asociadas a estas rocas, a pesar de que tanto los crudos como los bitúmenes en las rocas están en un estado de inmadurez relativa. Rocas madres que contienen querógenos con concentraciones elevadas de azufre son particularmente propensas a la generación de crudos inmaduros (Tannenbaum y Aizenshatat, 1985; Orr, 1986).

Tanto Vierma (1981) como Jordán y Scherer (1982) realizaron estudios sistemáticos de la sección tipo de la Formación La Luna, en la Sierra de Perijá. Vierma reportó concentraciones elevadas de un bitúmen (0,4-4,0 % en peso) con características típicas de inmadurez. Jordán y Scherer, a su vez, confirmaron la inmadurez térmica de las rocas, a través de estudios de petrografía orgánica; sin embargo, se encuentra frecuentemente exudatinita, lo que indica una generación incipiente de hidrocarburos.

Palacas (1983) estudió la Formación La Luna como uno de varios ejemplos a nivel mundial de rocas madres carbonáticas capaces de generar acumulaciones comerciales de crudo inmaduros. El nivel de madurez térmica en estas rocas, expresado según los valores de reflectancia de la vitrinita sobre el querógeno, oscila entre 0,4 y 0,6. Escobar (1983), Gallango et al. (1984), así como Escobar y Pasquali (1985), establecen la presencia de crudos inmaduros en el noroeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, particularmente en el yacimiento del Eoceno en el campo Boscán.

Numerosos investigadores en geoquímica del petróleo en la Cuenca del Lago de Maracaibo han contemplado el tópico de correlaciones crudo-roca madre y crudo-crudo. La conclusión generalizada de estos estudios es que la Formación La Luna es la principal roca madre de los crudos en dicha cuenca. Diversos parámetros geoquímicos han sido utilizados para alcanzar la citada conclusión. Philippi (1950), Aldershoff (1953) o Eisma y Gransc (1955) utilizaron análisis y relaciones entre porfirinas y metales traza, vanadio y níquel, para definir a la Formación La Luna como el intervalo litológico más favorable para la generación de crudos.

Eglinton y otros (1980) emplearon los patrones de distribución de porfirinas, por cromatografía líquida de alta presión (HPLC), para establecer nexos genéticos entre

crudos del campo Boscán y la Formación La Luna. Parámetros geoquímicos derivados del análisis de la fracción de hidrocarburos saturados, como la distribución de *n*-alcanos, ratio de pristano a fitano y patrones de distribución de esteranos y terpanos, por cromatografía de gases-espectrometría de masas, han sido empleados con fines de correlación por Blaser (1979), Flory (1983), Gallango et al. (1984), Talukdar et al. (1985; 1986) y Escobar et al. (2011). Vierma (1985) estableció correlaciones entre crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo y la Formación La Luna analizando la distribución de los isótopos estables de carbono en las fracciones constituyentes del crudo y en los querógenos.

Ascue (2007) realizó estudios de correlación crudo-roca madre de 4 crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo y muestras de núcleos de rocas de las formaciones La Luna, Apón y Lisure. Utilizando para ello parámetros fisicoquímicos de asfaltenos y diversos parámetros geoquímicos (% S, % COT, biomarcadores).

En cuanto a la literatura específica en relación con la geoquímica del petróleo en la zona de Ceuta, Grobas (2008) efectuó la caracterización geoquímica y elaboración del modelo térmico 1D para un pozo exploratorio perforado recientemente en el campo Franquera, para así poder evaluar, comparando con los datos ya existentes de algunos otros pozos, el potencial petrolífero en el sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Murillo (2008) completó un estudio geoquímico de rocas al este del Lago de Maracaibo que sugiere que la formaciones Colón y La Luna poseen muy buena cantidad de materia orgánica y actualmente se encuentran sobremaduras; estableciendo, además, que los crudos de la región que se encuentran en yacimientos del Eoceno son de origen marino y correlacionan con los extractos orgánicos de la Formación la Luna.

Olivares y otros (2009) presentaron los resultados de los análisis de algunos crudos del sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo. La composiciones moleculares indicaron una misma roca madre marina y madura (La Luna) para todos ellos. A su vez, los datos fisicoquímicos (% S, SARA, gravedad API) permitieron clasificar los crudos estudiados en tres familias. Por último, la abundancia de parafinas acompañada por una

significativa presencia de 25-norhopanos indica una mezcla de dos pulsos de crudo, una primera carga de fluido paleobiodegradado y otra posterior de crudo inalterado.

Perdomo (2012) analizó e integró geoquímicamente las características del petróleo presente en los niveles B-1, B-4 y C-Superior en yacimientos de diferentes áreas de la zona de Ceuta del Lago de Maracaibo, con el objetivo de interpretar el origen (Fm. La Luna), los procesos de alteración y la madurez térmica (ventana de generación de petróleo) de los fluidos analizados.

Alcalá (2013) evaluó la correlación de la unidad petrolífera informal B-1 de la Formación Misoa (Eoceno) presente entre las áreas de Franquera y La Ceiba Occidente, al sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, por medio de la construcción de un modelo estratigráfico, determinando la continuidad lateral de dicha unidad en tales áreas.

1.3. Objetivos y alcance

El objetivo principal de esta investigación fue llevar a cabo un estudio geoquímico de numerosos crudos de yacimientos del Eoceno (arenas B-4 de la Formación Misoa), situados en el área Ceuta Sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, específicamente en los campos Lagotreco, La Ceiba, Tomoporo y Franquera; así como realizar la caracterización geoquímica de una serie de muestras de rocas procedentes de dos sondeos localizados en dicha área. En tal sentido, se desarrollaran los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar geoquímicamente los crudos analizados al objeto de inferir las características paleo-ambientales de la(s) roca(s) madre(s), evaluar la madurez térmica, reconocer posibles procesos secundarios de alteración sobre los mismos y, además, constatar la existencia de mezclas de pulsos en el área Ceuta Sureste.

- ✓ Establecer correlaciones crudo-crudo entre las muestras analizadas empleando parámetros fisicoquímicos, moleculares (biomarcadores) e isotópicos a fin de establecer el número de familias de crudos presentes en el área de estudio.

- ✓ Caracterizar las muestras de roca de dos pozos ubicados en el área Sureste de la Cuenca de Maracaibo para evaluar la cantidad, calidad, madurez de la materia orgánica y potencial generador de hidrocarburos; así como determinar la historia de soterramiento y el tiempo de generación y expulsión de la roca madre a partir de la modelización 1D de estos dos pozos.

- ✓ Determinar posibles rutas de migración secundaria y modos de establecimiento de los yacimientos del Eoceno (arenas B-4 de la Fm. Misoa).

- ✓ Caracterizar los crudos estudiados utilizando la fracción de hidrocarburos ligeros, junto con herramientas de la geoquímica de producción (“huella digital”), con el propósito de conocer si los hidrocarburos provenientes de cada uno de los cuatro campos petroleros en estudio pertenecen a un solo compartimiento, o existen diferentes (sub)compartimientos inconexos entre sí.

Con esta investigación se pretende realizar un análisis del grado de compartimentación de los crudos producidos por la Unidad B-4 de la Fm. Misoa en el área denominada Ceuta Sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo, teniendo en cuenta la necesidad de definir e implantar un programa óptimo de recuperación secundaria de petróleo en dicha área.

Asimismo, la toma de muestras de crudo producidas por unidades y subunidades individuales de la Formación Misoa resulta esencial para poder establecer con exactitud el nivel de compartimentación vertical. Considerando que la mayor parte del crudo producido en el área bajo estudio procede de los horizontes B-1 y B-4 de la Formación Misoa, resulta necesario realizar un análisis por separado los petróleos de las unidades B-1 y B-4 al objeto de establecer con precisión cuan significativas son las diferencias entre ambos y, además, poder identificar las relaciones críticas que permitan aplicar la metodología de monitoreo geoquímico para la producción en conjunto.

MARCO GEOLÓGICO

2.1. Marco geológico regional

2.1.1. Evolución tectónica regional

La configuración geológica del norte de Venezuela está marcada por la interacción de la placa del Caribe con las placas Norteamericana y Sudamericana, respectivamente (Macellari, 1988; Pindell, 1993). Esta compleja evolución ha sido resumida por numerosos autores (Pindell y Barret, 1990; Lugo y Mann, 1995; Mann, 1999; entre otros) en cuatro etapas tectónicas que abarcan desde la ruptura de la Pangea (Triásico Tardío-Jurásico Temprano) hasta la situación actual de la placa del Caribe en el entorno de la isla Trinidad. Estas etapas son:

-Etapa de rifting: Jurásico

Durante el límite Triásico-Jurásico se produce la fracturación de la Pangea, cuyo efecto es la creación de un cinturón de rifts entre América del Norte y América del Sur, comenzando a definirse las dos placas tectónicas homónimas (Pindell y Dewey, 1982; Eva et al., 1989). Este cinturón de rifts produjo una depresión de 1800 km entre ambas placas por la que progresó el océano y se originó una plataforma denominada Proto-Caribe (Pindell y Barret, 1990; Bartok, 1993).

En esta etapa, se desarrollaron grandes surcos en la región que ocupa actualmente la Cuenca del Lago de Maracaibo. Estos surcos están demarcados por fallas normales con dirección norte-sur, características del régimen distensivo ya descrito (Parnaud et al., 1995). Estos surcos son: el graben del centro del lago, limitado por las fallas de Icotea y Urdaneta; el surco de Machiques, limitado por las fallas Tigre-Cachirí y la falla del valle de César y, por último, los surcos de San Lázaro y Uribante (Mann, 1999).

La sedimentación característica de esta etapa son depósitos continentales de carácter volcánico procedente del vulcanismo asociado a los procesos de “rifting” (Lugo y Mann, 1995).

-Etapa de margen pasivo: Cretácico

Durante el Cretácico, la deriva hacia el noroeste de la placa Norteamericana, y hacia el oeste-noroeste de la placa Sudamericana, permitió el movimiento de la placa del Caribe

(originada en el Océano Pacífico y también denominada “Plataforma marítima del Caribe”) hacia el este (Parnaud et al., 1995). El movimiento descrito dio lugar a la confrontación de la placa del Caribe con la plataforma Proto-Caribe, comenzando esta última a subducir bajo la primera. Como consecuencia de dicha subducción, se produjo el levantamiento de la Cordillera Central de Colombia desarrollándose al este de la misma una cuenca de retroarco que durante el Cretácico Temprano afectó al oeste de la actual Cuenca del Lago de Maracaibo, convirtiéndose por tanto en un margen activo, permaneciendo como margen pasivo el este de dicha cuenca (ver Figura 3A) (James, 2005b).

En esta etapa, la parte septentrional de América del Sur se comportó como un margen pasivo. Este margen pasivo se estrechó en dirección este-oeste y se curvó de forma brusca entorno a la posición actual de la isla Trinidad (Erlich y Barret, 1992; Di Croce et al., 1999). La característica principal de este margen pasivo fue el desarrollo de una amplia plataforma sedimentaria mixta, donde la sedimentación siliciclástica en los márgenes continentales dio paso a una sedimentación puramente carbonática muy rica en compuestos orgánicos en las zonas más externas (ver Figura 3B).

Las rocas carbonáticas (formaciones La Luna y Querecual) ricas en materia orgánica procedente de la mencionada plataforma mixta del Cretáceo, se constituyeron como las principales rocas madres de hidrocarburos en la parte norte de Sudamérica (Cooper, 1995; Escalona y Mann, 2006c).

-Etapa transicional de margen pasivo a colisión y obducción de la placa Caribe y el norte de América del sur: Paleoceno-Eoceno.

La deriva hacia el este de la placa del Caribe provocó una colisión con el margen norte de la placa Sudamericana (ver Figura 3C), originándose la gran estructura conocida como Gran Arco del Caribe (Pindell y Barret, 1990; Escalona y Mann, 2006b). Este gran arco se compone de un retroarco, un arco volcánico y un área de acreción en la zona de subducción con la plataforma Proto-Caribe (Mann, 1999).

El movimiento oeste-este del Gran Arco del Caribe originó varias cuencas diacrónicas a lo largo del margen pasivo, comenzando con la subsidencia del área oeste de Venezuela

(ver Figura 3D) (Mann et al., 2006). Anterior a la citada colisión, la mayor parte de la plataforma somera que posteriormente constituiría la Cuenca del Lago de Maracaibo permaneció relativamente estable. El fin de la etapa de margen pasivo y, por consiguiente, de la estabilidad de dicha plataforma viene dado por la colisión de esta área con el Gran Arco del Caribe. A partir de la colisión, se abrió una nueva fase de cuenca de antepaís, fundamental en el enterramiento y maduración de la roca madre, así como la formación de las rocas almacén (Escalona y Mann, 2006c).

La colisión originó la mayor cuenca de antepaís del Paleógeno mediante la flexión de la parte norte de la plataforma que posteriormente constituiría la Cuenca del Lago de Maracaibo (ver Figura 3C). Su máxima subsidencia se produjo bajo el engrosamiento cortical producido por cabalgamientos y fallas de desgarre asociados al levantamiento de los Andes Colombianos (Lugo y Mann, 1995; Escalona y Mann, 2006b). Desde el punto de vista sedimentario, también se produce una diferenciación en el margen norte de la placa Sudamericana, a partir de la génesis del Gran Arco del Caribe, estableciéndose una sedimentación de carácter continental (fluvial) en la precitada cuenca de antepaís, mientras que hacia el oeste perduró la sedimentación carbonática (Escalona, 2003).

La sedimentación fluvial en la cuenca de antepaís se originó a partir del drenaje del área continental y las montañas levantadas al norte, por un río denominado Proto-Maracaibo (Mann et al., 2006).

-Etapa de creación de cuenca antepaís y génesis de cordilleras: Eoceno-Pleistoceno.

Aproximadamente hace 44 Ma, la región que actualmente ocupa el Lago de Maracaibo se había convertido en un sistema deltaico complejo, que alimentó mediante corrientes turbidíticas una extensa área marina, rellenando el antearco y el trasarco al paso del mismo (ver Figura 3E). Hacia la mitad del Eoceno, parte del Gran Arco del Caribe cabalgó sobre el margen pasivo situado al este de Venezuela (Iturralde-Vinent, 2007)

En la región que ocupa hoy día el Lago de Maracaibo, esta situación generó una fase tensional de acortamiento que propició el emplazamiento de las denominadas Napas de Lara (Stephan, 1985). Esta fase de acortamiento culminó en el límite Eoceno-

Oligoceno, levantando y erosionando los sedimentos depositados en la región precitada, de ahí el hiato en el registro sedimentario correspondiente al Eoceno (ver Figura 3D) (Escalona y Mann, 2006a).

En el Oligoceno, la evolución de la placa del Caribe sobre la placa Sudamericana prosiguió su movimiento hacia el este, generando diferentes cuencas de antepaís a lo largo de todo el margen norte de Sudamérica, así como el levantamiento de la Sierra de Perijá y los Andes de Mérida en Venezuela (Escalona y Mann, 2003). El levantamiento de la Sierra de Perijá está marcado en el registro sedimentario por el depósito de una gran cuña clástica que rellena la cuenca desde el oeste, lo cual está relacionado con la subducción somera y los cabalgamientos profundos de la placa del Caribe sobre la placa Sudamericana (Van der Hilst y Mann, 1994). Los mecanismos tensionales se mantuvieron afectando a nuevas zonas. A partir del Oligoceno comenzó a generarse una nueva cuenca de antepaís, al este de la actual Cuenca del Lago de Maracaibo (Taboada et al., 2000).

A mitad del Mioceno (14 Ma), la cuenca de antepaís generada en la etapa anterior estaba llegando a su máximo de subsidencia dado que la colisión oblicua del Gran Arco del Caribe encontró la resistencia del cinturón de pliegues y cabalgamientos en la Serranía del Interior (ver Figura 3F) (Mann et al., 2006). En la región donde posteriormente se ubica la Cuenca del Lago de Maracaibo, la sedimentación fluvial del río Proto-Maracaibo fue desviada por el levantamiento de los Andes de Mérida, tomando gran importancia la génesis y desarrollo del río Orinoco (ver Figura 3F) (Díaz de Gamero, 1996; Escalona et al., 2004).

En esta última etapa de deformación tectónica, donde actualmente se ubica la Cuenca del Lago de Maracaibo, se formó parte de una micro-placa independiente denominada “Bloque Maracaibo” (Talukdar y Marcano, 1994). Este bloque al final del Mioceno migró hacia el noreste, ocupando la posición que tiene en la actualidad, debido al sistema compresivo generado al sureste por la colisión entre el Arco de Panamá y la Cordillera Central Oeste, así como por el sistema de fallas dextrales de los Andes (Donnelly, 1989). Seguidamente, la interacción este-oeste entre las placas Sudamericana y del Caribe continuó, generando una gran falla transformante dextral llamada Falla de

Oca (ver Figura 4). Esta falla separó la región que actualmente ocupa la Cuenca del Lago de Maracaibo del frente de deformación tectónica (Talukdar y Marcano, 1994).

El final de las etapas de convergencia, por tanto, está marcado por la activación de los bordes pasivos del Bloque Maracaibo en fallas transformantes en el Plio-Pleistoceno (Falla de Oca, Falla de Boconó y Falla de Santa Marta- Bucaramanga) (ver Figura 4), así como por las fallas del Pilar y Warm Spring en el este de Venezuela, próximas al área de la Península de Paria. Estas fallas acomodaron el desplazamiento de la placa del Caribe hacia el este, entre las dos placas tectónicas principales correspondientes a América del Norte y América del Sur. Hoy día, este movimiento no ha cesado y continúa entorno a la isla de Trinidad (Babb y Mann, 1999; Boettcher et al., 2003).

2.1.2. Marco estratigráfico regional

El margen norte de la placa Sudamericana cuenta con un extenso registro sedimentario, el cual está estrechamente relacionado con la evolución tectónica regional. A partir de dicho registro sedimentario, se pueden identificar tanto las principales secuencias tectónicas descritas en el apartado anterior como la diversidad de ambientes sedimentarios originados, de tal modo que se puede reconstruir cronológicamente la historia sedimentaria de la zona.

-Paleozoico

La sedimentación paleozoica queda enmarcada entre el final de la orogénesis Brasiliana (900-570 Ma) y el final de la orogenia Hercínica (280 Ma) (Mencher et al., 1953). Es este periodo se produce la apertura de grandes surcos y varios eventos contractivos con sus prismas de acreción asociados (Yoris y Ostos, 1997). Durante estos eventos contractivos se produjo la colisión y emplazamiento de varios terrenos alóctonos precámbricos y por ende la elevación, plegamiento y metamorfismo de los mismos y sus prismas de acreción (Ostos et al., 2005). Bajo estas condiciones se depositó la primera secuencia tectónica. Esta consiste en una serie de rocas meta-sedimentarias de edad Ordovícica procedente de la erosión de uno de los terrenos alóctonos anteriormente mencionados “el arco de Mérida”, integrantes de la Formación Mucuchachí y las capas rojas de material volcánico de la Formación La Quinta (Jurásico Tardío) depositadas en diversas fosas tectónicas originadas en una ambiente

geodinámico de rift intraplaca relacionado con la apertura de la plataforma Proto-Caribe (Motiska, 1985).

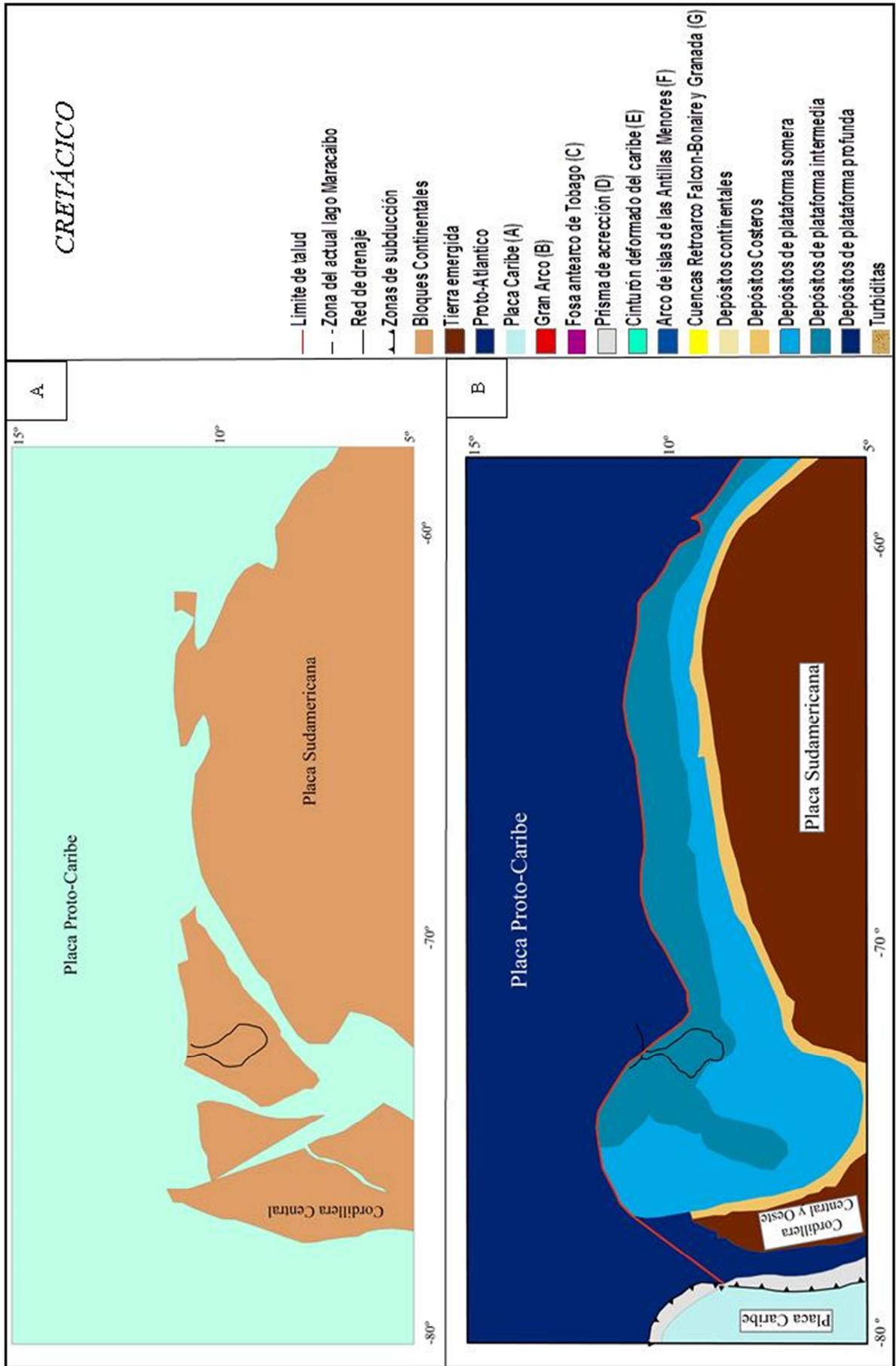
-Mesozoico

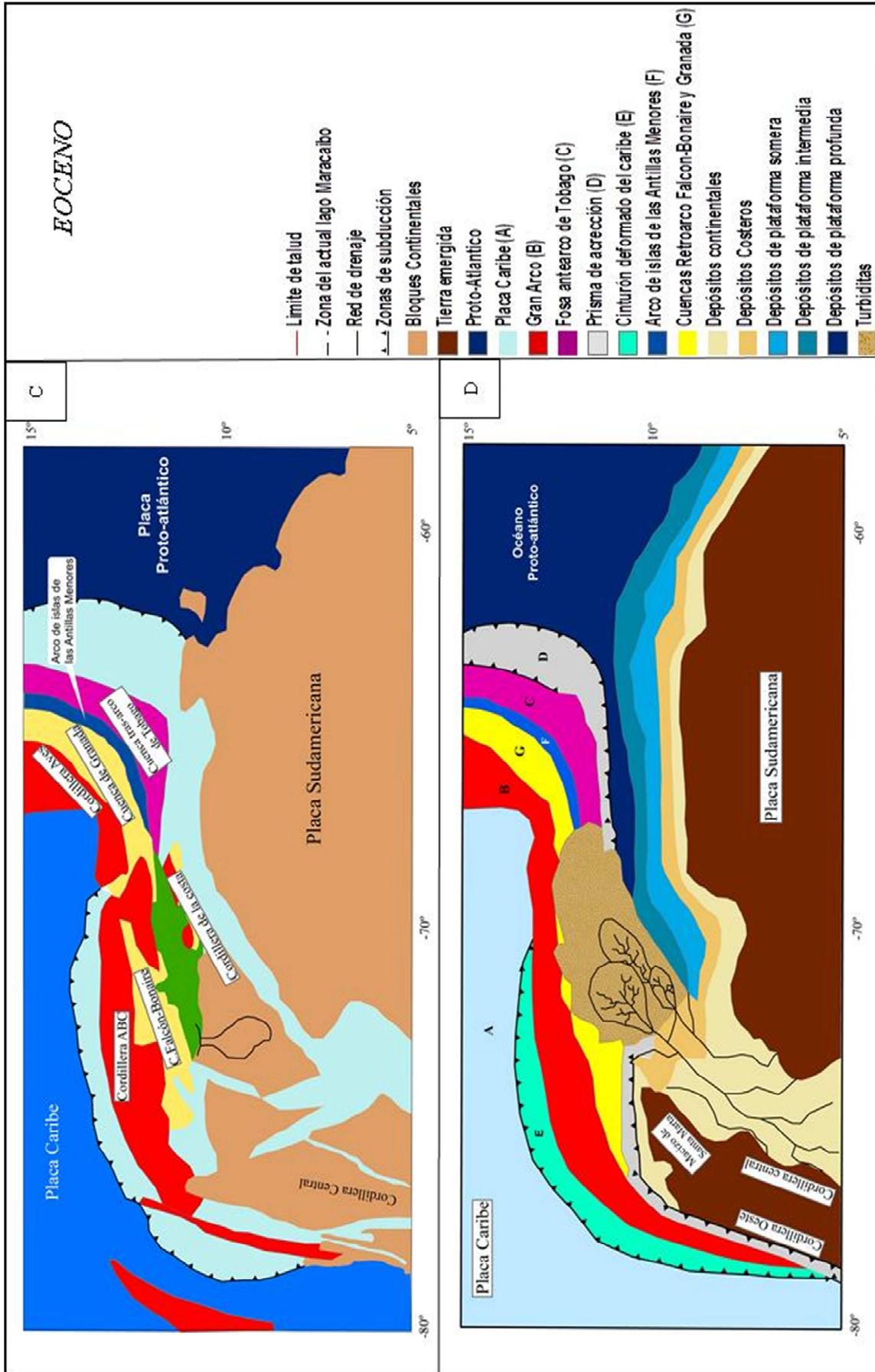
La secuencia sedimentaria emplazada en este periodo se encuentra dividida en dos provincias, una primera provincia epicontinental autóctona, ubicada en el subsuelo de la Cuenca del Lago de Maracaibo, el Estado Barinas y Venezuela Oriental, y una segunda provincia alóctona yuxtapuesta a las rocas de la anterior provincia (Stauffer, 1994).

En el Cretácico Temprano (Barremiense) se depositaron los materiales continentales costeros propios de la Formación Rio Negro en las depresiones de Machiques, Uribante y Barquisimeto (González de Juana et al., 1980). Estos depósitos se localizan estratigráficamente sobre la discordancia del Cretácico Temprano, la cual representa un periodo de no deposición asociado a los levantamientos de la Cordillera Central de Colombia y del basamento del arco de Mérida (Hedberg, 1931).

Durante el Aptiense-Albiense, a su vez, una serie de secuencias deposicionales retrogradantes evidencian una transgresión marina que propició el dominio de un ambiente marino somero en el Cratón de Guayana (Giunta et al, 2002). Este extenso mar epicontinental transgresivo fue la base de la deposición de las rocas carbonáticas de la plataforma superficial relativa al Grupo Cogollo, compuesto por las unidades Apón, Lisure, y Maraca, así como de la Formación Aguardiente, equivalente lateral de la Fm. Lisure (Azpirtxaga, 1991).

En el Aptiense tuvo lugar el depósito de la Formación Apón (Sutton, 1946), constituida por sedimentos de plataforma marina somera y que muestra un cambio lateral de facies. En los Andes de Mérida (hacia el este), areniscas litorales forman la parte basal de la Formación Peñas Altas (Renz, 1959).





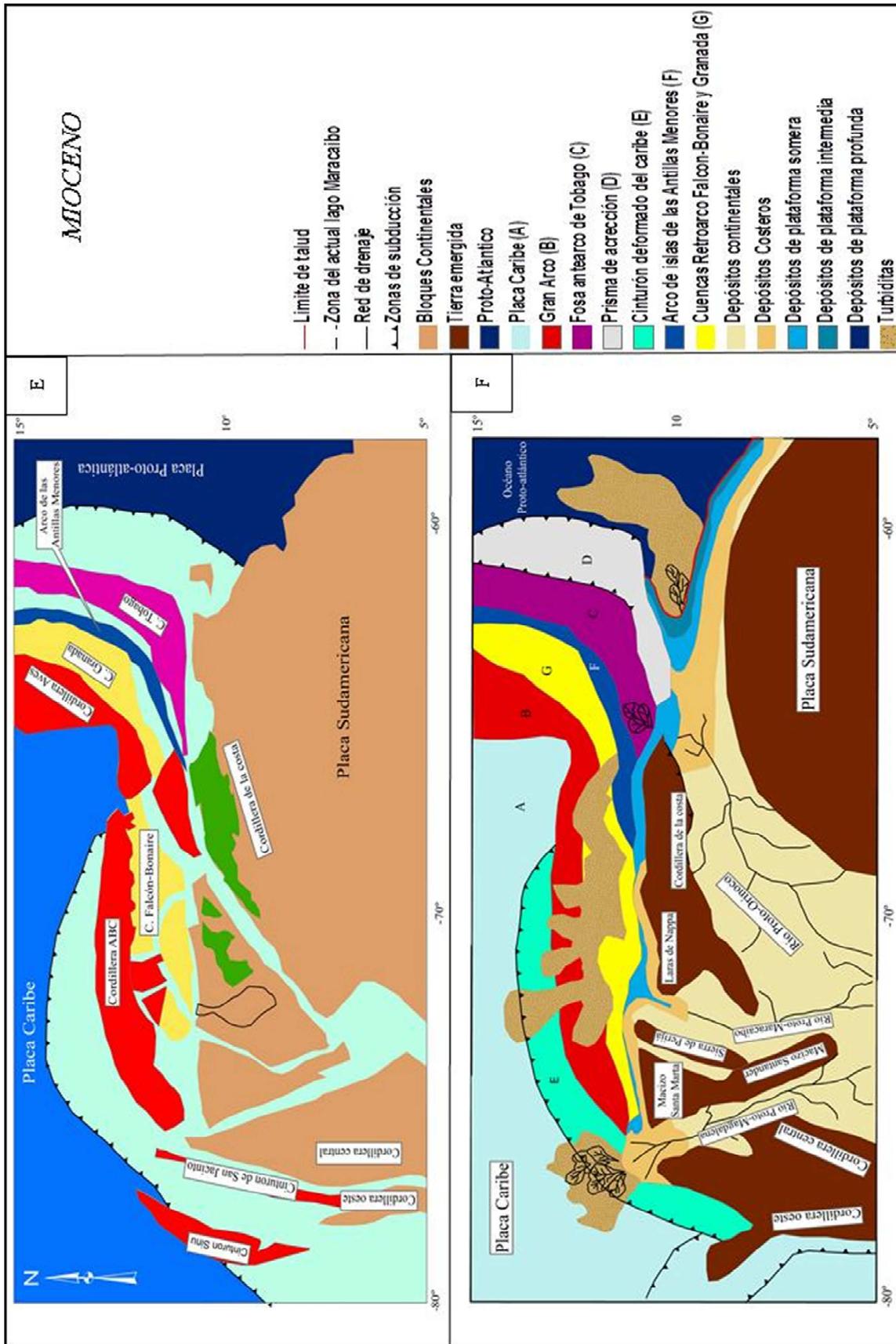


Figura 3: Evolución geológica y sedimentaria del norte de Sudamérica (modificada de Mann et al., 2006).

Las regiones de La Guajira, Machiques y la plataforma del Lago de Maracaibo se caracterizan por unas facies carbonáticas que disminuyen hacia el sur dando lugar a facies arenosas en los Andes, parte de la Cuenca de Barinas y la Depresión del Táchira, donde predominan los sedimentos clásticos. Al oeste de la plataforma donde hoy día se sitúa el Lago de Maracaibo, sobre el surco de Machiques, se llegaron a formar ambientes pelágicos y reductores (Matheus y Rosales, 2004).

Tras el máximo transgresivo durante el Albiense, en la parte sur tuvo lugar el depósito de sedimentos detríticos que dieron lugar a la Formación Aguardiente. Esta formación decrece progresivamente hacia el norte, dando paso a su equivalente calcáreo denominado Formación Lisure (González de Juana et al., 1980). Una segunda transgresión marina a finales del Albiense invadió todo el occidente de Venezuela. Bajo este ambiente puramente marino se depositó una formación caliza de poco espesor que culmina la serie del Grupo Cogollo, la Formación Maraca (Lugo, 1991). La transgresión marina iniciada en el Albiense alcanzó su máximo en el intervalo Cenomaniense-Santoniense. El tope de la Formación Maraca marca el inicio de un periodo retrogradacional representado por la Formación La Luna en la Sierra de Perijá y en el Lago de Maracaibo, las formaciones Capacho y La Luna en los Andes de Mérida y, finalmente, las formaciones Escandalosa y Navay en la Cuenca de Barinas-Apure (Talukdar et al., 1986).

En el Cretácico Tardío, la evolución tectónica estuvo marcada por la colisión del Gran Arco del Caribe y la placa Sudamericana, transformando pues el margen pasivo original en un margen activo y creando una cuenca de antepaís acompañada de una antefosa al oeste (Perijá), y un alto en la región de Barinas. No obstante, hacia el norte y noreste, se mantuvo el carácter de margen pasivo hasta el emplazamiento de las Napas y el frente de cabalgamiento de Lara (Parnaud et al., 1995). Esta transición se caracterizó por una gran regresión que comenzó en la parte temprana del Cretácico Tardío. Esta regresión se manifiesta en el registro geológico como un periodo de sedimentación reducido, representado en la región bajo estudio por las capas glauconíticas del Miembro Socuy de la Formación Colón, las cuales a su vez fueron cubiertas por las lutitas marinas de la Formación Colón en la antefosa de occidente. La sedimentación de la Formación Colón fue rellenando lo que actualmente es la Cuenca del Lago de Maracaibo hasta el

Maestrichtiense Tardío. Con la finalización de subsidencia de la denominada Cuenca del Lago de Maracaibo (apertura de la antifosa en Perijá) y el depósito de las facies lutíticas de la Formación Colón, dicha cuenca quedó colmatada (González de Juana et al., 1980). Una vez finalizada esta colmatación, se produjo el depósito de sedimentos transgresivos formando un sistema progradacional de alto nivel y de carácter arenoso representado por la Formación Mito Juan (Parnaud et al., 1995).

-Cenozoico

A raíz del evento tectónico descrito en el Cretácico Tardío, se inicia el fallamiento gravitacional en los alineamientos norte-sur de la parte central de la región que actualmente ocupa la Cuenca del Lago de Maracaibo, produciéndose cambios en el patrón de sedimentación (Sutton, 1946).

En el Paleoceno se desarrollaron cinco provincias sedimentarias alineadas en sentido suroeste-noreste, que se describen a continuación. Una primera provincia deltáica de carácter parálico relacionada con la Formación Marcelina de ambiente paludal y el Grupo Orocué con las formaciones Catatumbo, Barco y Los Cuervos (Talukdar et al., 1986). Una segunda provincia a modo de plataforma de carácter marino somero, representada en la denominada Cuenca del Lago de Maracaibo por la Formación Guasare de ambiente marino nerítico con influencia deltaica (Lugo y Mann, 1995). Otra provincia de depresiones localizada al este-noreste de la Cuenca del Lago de Maracaibo y, asimismo, constituida por una serie de facies turbidíticas de ambiente marino profundo que se corresponden con la Formación Trujillo (Mathieu, 1989).

Posterior al Paleoceno ocurre un levantamiento suave y las formaciones mencionadas en el párrafo anterior, especialmente en el Lago de Maracaibo, se erosionaron parcialmente. Hacia el Paleoceno Tardío se inició el emplazamiento de las Napas de Lara al norte de la denominada Cuenca del Lago de Maracaibo (Audemard, 1991). Estas avanzaron paulatinamente hacia el este, dando como resultado la formación de nuevas cuencas de antepaís. Al comienzo de la sedimentación eocena se estructuró un extenso sistema deltaico complejo marcado por una sedimentación fluvial al suroeste, fluvio-deltaica sobre la plataforma y deltaica hacia la línea de colisión, dando lugar a la Formación Mirador-Misoa (Brodijk, 1967). Hacia el centro y noreste de la cuenca se

pasa a depósitos de llanura deltaica, frente deltaico y prodelta relativos a la Formación Misoa (Escalona y Mann 2006b).

Hacia finales del Eoceno, se produjo un periodo erosivo que se prolonga hasta el Oligoceno en las grandes extensiones del norte-noreste del Lago de Maracaibo. En el Oligoceno comenzó la sedimentación no marina hacia el oeste-suroeste (Formación Icotea), conformando el relleno de las depresiones producidas por la erosión durante el Eoceno (Castillo, 2001). Además, en la parte occidental, se depositaron las formaciones Carbonera y La Sierra de dominio deltaico y el miembro Arauca de la Formación Guafita, caracterizado por sedimentos marinos.

A su vez, durante el Mioceno Temprano tuvo lugar una transgresión marina de gran extensión y corta duración que originó la Formación La Rosa, seguida por una progradación regresiva y, por ende, una reducción de la influencia marina, depositándose la Formación Lagunillas. El depósito de la Formación La Rosa tuvo lugar en una cuenca baja rodeada por los relieves altos de la Sierra de Perijá y los Andes de Mérida (Chedid et al., 2000). Esta cuenca fue conformada por una superficie erosionada e inclinada (Formación Misoa), con restos de la Formación Icotea, y comenzó a cubrirse con lutitas y arenas continentales fruto de la erosión de los altos colindantes, los cuales forman parte de la Formación La Rosa (Dengo y Covey, 1993).

La Formación La Rosa incluye hacia su parte media y superior la “lutita de La Rosa”, una unidad depositada en un ambiente marino profundo como parte de un evento transgresivo (Parnaud et al., 1995).

El equivalente en el Flanco Andino de estas dos formaciones (La Rosa y Lagunillas) está representado por las formaciones Palmar e Isnotú, cuyas facies regresivas son de abanicos aluviales, ríos entrelazados, abanicos fluviales y llanuras de inundación, señalando el tope del Terciario tardío en el área. Algunos autores atribuyen la sedimentación del tope de la Formación Palmar como representativa de una molasa incipiente, estableciendo de esta manera un carácter plenamente molásico para la Formación Isnotú y la suprayacente Formación Betijoque (Pestman et al., 1998).

Los sedimentos molásicos de la Formación Betijoque fueron depositados a lo largo de la cadena andina. La zona central del Lago de Maracaibo fue dominada por ambientes de agua dulce, reflejados en los depósitos de las formaciones La Puerta y Los Ranchos. En la Cuenca Barinas-Apure, contemporáneamente, se depositaron las formaciones Parángula (molásica) y Río Yuca.

En el Plioceno, la Cuenca del Lago de Maracaibo se encontró bajo un régimen compresivo este-oeste, predominando un carácter sedimentario continental. Inicialmente, la sedimentación de la Formación La Puerta continua hasta el Plioceno y, sobre ella, se depositó la Formación Onia (González de Juana et al., 1980).

Por último, durante el Pleistoceno, la Cuenca del Lago de Maracaibo probablemente sufrió oscilaciones en su nivel de agua, a consecuencia de las glaciaciones que influenciaron las condiciones climáticas, existiendo una retirada de los mares y depositándose sedimentos mayoritariamente continentales y expuestos a la meteorización, representados por la Formación El Milagro de ambiente fluvio-deltaico y lacustrino marginal (Macellari, 1995).

2.1.3. Marco estructural regional

La Cuenca del Lago de Maracaibo está integrada dentro del denominado Bloque Maracaibo. Este Bloque es un dominio estructural relativamente estable que, debido a su particular posición entre las placas del Caribe, Pacífica y Sudamericana, ha sufrido regímenes tectónicos compresivos y extensivos superpuestos que han sido determinantes para su arquitectura estructural (Dengo y Covey, 1993).

Los límites del Bloque Maracaibo están constituidos por tres fallas cuya disposición espacial le confiere su forma triangular. Estas fallas son: la falla de Santa Marta-Bucaramanga al oeste-suroeste, la falla de Boconó al este-sureste y la falla de la Oca en el norte (Mann y Burke, 1984; Taboada et al., 2000) (ver Figura 4). Estas tres fallas se caracterizan por ser transcurrentes, en el caso de la falla de Boconó y la última con movimiento dextral, siendo sinistral en el caso de la falla de Santa Marta. Además, dichas fallas han sido las responsables de acomodar la deformación generada por la

interacción de las placas anteriormente citadas desde el Neógeno hasta la actualidad (Escalona y Mann, 2006a).

La Cuenca del Lago de Maracaibo está enmarcada por tres lineamientos tectónicos de orden mayor que discurren paralelos o sub-paralelos a las fallas de Santa Marta, al oeste, y la falla de Boconó, al este (Audemard y Audemard, 2002).

Estos lineamientos, descritos como cinturones orogénicos móviles, son: la Sierra de Perijá, al oeste, los Andes de Mérida, al sureste, y la Serranía de Trujillo, al este (Miller et al., 1958). Entre los cinturones orogénicos móviles se desarrolla un amplio sinclinal. Dentro de esta estructura de bajo relieve predominan, sobre las estructuras plegadas, los sistemas de fallas de menor entidad dispuestos paralela o sub-paralelamente al elemento tectónico mayor más cercano (González de Juana et al., 1980).

La mayoría de estos sistemas de fallas se originaron como fallas normales asociadas al precipitado rift Jurásico, que posteriormente fueron reactivadas en el Eoceno como fallas transcurrentes asociadas al movimiento de las fallas de Oca y de Boconó (Lugo y Mann, 1995).

Cabe destacar, además, dos grupos de fallas diferenciados por su dirección preferencial. El primero de ellos, con dirección NNE-SSO, y movimiento sinistral, comprende las fallas de Paz-Mara, Icotea, Pueblo Viejo-Ceuta y la falla de Valera (ver Figura 4).

En el segundo grupo, se ubican las fallas con dirección NO-SE situadas en la región de Falcón. La falla de Icotea se considera un elemento principal de la estructura de la Cuenca del Lago de Maracaibo por su longitud y relieve. Esta falla constituye la estructura principal de un sistema de fallas longitudinales sub-paralelas y fallas extensionales con dirección este-oeste que conforman un alineamiento de “estructura en flor” (Parnaud et al., 1994).

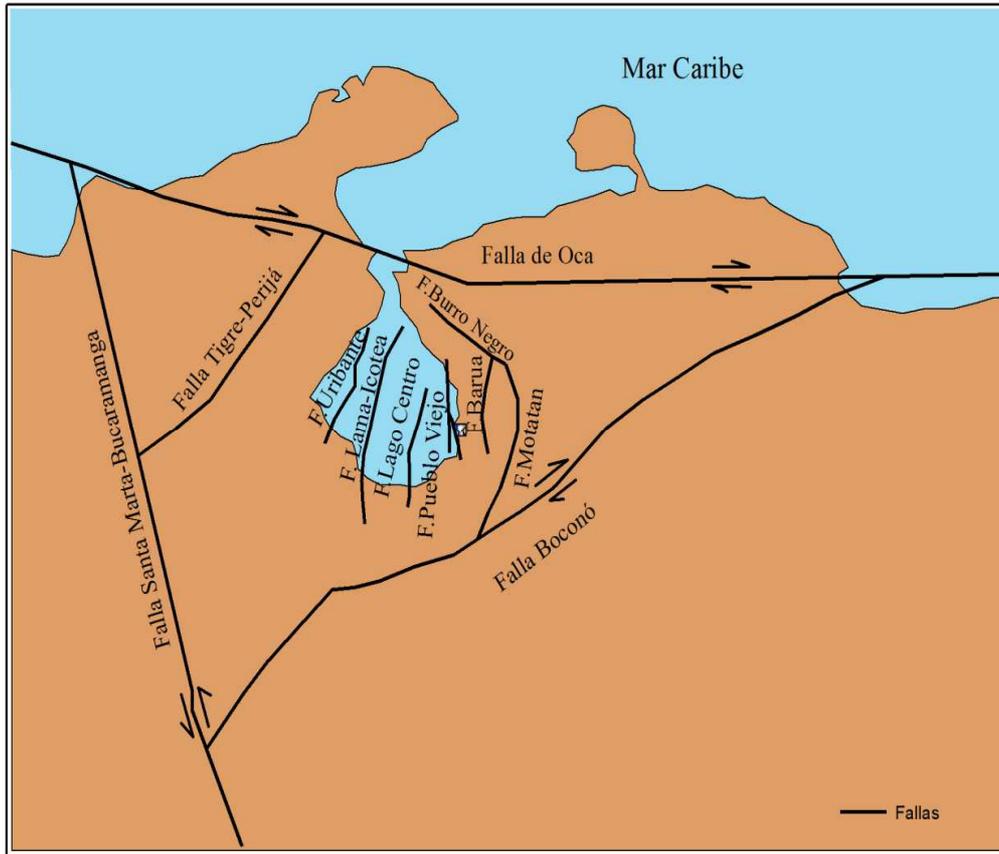


Figura 4: Mapa estructural regional (modificado de Audemard y Audemard, 2002)

2.2. Marco geológico local

2.2.1. Columna estratigráfica

-Formación Río Negro del Cretácico (Barremiense)

La Formación Río Negro es una secuencia sedimentaria de carácter principalmente fluvial, que rellenó los surcos de Machiques, Uribante y Barquisimeto en Venezuela Occidental durante el Barremiense. Pese a la existencia de surcos sedimentarios, al progresar la transgresión se rellenaron las áreas positivas como la Plataforma de Maracaibo y el flanco noroeste del Alto de Mérida, donde se produjo un rápido acúñamiento contra sus límites (Hedberg y Sass, 1937).

Su característica litológica más distintiva se observa claramente en el Surco de Machiques, y consiste en la presencia de areniscas arcósicas y arcosas, conglomerados y espesores menores de arcillitas y limolitas de colores brillantes (Hedberg, 1931).

La Formación Rio Negro 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 (González Padilla y Ortiz, 1976). 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 (Linares, 2003).

-Formación Apón del Cretácico (Aptiense-Albiense)

La Formación Apón generalmente está compuesta por una caliza gris azulosa, dura, densa, generalmente fosilífera, y dispuesta en capas gruesas con intervalos menores de lutitas que varían de calcáreas a arenosas (ver Figura 5) (Sutton, 1946). La presencia de un intervalo de lutitas calcáreas negras y calizas laminares delgadas ha sido el punto de partida para subdividir esta formación en tres miembros diferentes que se denomina, de suelo a techo, como Tibú, Machiques y Piché, siendo concordantes entre sí (Renz, 1959). El Miembro Tibú, que se caracteriza por calizas bioclásticas de aguas llanas y cuya edad está comprendida en la primera mitad del Aptiense, marca el comienzo de una sedimentación transgresiva.

Simultáneamente al miembro anterior, se produjo una subsidencia notable en el Surco de Machiques que dio lugar al miembro homónimo. Su característica más peculiar es la presencia de lutitas calcáreas, calizas laminares oscuras, frecuentemente bituminosas, con concreciones elipsoidales de caliza densa que contienen ammonites, pelecípodos y restos de peces (Palacios, 2006). Este tipo de rocas está restringido estrictamente a la estructura del Surco de Machiques y representa un período de sedimentación alternando condiciones euxínicas y disóxicas-óxicas, presentando características de buenas rocas madres de hidrocarburos (Rod y Maync, 1954).

Por otra parte, el miembro Piché, de edad Albiense temprano, representa la sedimentación del Surco de Machiques ya normalizado, así como la plataforma donde se reanuda la sedimentación de calizas bioclásticas propias de aguas oxigenadas (González de Juana et al., 1980). El equivalente lateral al Miembro Machiques en el Lago de Maracaibo son unas lutitas dolomíticas de final del Aptiense dispuestas en horizontes extensos y delgados cuya totalidad conforma el denominado “Miembro

Guáimaro” (Ford y Houbold, 1963). La presencia de numerosos fósiles tales como ammonites, moluscos y foraminíferos ha sido usada para la datación de la Formación Apón, obteniéndose una edad de rango Aptiense-Albiense.

Esta unidad se presenta en contacto concordante con la Formación Lisure suprayacente y la Formación Río Negro infrayacente (Zapata, 2001).

-Formación Lisure Cretácico (Albiense medio)

La Formación Lisure representa un nuevo periodo subsidente en el Surco de Machiques durante el Albiense Medio. Desde el punto de vista sedimentario se caracteriza por la presencia de areniscas glauconíticas, areniscas laminares, intercalaciones de calizas glauconíticas, arenosas y coquinoides y algunas lutitas (ver Figura 5) (Rod y Maync, 1954). 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 (Bartok et al, 1981). 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 tardío, suprayacente a la Formación Apón, e infrayacente a la Formación Maraca (León, 1975).

-Formación Maraca del Cretácico (Albiense tardío)

La Formación Maraca está representada por un extenso y delgado intervalo con 14 metros de espesor de calizas bioclásticas fosilíferas sedimentadas sobre la Plataforma de Maracaibo y Los Andes de Mérida durante el Albiense tardío (ver Figura 5) (Renz, 1959). Esta unidad permite inferir que las condiciones de sedimentación se igualaron de manera notable.

El contacto entre la Formación Maraca y la Formación La Luna suprayacente, sugiere un violento cambio de ambiente deposicional (Yoris,1984,1992a); de modo que dicho contacto representa un cambio litológico contrastante que coloca a las calizas con ostras

de la Formación Maraca, depositadas en un ambiente nerítico muy cercano a la costa, con calizas negras y densas, con faunas de ammonites, y lutitas negras marinas depositadas en ambientes anóxicos propios de la Formación La Luna, postulándose una profundización de los mares en un evento contemporáneo con la base transgresiva del Cretácico medio-Tardío (León, 1975; Bartok et al., 1981).

-Formación La Luna del Cretácico (Cenomaniense-Campaniense)

La Formación La Luna, constituye la unidad litoestratigráfica más característica del Cretácico en el Occidente de Venezuela, consistiendo fundamentalmente en calizas laminadas densas de color gris oscuro a negro, carbonosas a bituminosas, arcillas calcáreas o no, de color negro (ver Figura 5). Asimismo, como característica principal, esta unidad presenta concreciones elipsoidales y discoidales de caliza negra dura, siendo además bastante común la presencia de ftanita negra (Hedberg y Sass, 1937).

En cuanto a la edad del tope de esta unidad litoestratigráfica, cabe destacar que es variable a lo largo de una sección este-oeste de la actual Cuenca del Lago de Maracaibo, estableciéndose el tope más antiguo al oeste de la misma y el más moderno al este (Linares, 2003). Esta variación también se hace extensible del mismo modo en los espesores del registro sedimentario, lo cual pone de manifiesto un hiato en la sedimentación de duración variable en función del área estudiada. Por todo ello, Coney y Lorente (2009) reportan un posible levantamiento de la zona este de la cuenca que produjo la subexposición de esta formación y la erosión de la misma.

La Formación La Luna fue depositada en un ambiente marino bajo condiciones anóxicas. Este ambiente reductor inhibió la vida bentónica y, por tanto, permitió la preservación de la materia orgánica, así como se produjo la formación de pirita durante la diagénesis. Debido al elevado contenido de materia orgánica y la buena preservación de la misma, la Formación La Luna es por excelencia la principal roca madre de hidrocarburos en la Cuenca del Lago de Maracaibo (González de Juana et al., 1980).

-Formación Colón del Cretácico (Campaniense-Maestrichtiense)

La Formación Colón se caracteriza por lutitas microfosilíferas de color gris oscuro a negras, macizas, piríticas y, ocasionalmente, micáceas o glauconíticas, así como con

margas y capas de caliza subordinada (González de Juana et al., 1980). Las lutitas son más arenosas hacia la parte superior, de modo que esta unidad subyace transicionalmente a la Formación Mito Juan. El contacto entre estas dos formaciones es gradacional con intervalos lutíticos que, poco a poco, se hacen más arenosos (Conney y Lorente, 1997).

El ambiente deposicional de la Formación Colón se considera como marino abierto con buena circulación de masas de agua y desarrollo favorable de microfaunas bentónicas y planctónicas (Peralta, 1991). Dentro de esta unidad se reconoce el Miembro Socuy, que está constituido a su vez por calizas que componen la base de la Formación Colón en la zona de la Sierra de Perijá, configurando un horizonte de carácter regional en la parte septentrional de la Cuenca del Lago de Maracaibo (González de Juana et al., 1980).

-Formación Mito Juan del Cretácico (Maestrichtiense tardío)

La Formación Mito Juan está conformada por arcillas grises, gris-verdosas y negras, localmente arenosas, en las que el porcentaje de composición de limo y arena aumenta hacia el techo de la formación, lugar donde se encuentran a veces capas delgadas de calizas y areniscas (Zapata, 2001). Esta unidad representa una facies de aguas marinas poco profundas con intervalos salobres; como consecuencia, uno de los criterios de diferenciación con la Formación Colón infrayacente, además de la presencia de arenas, es el marcado cambio de las faunas de los foraminíferos que se observa en la Formación Mito Juan (Sutton, 1946).

La potencia de esta unidad es variable dentro del intervalo 100-150 metros. La Formación Mito Juan ha venido desempeñando dentro del sistema petrolero la función de roca sello sobre las rocas madres de la Formación La Luna, impidiendo la migración del petróleo hasta los horizontes de edad Neógeno (Linares, 2006).

-Formación Guasare (Paleoceno)

Esta unidad se dispone concordantemente con la Formación Mito Juan y se compone de unas capas de calizas bioclásticas intercaladas entre areniscas y lutitas glauconíticas carbonosas (ver Figura 5) (González de Juana et al., 1980). El espesor de la misma varía entre 30 y 400 m en el Lago de Maracaibo, siendo un factor decisivo en el espesor de la

misma algunas estructuras tales como los anticlinales existentes al sur del Lago de Maracaibo (Boesi et al., 1988).

-Formación Misoa (Eoceno Temprano)

Esta formación se depositó en contacto discordante con la Formación Guasare. Sus características principales desde el punto de vista litológico son la presencia de unas potentes capas de areniscas cuarcíticas con intercalaciones de láminas de lutitas carbonosas (ver Figura 5) (Garner, 1926).

Esta litología representa ambientes deltaicos bien desarrollados, habiéndose identificado en el área del Lago de Maracaibo la alternancia de diferentes ambientes de llanura deltaica (Van Veen, 1972) en concreto, llanuras deltaicas altas (cuñas aluviales de areniscas) y llanuras deltaicas bajas (lentejones lutíticos), además de aguas someras marginales (areniscas litorales bioturbadas) (Boesi, et al., 1988).

Dentro del sistema petrolero de la Cuenca del Lago de Maracaibo, esta unidad constituye las rocas almacenes más importantes (Higgs, 1997).

-Formación Paují (Eoceno Medio)

La Formación Paují se dispone concordantemente sobre las areniscas de la Formación Misoa, presenta un espesor medio de unos 1200 metros, aunque en general la erosión producida a finales del Eoceno ha mermado su potencia. Su litología se caracteriza por una potente sección de lutitas macizas grises que localmente presenta concreciones ferruginosas con núcleos piríticos o carbonáticos (Figura 5) (Guedez, 1985).

El ambiente deposicional de la misma ha sido interpretado a partir del estudio de foraminíferos, el cual ha resultado ser un ambiente de talud superior y medio en aguas profundas y limpias (González de Juana et al., 1980).

-Formación La Rosa (Mioceno Temprano)

La Formación La Rosa se dispone sobre una discordancia angular de alto grado sobre la Formación Misoa. Litológicamente, la composición principal de esta unidad son lutitas

arcillosas (ver Figura 5), verdes, más o menos fosilíferas, con una cantidad menor de capas de areniscas e intercalaciones de areniscas y lutitas (Palacios, 2006). Depositada bajo un ambiente marino de poca profundidad (Parnaud et al, 1995), esta unidad cuenta con un espesor entre 180 y 250 metros, alcanzando su máxima potencia en el Sinclinal del Icotea (Linares, 2003). La Formación La Rosa fue dividida en base a los sondeos realizados en la Cuenca del Lago de Maracaibo en tres horizontes. En orden ascendente son:

a) Miembro Santa Bárbara: son arenas basales poco consolidadas de color gris claro a marrón, con lutitas verde-gris interstratificadas con areniscas de grano medio y fino, generalmente friables. Este miembro se corresponde con el inicio de una nueva transgresión marina, teniendo su máximo desarrollo en el Sinclinal de Icotea y en el área de Urdaneta al oeste del Lago de Maracaibo (Sutton, 1946).

b) Miembro Lutita La Rosa: se trata de una secuencia de color verde-gris con lutitas arenosas y delgadas capas arenosas intercaladas, cuya extensión superficial señala el máximo transgresivo de los mares durante el Mioceno (Zapata, 2001).

c) Arenas Regresivas: miembro constituido por capas delgadas de arenas arcillosas con lutitas verdosas fosilíferas intercaladas, terminando con una intercalación de lutitas arcillosas grises, arcillitas arenosas y areniscas denominadas “arenas intermedias”. Estas últimas dan paso hacia el techo de la subunidad a capas potentes de areniscas compactas denominadas “Arena La Rosa” (González de Juana et al., 1980).

-Formación Lagunillas (Mioceno Medio a Tardío)

La Formación Lagunillas está representada por paquetes de areniscas y lutitas carbonosas característicos de facies regresivas de ambientes fluvio-deltaicos. Esta unidad se extiende por el subsuelo del Lago de Maracaibo, aflorando localmente al este del mismo. El espesor de la misma es variable, aumentando hacia el oeste. Szenk (1959) propuso una subdivisión de cinco miembros para esta formación: Marlago, Ojeda, Laguna, Urdaneta y Bachaquero.

--Formación La Puerta (Plioceno)

La Formación La Puerta, de unos 1100 metros de espesor, se dispone discordante sobre la Formación Paují y otras unidades más antiguas (González de Juana et al., 1980). Esta formación está compuesta por la intercalación de arcillas, las cuales constituyen cerca del 65% de la unidad, y areniscas, con cantidades menores de carbón y conglomerados (ver Figura 5). Esta formación corresponde con las unidades superiores del Grupo Guayabo, reconocido en la parte suroeste de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Salvador (1961) indicó que el ambiente de deposición fue fluvial, mientras que Fiorillo (1976) propuso que la Formación La Puerta es el resultado de la deposición de abanicos aluviales y ríos entrelazados, siendo un proceso sedimentario controlado por variaciones climáticas y por movimientos tectónicos del levantamiento andino.

-Formación El Milagro (Pleistoceno)

La Formación El Milagro está conformada por unas arenas de color claro presentando una granulometría variada, así como por unos limos micáceos de color gris claro interestratificados con las arenas anteriores (ver Figura 5). Estos niveles cubren horizontes lateríticos con nódulos de hierros que han sido interpretados como paleosuelos. El espesor de esta unidad abarca el rango desde 0 a 150 m, aumentando la potencia hacia el suroeste del Lago de Maracaibo (Zapata, 2001; Linares, 2003).

El ambiente deposicional de esta formación fue de carácter fluvial y paludal, produciéndose la sedimentación en una amplia costa de poco relieve de manera que los sedimentos se han visto afectados por al menos tres ciclos de exposición aérea y anegamiento durante el Cuaternario (Graf, 1969).

Su datación se ha realizado en base a su posición estratigráfica y el grado de litificación, la cual sugiere una edad Pleistoceno para estos sedimentos con posible extensión al Plioceno (Kerez y San Juan, 1964)

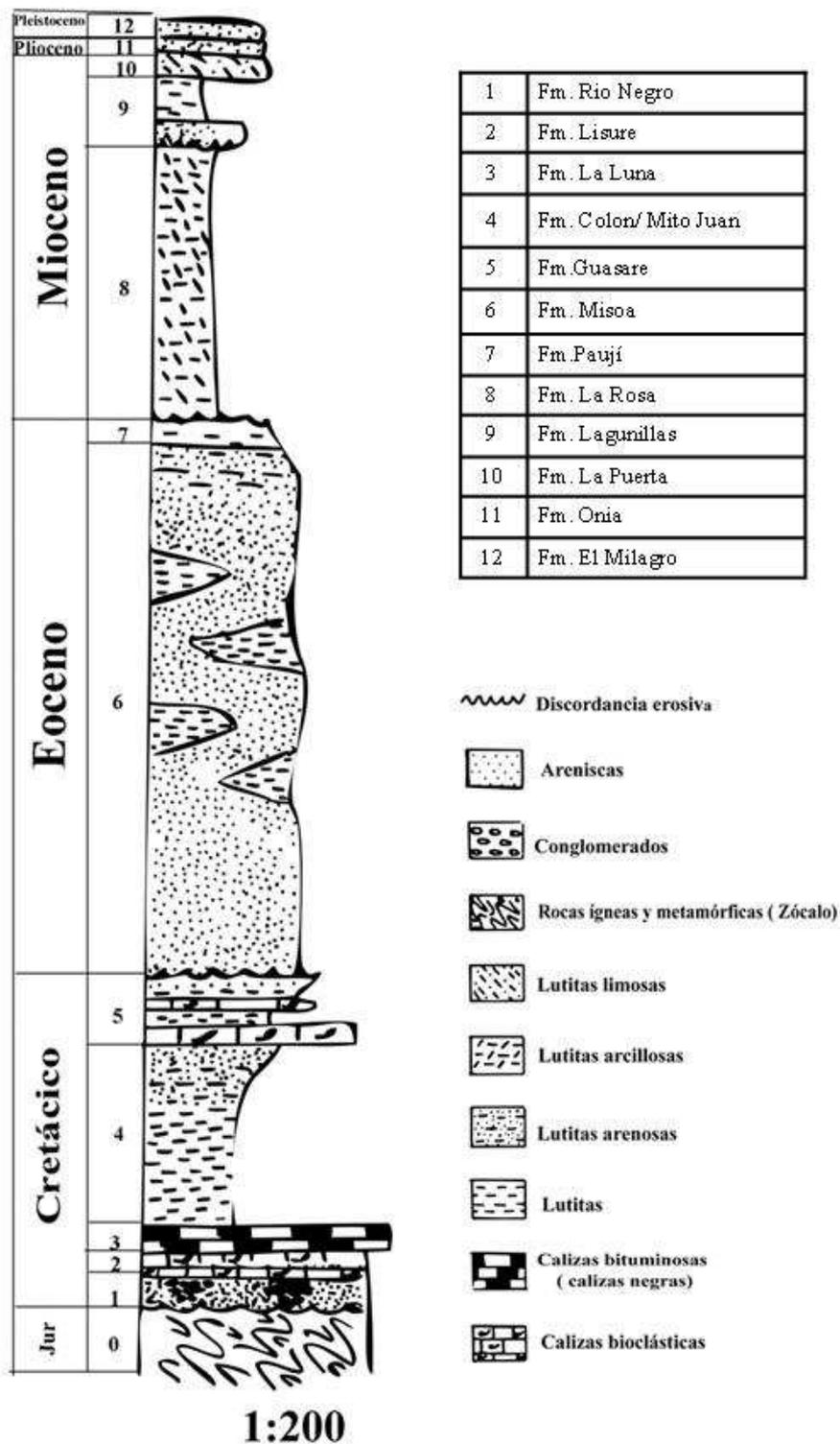


Figura 5: Columna estratigráfica representativa del Área Ceuta Sureste

2.2.2. Modelo estructural local

El margen sureste del Lago de Maracaibo, área donde se realiza el estudio objeto del presente documento, se encuentra limitada estructuralmente por la Falla de Tomoporo al norte, por la falla Pueblo Viejo al oeste, por la falla Moporo-1X al este y, finalmente, por la falla R-5 al sur (Rodríguez et al., 1997). Esta disposición estructural se relaciona directamente con la evolución tectónica regional, consecuencia de la cual la región que actualmente ocupa el Lago de Maracaibo sufrió tres fases tectónicas que dejó su impronta en el sistema de fallas locales (ver Figura 3) (Urbina, 2001). Estas son:

-Fallas Principales

La falla de Pueblo Viejo (ver Figura 6) pertenece a un grupo de fallas normales de dirección norte-sur y con 70° de buzamiento al este, generadas en la etapa de rifting Jurásico (Roure et al., 1996). Estas fallas en origen tenían componente normal y propiciaron la génesis de una serie de fosas tectónicas características de la paleogeografía regional en el Jurásico; actualmente, son fallas transformantes siniéstrales puesto que fueron reactivadas como resultado del emplazamiento de las Napas de Lara (Castillo, 2001).

-Fallas Secundarias

Las fallas de Tomoporo, R-1 y R-3 (ver Figura 6) son fallas normales en “echelon” de dirección este-oeste (transversal al sistema de fallas principales) y 55°-65° de buzamiento hacia el norte, originadas por extensión durante la génesis del alto periférico de dirección NO-SE situado en el centro de lo que hoy día es la Cuenca del Lago de Maracaibo durante la etapa de margen continental activo (Alcalá, 2013).

El levantamiento de los Andes produjo una reactivación de las fallas principales mencionadas, comportándose estas como transformantes siniéstrales, y la inversión de las fallas secundarias descritas anteriormente. Esta inversión no fue suficiente para acomodar los esfuerzos compresivos generados y por ello se crearon fallas antitéticas a las mismas (Benkovics et al., 2000).

-Fallas de Ajuste

Las fallas Corredor 1, 2 y 3, así como la falla Moporo-1X (ver Figura 6), son transcurrentes sinestrales de dirección noroeste-sureste y buzamiento hacia el este, generadas para acomodar el movimiento transcurrente de la falla principal de pueblo Viejo y el sistema de fallas de Barúa (al este del área de estudio), fruto del emplazamiento de las Napas de Lara.

Posteriormente, movimientos compresivos en la región ocupada actualmente por la Cuenca del Lago de Maracaibo reactivaron estas fallas, invirtiéndolas y generando una estructura tipo flor, a la que se asociaron pliegues de arrastre muy importantes en la acumulación de hidrocarburos (De Toni et al., 1994).

Todas las fallas descritas son las responsables de la elevada compartimentación estructural del área de estudio, pudiendo ser ésta subdividida en siete sub-áreas (ver Figura 6). En rasgos generales, las sub-áreas A, B, C y F representan bloques estructurales homoclinales de bajo buzamiento, cuya diferencia radica en el rumbo y dirección del buzamiento de los estratos. Así, en las sub-áreas A y C, los estratos presentan una dirección noreste-suroeste y un buzamiento de 5° a 7° hacia el sur-sureste (Fernández y Marcano, 2003).

En la sub-área B se mantiene la dirección de la estructura homoclinal hacia el noreste-suroeste, pero en este bloque la dirección de buzamiento es hacia el noroeste (Lazarde, 2000). En el sub-área F, en cambio, la dirección de los estratos homoclinales es de oeste-este con ligero buzamiento (3°) hacia el sur.

Por último, existen dos sub-áreas (denominadas D y E) conformadas por una estructura anticlinal. En el caso de la sub-área D, el eje del anticlinal se orienta según la dirección suroeste-noreste y sus flancos buzan entre 5° y 10° hacia el noroeste, suroeste y sureste. La sub-área E presenta un eje de anticlinal norte-sur y un buzamiento de sus flancos entre 3° y 5° (Castillo, 2001).

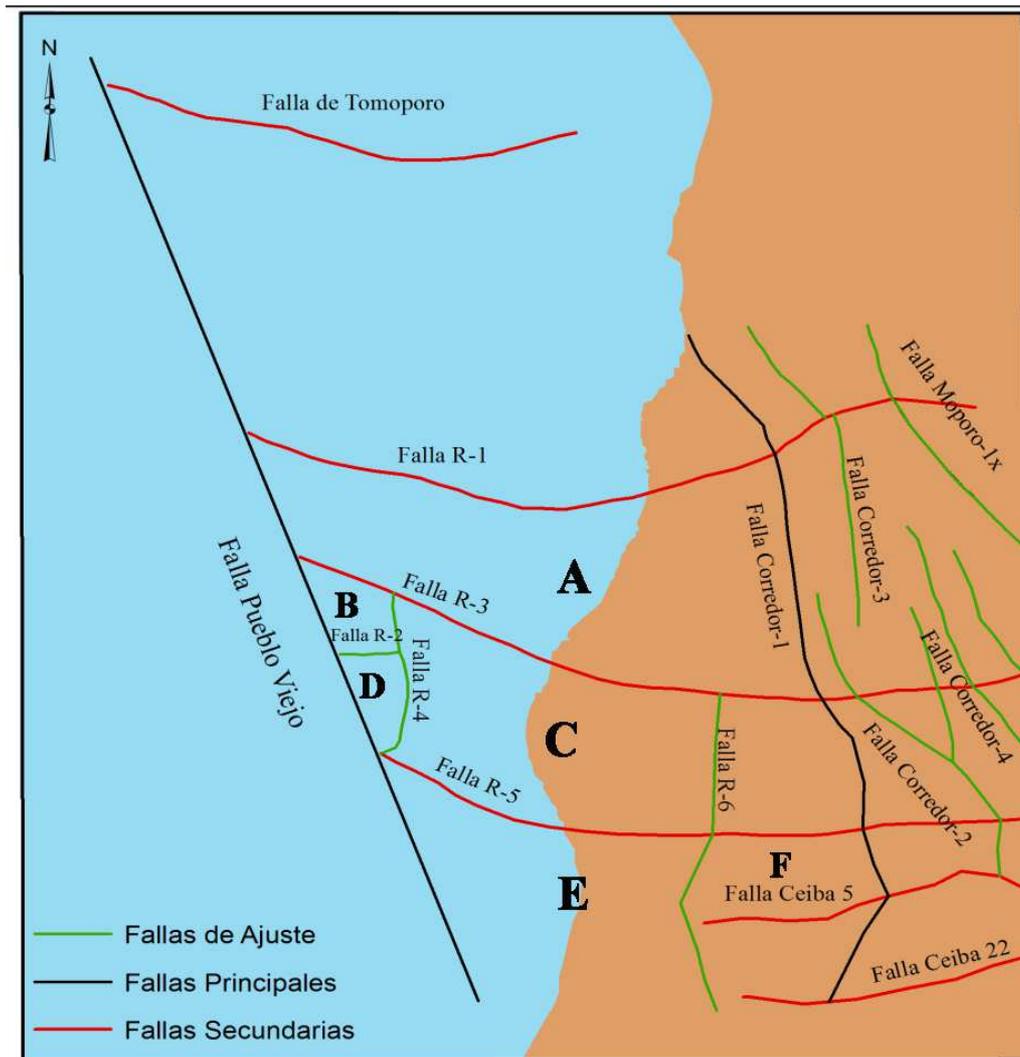


Figura 6 : Mapa estructural local (modificado de Alcalá, 2013)

2.3. Sistema petrolero

Un sistema petrolero puede incluir la totalidad de una cuenca o generalmente alguna parte de la misma, de tal forma que se combinen todos los elementos estructurales y sedimentarios que propicien la génesis, migración y almacenamiento de hidrocarburos en estrecha relación con los procesos geológicos que lo propician, tales como la historia térmica de la roca madre asociada con su progresivo soterramiento, así como la migración de los hidrocarburos y su entrapamiento (Talukdar et al., 1986).

Los elementos de un sistema petrolero son: roca madre, roca almacén, roca sello y trampa (Huc, 2004).

2.3.1. Roca madre

Los análisis geoquímicos reportados en la bibliografía muestran que la Formación La Luna es la fuente del 98 % del total de las reservas petroleras de la Cuenca del Lago de Maracaibo (Zambrano et al., 1971; Young et al., 1977; Renz, 1981). El 2 % restante corresponde a rocas madres continentales de edad Eoceno-Mioceno localizadas en la parte sur de la mencionada cuenca (Talukdar y Marcano, 1994)

La sedimentación de la Formación La Luna se relaciona con un ambiente pelágico en condiciones anaeróbicas, influenciado por episodios de corrientes de turbidez y fallamientos características de una plataforma distal de margen pasivo (Pérez-Infante et al., 1996; Macsotay et al., 2003; Zapata et al., 2003). La profundidad de deposición varió según las zonas, viéndose representada en un rango que oscila entre los 150 y los 400 metros (Lugo y Mann, 1995; Pérez-Infante, 1996). Los sedimentos correspondientes a la Formación La Luna fueron depositados en un periodo de aproximadamente 20 Ma (Cenomaniense-Campaniense). El espesor de esta formación no es uniforme debido a la existencia de un paleorelieve previo a su depósito, de tal modo que en las zonas sur y norte presenta unos espesores de 60 y 150 metros, respectivamente (Lugo y Mann, 1995; Bralower y Lorente, 2003). Considerada como una excelente roca madre de petróleo, desde el punto de vista geoquímico contiene querógeno tipo II, lo cual implica una materia orgánica fundamentalmente procedente de algas y bacterias, así como alto contenido en hidrogeno (Talukdar y Marcano, 1994; Yurewicz et al., 1998).

El valor medio para el carbono orgánico total (% TOC) en la Cuenca del Lago de Maracaibo es del 5,6 %, aunque existen máximos locales que llegan a alcanzar más del 16 % (Erlich et al., 1999). Dentro de esta cuenca se puede distinguir tres áreas con medias de TOC diferentes, con valores promedio del 4,3% en el área suroeste de la cuenca (Yurewich et al., 1998), en el rango 3,7-5,7 % en la Sierra de Perijá (Gallango et al., 2002) y, finalmente, entre 1,7 y 2,0 % en los Andes de Mérida.

La calidad del crudo procedente de la roca madre de la Formación La Luna, medida en grados API, está controlada por la madurez térmica propia del mismo y sus alteraciones en el reservorio (Talukdar y Marcano, 1994). En petróleos inalterados, la gravedad API varía de acuerdo con la madurez, de modo que petróleos poco maduros están en un

rango entre 11 y 16° API, en cambio, los crudos maduros obedecen a unos valores en el rango 20-30° API y, por último, los crudos con una alta madurez tienen unos valores entre 37° y 55° API. Un aumento en la madurez de los crudos, por tanto, produce un aumento en la gravedad API y en la saturación de hidrogeno, mientras que el contenido en metales y en componentes polares disminuye (Peters et al., 2005). Estos petróleos inalterados se distribuyen por toda la Cuenca del Lago de Maracaibo.

En el caso de los crudos alterados, su distribución no es tan amplia, sino que aparece en la zona central y este de la citada cuenca. La alteración del crudo en las rocas almacén se produce fundamentalmente como consecuencia de la biodegradación y la mezcla crudo-crudo. La biodegradación de crudos en los almacenes eocenos sucedió durante el Oligoceno, mientras que en las rocas almacén miocenos se ha venido produciendo durante el periodo Mioceno-Holoceno (Talukdar y Marcano, 1994). Las principales características de los crudos alterados son la presencia de un alto contenido en azufre y metales, un elevado porcentaje en compuestos polares, bajos valores de la gravedad API (< 25°) y una baja cantidad de compuestos polares. La mezcla de crudos ha sido reportada como una mezcla natural que ha migrado en el periodo de tiempo correspondiente al Mioceno-Holoceno (Talukdar et al., 1986). Además de los procesos de alteración anteriormente comentados, se han descrito otro tipo de alteración de los crudos producida por migración fraccionada, en la zona central del Lago de Maracaibo (Tocco y Alberdi, 1999).

2.3.2. Rocas almacén

Las rocas almacén en la Cuenca del Lago de Maracaibo pueden ser desde las rocas metamórficas del basamento hasta las rocas de edad Mioceno no consolidadas. Las principales rocas almacén (Eoceno-Mioceno) se componen de areniscas heterogéneas, formadas a partir de sedimentos mixtos depositados en un sistema fluvio-deltaico con influencia mareal en la plataforma que posteriormente constituiría la Cuenca del Lago de Maracaibo (Ambrose et al., 1995). La mayor parte de las facies que constituyen los almacenes corresponden a sedimentos que llegaron al mencionado delta por canales distributarios y barras mareales (Maguregui, 1990; Escalona, 2003).

Estas rocas almacén estas asociadas a unas trampas que pueden ser de tipo estructural o estratigráficas. Las primeras están controladas por un amplio grupo de estructuras que

incluyen fallas normales, fallas inversas, pliegues en la cuenca de antepaís, y fallas de desgarre superficiales que forman anticlinales de orientación norte-sur (Harding y Tuminas, 1989; Escalona y Mann, 2003). Estas estructuras entramparon los hidrocarburos migrados desde las roca madre infrayacente (Formación La Luna). Asimismo, los almacenes de hidrocarburos en la Cuenca del Lago de Maracaibo pueden ser clasificados en tres tipos según la edad de las rocas que los conforman. Estos son:

a) Almacenes sub-eocenos: las rocas que componen estos almacenes son calizas del Cretácico y areniscas del Paleoceno en la zona centro y sur de dicha cuenca, así como calizas menos profundas y rocas fracturadas del basamento en la región noreste de la Cuenca del Lago de Maracaibo (González de Juana et al., 1980).

Las calizas fracturadas que componen los almacenes sub-eocenos están asociadas a la reactivación de las fallas transformantes con dirección norte-sur, fallas normales noroeste-sureste e inversas relacionadas con el levantamiento de los Andes de Mérida (Castillo y Mann, 2006).

b) Almacenes eocenos: se localizan en la zona central y noreste de la Cuenca del Lago de Maracaibo y son los más prolíficos de la misma. Asimismo, están constituidos por areniscas de origen fluvio-deltaico en las que aparecen trampas estructurales asociadas a anticlinales formados por fallas transformantes reactivadas de dirección norte-noreste, tales como las fallas de Icotea y Pueblo Viejo (Escalona y Mann, 2003). La Formación Misoa, constituyente de estos almacenes, fue depositada como resultado del gran abanico deltaico desarrollado al noreste de la precitada cuenca. También es importante señalar que esta unidad ha sido informalmente dividida en dos subunidades atendiendo a criterios de producción petrolera. De suelo a techo, estas subunidades se denominan arenas “C” y arenas “B”, constituyendo estas últimas el principal intervalo productor y siendo de especial interés en el presente estudio (Urbina, 2001). Las arenas “B” se subdividen, a su vez, en nueve intervalos menores (B-1 a B-9). Estos horizontes reflejan la transición de un medio deltaico con influencia puramente continental (B-6 a B-9) hacia un medio litoral restringido (B-1 a B-5), con sedimentos que tienen un porcentaje de arena próximo al 90%, y una distribución granulométrica con un mayor tamaño promedio de partícula que los intervalos infrayacentes (Ghosh et al., 1989).

c) Almacenes miocenos: son los segundos almacenes más productivos de la Cuenca del Lago de Maracaibo, y se localizan en la costa noreste del actual lago, próximos a la traza de la falla de Burro Negro (Castillo y Mann, 2006). Las rocas que forman estos almacenes son detríticas continentales de origen fluvio-deltaico, al igual que las anteriores, y se encuentran en anticlinales formados durante el Mioceno Temprano y en cuñas detríticas posteriores a la inconformidad Eocena. Este tipo de almacenes no contienen petróleo en algunas áreas de la Cuenca del Lago de Maracaibo, tales como el margen oeste y ciertas zonas concretas próximas a la falla de Burro Negro. En estos casos, los hidrocarburos emergen libremente a la superficie (Escalona y Mann, 2006a).

2.3.3. Historia del soterramiento, secuencia y cantidad de petróleo generado

La generación y expulsión de hidrocarburos por parte de la roca madre de la Formación La Luna en la Cuenca del Lago de Maracaibo está asociada a dos pulsos principales (Sweeney et al., 1990). La primera pulsación tuvo lugar durante el Paleógeno (46-38 Ma). Este pulso estuvo regido por un evento subsidente y, por tanto, el soterramiento de la roca madre del Cretácico Tardío a unas profundidades de 4-5 Km en las zonas central y noreste de dicha cuenca (Talukdar et al., 1986). A esas profundidades, la roca madre alcanzó una madurez térmica próxima al pico de la ventana de generación de petróleo, configurándose la primera de las dos cocinas identificadas para la Formación La Luna (Zambrano et al., 1971; González de Juana et al., 1980).

Las áreas norte-noreste de la cuenca ya habían generado la mayor parte de los crudos hoy día explotados con anterioridad al Oligoceno (Talukdar y Marcano, 1994).

El segundo pulso de generación de hidrocarburos ha tenido lugar desde el Mioceno hasta el Holoceno (20-0 Ma) y se ha relacionado con un nuevo evento subsidente. En este caso, la roca madre carbonática (La Luna) fue soterrada de 2 a 6 Km en la región sur de la Cuenca del Lago de Maracaibo, originándose un nuevo periodo de generación de hidrocarburos con pico productivo en el Mioceno (Talukdar et al., 1987).

Estudios realizados en las áreas centrales y sur de la Cuenca del Lago de Maracaibo han demostrado que la rocas madre de La Luna ha generado menos de la mitad de su potencial productivo (Horn, 2002).

3.3.4 Migración y entrapamiento

Conforme a lo anterior, el sistema petrolero de la Cuenca del Lago de Maracaibo, desde el punto de vista de la migración y el entrapamiento, se produce en dos fases o pulsos principales controlados por la tectónica regional (Zambrano et al., 1971). El primer pulso en la generación de petróleo se produjo durante el Eoceno y se asocia a la etapa como cuenca de antepaís de la actual Cuenca del Lago de Maracaibo. En este intervalo temporal tuvo lugar un mecanismo ideal para el enterramiento y maduración rápida de la materia orgánica en la roca madre de la Formación La Luna (Talukdar et al., 1988).

Así, en las zonas norte-noreste de la citada cuenca, la roca madre alcanzó la ventana de petróleo a profundidades de 5 km. Los conductos de migración se produjeron por la reactivación de las fallas del Jurásico como fallas transcurrentes de orden mayor, estos conductos y un basculamiento regional norte-noreste favorecieron la migración del crudo desde las rocas madres del Cretácico Tardío hasta las facies fluvio-deltaicas que constituyen los almacenes del Eoceno. Dicha migración secundaria tuvo una dirección sur-sureste, quedando los crudos acumulados en trampas estructurales de tipo anticlinal que fueron generadas durante la creación de la subcuenca “pull-apart” del Alto de Icotea, y selladas por la disconformidad eocena (Escalona y Mann, 2003).

Asimismo, cabe destacar que durante el Oligoceno se produjo un rebote isostático que sometió a la mayor parte de lo que hoy día es la Cuenca del Lago de Maracaibo a una exposición subaérea y, por consiguiente, a la erosión de los sedimentos del Eoceno en la parte central de dicha cuenca. Esta etapa se caracterizó por la pérdida de hidrocarburos en superficie y por la biodegradación de los crudos almacenados en la fase anteriormente descrita (Talukdar y Marcano, 1994). Estos procesos de biodegradación fueron consecuencia de la percolación de aguas meteóricas en unos almacenes someramente soterrados por la erosión de las capas superiores (Bockmeulen et al., 1983).

El segundo pulso en la generación de petróleo acontece en el intervalo Mioceno-Holoceno y ha sido controlado por la génesis del sinclinal de Maracaibo con dirección norte-sur, así como por la inversión de las estructuras del Eoceno en el Mioceno Temprano. La formación del sinclinal de Maracaibo supuso la reactivación de las fallas mayores transcurrentes del Eoceno como fallas inversas que fracturaron la

disconformidad eocena. El referido segundo pulso se produjo como resultado de la profundidad de soterramiento alcanzada por la Formación La Luna en la zona sureste de la actual Cuenca del Lago de Maracaibo. Las fallas reactivadas actuaron como conductos de migración de los hidrocarburos desde la roca madre del Cretácico Tardío hasta los almacenes del Mioceno. Estos almacenes están relacionados con cuñas estratigráficas, estructuras inversas y pliegues de arrastre (Castillo y Mann, 2006).

**FUNDAMENTOS DE GEOQUÍMICA
ORGÁNICA PETROLERA**

3.1. Roca madre

Se considera “roca madre” a cualquier roca de gran fino con capacidad de generar y expulsar suficiente cantidad de hidrocarburos para formar una acumulación de crudo y gas. Las rocas madres se clasifican en dos tipos: potenciales, aquellas rocas inmaduras que no han generado crudo pero que podría hacerlo una vez alcanzado el punto de madurez idóneo, y efectivas, que son las que ya han generado y expulsado petróleo al yacimiento (Hunt, 1996). Estas últimas pueden ser activas (expulsando actualmente) o inactivas (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 rocas madres no se forman en regímenes de alta energía en los que granos gruesos clásticos son depositados (por ejemplo, arenas silíceas u oolitas calcáreas) o donde los arrecifes crecen. Las rocas madres generalmente se forman a partir de sedimentos de grano fino (arcillas y margas) en medio ambientes de baja energía donde los sedimentos orgánicos son depositados y preservados (Jacobson, 1991).

Asimismo, la materia orgánica presente en una roca sedimentaria puede ser dividida en dos fracciones en base a la etapa de maduración de la misma:

- Querógeno: un sólido amorfo de color oscuro, que constituye el producto final de la diagénesis de la materia orgánica diseminada en las rocas sedimentarias. Proviene de las huminas, material insoluble de los sedimentos recientes, y se diferencia de las mismas por la existencia en estas últimas de una importante fracción hidrolizable que desaparece con la diagénesis (Tissot y Welte, 1984). Desde el punto de vista químico, constituye la fracción de la materia orgánica insoluble en medios ácidos, alcalinos o en solventes orgánicos.
- Bitumen: se conoce con el término genérico de “bitumen” a aquellas sustancias naturales, producto de las transformaciones que sufre el querógeno durante la catagénesis, compuestas principalmente por los elementos carbono e hidrógeno y casi siempre asociadas con materia mineral, en la cual la fracción no mineral es soluble en disulfuro de carbono. El petróleo es una forma de bitumen, constituida principalmente por hidrocarburos (Hunt, 1996).

3.1.1. Características geoquímicas de una roca madre

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). Así:

a) Cantidad de materia orgánica: la concentración de materia orgánica presente en una roca madre se representa mediante el porcentaje de carbono total (% COT). Este parámetro está determinado por el aporte de materia orgánica y el grado de preservación de la misma. El denominado COT (%) describe el potencial generador de la roca, pudiéndose establecer una clasificación de las rocas madres en base a la misma: pobre (COT de 0,5 % o menor), regular (0,5-1 %), buena (1-2 %), muy buena (2-4 %) y excelente si es superior al 4 % (Peters y Cassa, 1994).

b) Tipo de materia orgánica: está representada por el tipo de querógeno presente en la roca sedimentaria, el cual varía de acuerdo a la fuente de la materia orgánica, ambiente de deposición y a las condiciones físico químicas del mismo (Hunt, 1996). La materia orgánica preservada es frecuentemente designada con el nombre de querógeno, siendo 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. El querógeno, por tanto, puede ser visualizado como una mezcla de núcleos aromáticos, enlazados químicamente por intermedio de una matriz parafínica rica en hidrógeno (Durand, 1980). Existen varios tipos de querógeno (Tabla 1):

Tabla 1: Clasificación básica de los querógenos

Tipo	H/C	O/C	Materia orgánica precursora
I	1,5	< 0,1	Marina
II	1,2-1,5	~ 0,0	Mezcla marina-terrestre
III	0,7-1,0	0,2-0,3	Terrestre
IV	0,5	0,25	Retrabajada

c) Madurez térmica de la materia orgánica: esta característica se refiere al estado de evolución del querógeno y se relaciona con las transformaciones del mismo en petróleo a través de varias etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica

(Figura 7). Estas etapas van a cambiar ciertas propiedades físico-químicas de la materia orgánica, conduciendo a la génesis de petróleo mediante procesos químicos controlados principalmente por variables como la temperatura, presión e interacciones con la matriz inorgánica (Tissot y Welte, 1984). Estas etapas evolutivas son:

- **Diagénesis:** es el proceso mediante el cual los sedimentos se consolidan formando rocas bajo condiciones de soterramiento somero (Tissot y Welte, 1984); la temperatura se mantiene por debajo de 50 °C. En esta fase, la materia orgánica consistente en “biopolímeros” sufre alteraciones físicas, químicas y biológicas. Durante la diagénesis temprana, el principal agente de transformación del sistema es la actividad microbiana. El resultado de todas estas alteraciones son los denominados “geopolímeros”, precursores del querógeno. En cuanto a la composición elemental, durante este proceso tiene lugar una disminución del porcentaje de oxígeno y un aumento de carbono (Killops y Killops, 1993). El principal producto generado durante la diagénesis es el metano “biogénico”, aunque en la diagénesis tardía, la materia orgánica puede producir anhídrido carbónico y algunos compuestos heteroatómicos pesados (Tissot y Welte, 1984).

- **Catagénesis:** esta es una etapa de alteración térmica de la materia orgánica. Al alcanzar condiciones de temperatura entre 50 y 200 °C, y presiones entre 300 y 1500 bares, se produce el craqueo del querógeno y la génesis del “bitumen”, el cual será expulsado de la roca madre y, posteriormente, migrará al almacén (Hunt, 1996). Por otro lado, los biomarcadores enlazados al querógeno son desorbidos del mismo junto con los hidrocarburos generados (López et al., 1998). En esta etapa, por tanto, se produce la denominada “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 (Hunt, 1996).

- **Metagénesis:** es la fase final de la alteración de materia orgánica. Se produce entre 200 y 250 °C de temperatura y, como producto final, sólo se obtienen los hidrocarburos de menor peso molecular, principalmente metano “termogénico” (Tissot y Welte, 1984). Con el avance de la misma, 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).

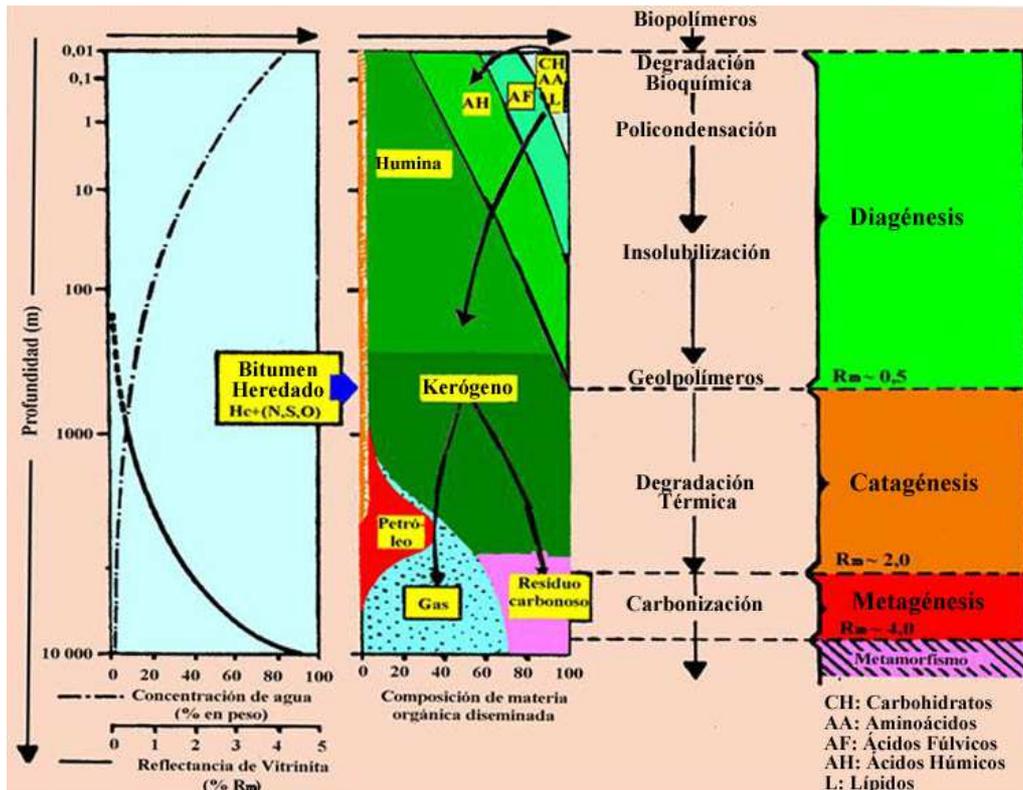


Figura 7 : Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica

3.1.2. Ambiente de sedimentación

La acumulación de materia orgánica está prácticamente restringida a ambientes reductores (Tissot y Welte, 1984). Los ambientes marinos y lacustres fueron definidos como óxicos (2-8 ml), dióxicos (2-0,2 ml), subóxicos (< 0,2 ml) y anóxicos (0 ml) según los niveles de oxígeno molecular disuelto por litro de agua (Tyson and Pearson, 1991).

La preservación de la materia orgánica en los sedimentos difiere según su ambiente de deposición. En medios marinos la mayoría de la materia orgánica detrítica es reciclada por organismos pelágicos. La pequeña porción que alcanza el fondo, es en su mayor parte re trabajada por organismos bénticos, los cuales se alimentan de detritos orgánicos. Sólo una fracción insignificante de la materia orgánica, bajo las condiciones físico-químicas apropiadas, es capaz de ser preservada e incorporada a los sedimentos, formando sedimentos ricos en carbono orgánico.

Se ha estimado que sólo un 0,01% de la productividad primaria neta marina es preservada. Comparando con medios continentales, en los que prácticamente toda la

materia orgánica depositada en los suelos es descompuesta y reciclada, y donde 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, 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).

Para la preservación de la materia orgánica se tienen que dar dos condiciones además del bajo contenido en oxígeno. Por un lado, la concentración de materia orgánica depositada debe ser suficiente y, por otro, que la deposición se lleve a cabo en medios de baja energía para que sea efectiva (Hunt, 1979). La energía del medio es un parámetro muy importante. Regímenes altos en energía, conducen más bien a un evento de erosión, en lugar de deposición, o a la acumulación de sedimentos de grano grueso que 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 deposición 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 arcilla a una columna de agua con materia orgánica puede favorecer la incorporación de las sustancias orgánicas, disueltas o en partículas, a la columna sedimentaria. Otro aspecto importante es que la deposición 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 reductoras. 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 carecen de oxígeno molecular (Tissot y Welte, 1984).

3.2. Constituyentes del bitumen

Químicamente, el bitumen está definido como una mezcla de hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos, que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno y trazas de metales, principalmente vanadio y níquel (Hunt, 1996). El bitumen se constituye de cuatro familias o grupos de compuestos químicos (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, abreviados por el acrónimo SARA) que se diferencian entre sí en función de su solubilidad en distintos solventes orgánicos.

3.2.1. Fracción insoluble en normal heptano

Los *asfaltenos* son separados del resto de los compuestos por precipitación con normal heptano. Las moléculas de asfaltenos están formadas por anillos aromáticos policíclicos complejos que contiene tanto cadenas lineales como cíclicas (Acevedo et al., 1982). La fracción asfalténica puede ser definida en base a su composición química. El porcentaje de carbono aromático se encuentra cerca del 50 %, la cantidad total de carbono se encuentra en el intervalo de 80-85%, el hidrogeno entre el 6-7 %, y el heteroátomo más común es el azufre, cuyo contenido es del 4 % (Acevedo et al., 1982).

3.2.2. Fracciones solubles en normal heptano

-Resinas

Son compuestos policíclicos de alto peso molecular, con heteroátomos tales como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno, así como compuestos metal-orgánicos conteniendo metales como el vanadio y el níquel (Hunt, 1996).

-Hidrocarburos saturados: lineales, ramificados y cíclicos

La cantidad de hidrocarburos saturados presente va a depender del tipo de materia orgánica precursora del bitumen; sin embargo, los procesos que afectan al bitumen poseen influencia sobre la cantidad de fracción saturada. Así, el incremento de la madurez conlleva un aumento la cantidad de *n*-alcanos, por el contrario, la biodegradación reduce la concentración de los mismos. La presencia de estos compuestos químicos en crudos y bitúmenes permite obtener una información muy valiosa en cuanto al origen de los mismos, ambiente deposicional (condiciones reductoras u oxidantes), aspectos sobre la litología y la edad de las roca madre, madurez térmica y grado de biodegradación (Tissot y Welte, 1984).

-Compuestos aromáticos

Son compuestos que contienen hasta cinco anillos bencénicos policondensados. Este grupo incluye hidrocarburos bencenoides y poliaromáticos, así como compuestos aromáticos que contienen azufre en su estructura (por ejemplo, dibenzotiofenos). Dan información sobre cuestiones tan importantes como la madurez térmica (Radke et al., 1986) o la litología de la roca madre (Hughes, 1984).

3.2.3. Metales traza en crudo o bitumen

Cualquier crudo o bitumen contiene metales traza en las fracciones pesadas que, generalmente, forman complejos organometálicos en la fracción insoluble (Filby, 1975). Pese a que el origen de estos metales asociados todavía no ha sido totalmente establecido, se han propuesto varias posibilidades: elementos constituyentes de los organismos vivos y elementos disponibles en el ambiente de deposición de la roca madre e incorporados a la materia orgánica por intercambio catiónico. La utilidad del estudio de las especies organometálicas (petroporfirinas) en crudos y bitúmenes radica en la determinación de la madurez térmica de crudos y rocas madres mediante el estudio de correlación de crudo-crudo, crudo-roca madre, además de inferir datos sobre la litología y condiciones de sedimentación (Filby, 1975).

3.2.4. Azufre en querógeno, bitumen y crudo

El azufre es el tercer elemento atómico cuantitativamente más importante del petróleo, estando su origen puede estar ligado a la actividad microbiana, procesos diagenéticos y reacciones químicas con evaporitas durante la catagénesis y procesos de degradación (Tissot y Welte, 1984). De la concentración de azufre se puede deducir el ambiente deposicional en caso de crudos no alterados.

3.3. Migración y acumulación

La sumatoria de eventos que transcurren desde la generación de fluidos orgánicos por parte del querógeno, hasta la formación de un yacimiento de crudo o de gas, ha sido englobada bajo el nombre genérico de migración (Figura 8). La migración comprende el proceso de transporte del petróleo, desde la roca madre, hasta su lugar de acumulación (Tissot y Welte, 1984).

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). La literatura reconoce tres tipos de migración:

3.3.1. Migración primaria

Es el movimiento del bitumen hasta su salida de la roca madre. La migración primaria de hidrocarburos es un proceso que se lleva a cabo debido a la generación térmica de fluidos, creándose unas presiones internas que producirán microfracturas cuando estas sean mayores que el gradiente de fractura de la roca madre, lo cual produce un incremento de la permeabilidad. Este mecanismo se concibe como un proceso en tres etapas donde se ven involucrados los procesos de formación de una fase orgánica continua hasta los procesos de expulsión de la misma desde su roca originaria (Ungerer et al., 1988). Estas etapas son:

- Etapa primera, durante la diagénesis, el querógeno permanece aún inmaduro y no genera petróleo. En esta primera etapa la presión de los poros de la roca madre es mayor que la presión en rocas adyacentes, por lo que el agua contenida en la roca madre drenará hacia las rocas permeables adyacentes (Bordenave, 1993).
- Etapa 2, final de la diagénesis e inicio de la catagénesis, comienza la generación del crudo dentro de la roca madre, pero aun el volumen de petróleo generado no es suficiente para vencer la presión capilar y ser expulsado (Durand, 2003).
- Etapa 3, durante la catagénesis avanzada, el volumen de hidrocarburos livianos, resinas y asfaltenos van ocupando cada vez más volumen, lo cual aumenta la presión interior de la roca madre hasta vencer la presión capilar y la fase continua generada es expulsada (Bordenave, 1993).

3.3.2. Migración secundaria

Se define como el movimiento de los componentes del petróleo expulsado de la roca madre, como una monofase continua de fluido, a través de rocas permeables 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 (Schowalter, 1979). 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, creando caminos y sellos (Berg, 1975). La migración secundaria del petróleo finaliza con la formación de una acumulación de crudo, gas o mezcla de ambos, donde siempre habrá una cantidad variable de agua asociada, confinados en una trampa (Tissot y Welte, 1984).

3.3.3. Migración terciaria

La existencia de eventos tectónicos tales como generación de fallas, pueden producir redistribuciones de llenado de crudo y gas, iniciando una fase adicional de migración denominada migración terciaria. Este fenómeno, por consiguiente, consistirá en el movimiento del crudo y/o gas previamente entrampado, a través de rocas permeables, hasta una nueva trampa donde se acumula, o bien hasta la superficie terrestre o el fondo de una masa acuática en el caso de las denominadas emanaciones (Hunt, 1996).

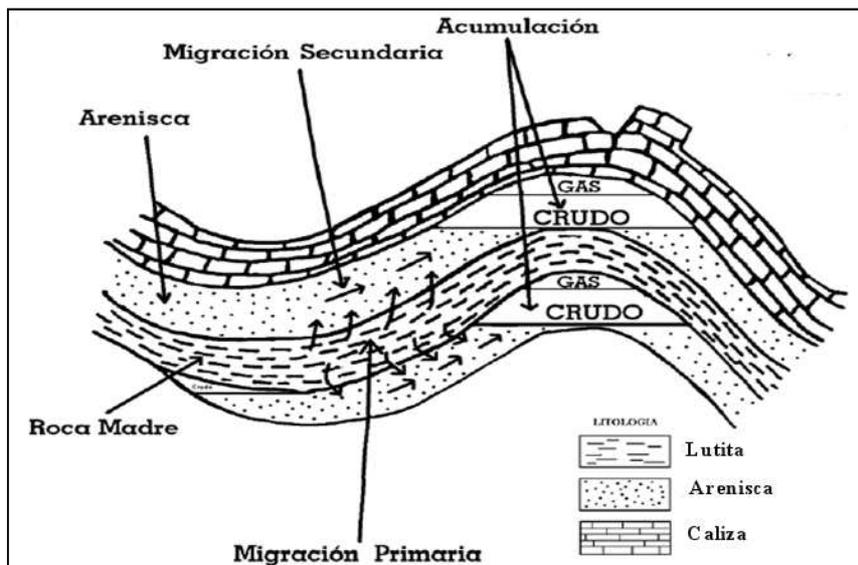


Figura 8 : Procesos de migración y entrapamiento del petróleo (tomado de Tissot y Welte, 1984)

Los requisitos geológicos para la acumulación del petróleo son un cuerpo de roca porosa y permeable (roca yacimiento) y una roca impermeable, denominada sello. 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 sellante, los cuales impiden el movimiento del petróleo en ese punto (Cohem, 1998). La formación de una trampa se debe a movimientos terrestres tectónicos que producen plegamientos, fracturas, en una 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).

La mayoría de las acumulaciones de petróleo se encuentran en rocas clásticas o detríticas, incluyendo areniscas y limolitas, arcosas y grauvacas. Las trampas en rocas clásticas probablemente comprenden más del 60 % de todas las acumulaciones de petróleo, un 30 % se encuentra en yacimientos carbonatados. El resto se encuentra 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 carbonatadas (Tissot y Welte, 1984).

3.4. Procesos secundarios sobre el crudo

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 (Hunt, 1996). En la Figura 9 se pueden apreciar los principales procesos de alteración. La alteración del petróleo acumulado en el yacimiento dificulta los estudios de correlación entre crudos, correlación crudo-roca madre, medio deposicional y tiempo de generación (maduración térmica de la roca madre al momento de generación y expulsión de los hidrocarburos). Entre tales procesos, destacan los descritos a continuación.

3.4.1. Interacción química fluido-roca

Los cambios atribuidos a este proceso son explicados por la diferencia de polaridad de las fracciones constituyentes del bitumen (Zhao-An y Philp, 1987). Las moléculas heteroatómicas polares presentes en resinas y asfaltenos se adhieren a la roca madre y,

por tanto, quedan retenidas durante la expulsión (Bonilla y Engel, 1986; 1988). El resultado de este proceso es un bitumen con una mayor concentración en hidrocarburos saturados y aromáticos respecto a los compuestos polares (Tissot y Welte, 1984).

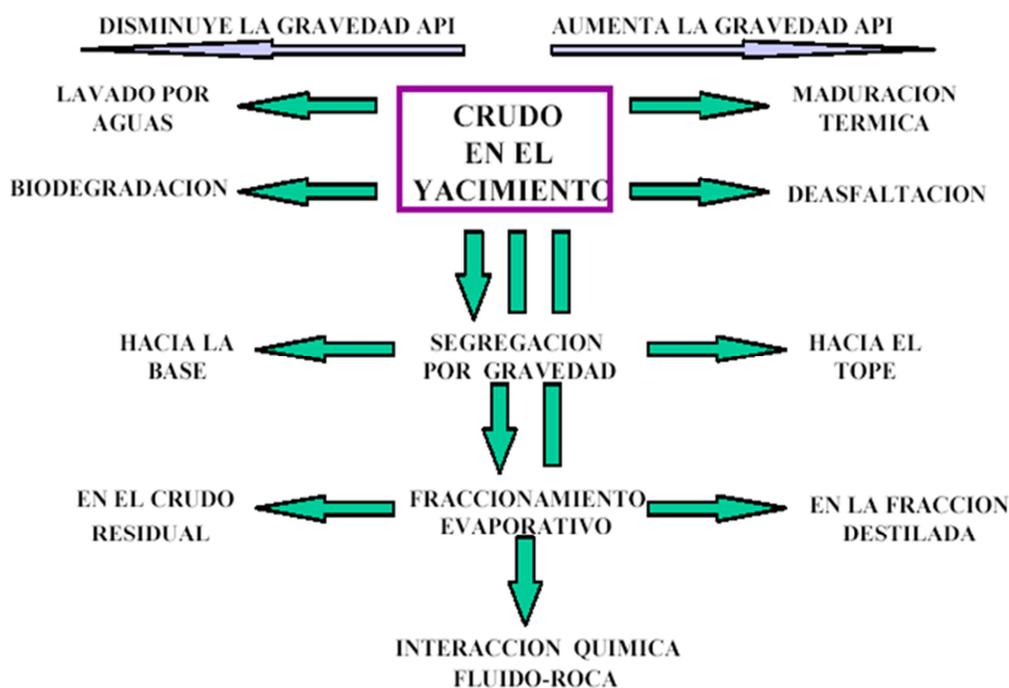


Figura 9: Procesos principales de alteración del petróleo en el almacén

Asimismo, el proceso de migración promueve una serie de cambios en la composición de los fluidos orgánicos móviles. Tales cambios son promovidos por segregación gravitacional (Silverman, 1965), puesto que las moléculas pesadas viajan con mayor lentitud, o por “geocromatografía” (Chakhmakhchev et al., 1983), por retención selectiva de moléculas heteroatómicas con grupos funcionales polares, los cuales interactúan con la superficie de las arcillas minerales.

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*-alcanos (por cromatografía de gases) es desplazado hacia parafinas con menor número de átomos de carbono (Waples, 1981). Además, las relaciones de saturados a aromáticos y alcanos normales a cicloalcanos aumentan (Vanderbroucke et al., 1983).

3.4.2. Alteración térmica

Un incremento progresivo de la profundidad de soterramiento supone un aumento progresivo de la temperatura a la que está el sedimento. Este aumento de temperatura puede producir el desproporcionamiento (craqueo y policondensación) de alcanos normales de cadena larga, componentes poliaromáticos y resinas en moléculas de menor peso molecular (hidrocarburos ligeros). El intervalo de temperatura para que este proceso tenga lugar está entre 160 y 200 °C (Kartsev, 1964).

En los yacimientos, la presencia de “pirobitumen”, el aumento del contenido de hidrocarburos ligeros, así como la progresiva ausencia de hidrocarburos intermedios, son indicadores de la ocurrencia de reacciones de desproporción durante la alteración térmica (Hunt, 1996).

3.4.3. Desasfaltación

Este proceso consiste en la precipitación de asfaltenos en yacimientos de crudos medianos o pesados como consecuencia de la disolución de hidrocarburos livianos y gases, generados ya sea por alteración térmica en el depósito del crudo ó por una carga de estas moléculas de bajo peso molecular que son transportadas durante la migración secundaria y alcanzan el depósito de crudo más pesado (Milner et al., 1977).

Otra causa de la desasfaltación tiene que ver con alteraciones antropogénicas durante la perforación de pozos o procesos de recuperación mejorada 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 desasfaltación antropogénica, o por inyección de gas, puede distinguirse de la desasfaltación ligada a la alteración térmica porque esta última se produce a escala regional, mientras que la primera está muy localizada (Bailey et al., 1974). También mediante el análisis isotópico se puede determinar la procedencia del asfaltano.

Si la relación entre isótopos estables de carbono es igual al del crudo inicial, entonces, la desasfaltación se debió a la inyección de gas; por el contrario, los residuos asfálticos

formados por alteración térmica (pirobitúmenes) presentan relaciones entre isótopos estables de carbono significativamente altas (Tissot y Welte, 1984).

3.4.4. Segregación por gravedad

Es la modificación de la composición del crudo por la acción de la gravedad, observándose como los compuestos pesados se acumulan en la base de la columna de petróleo, mientras los hidrocarburos ligeros se ubican en la parte superior del yacimiento (Lira-Galeana et al., 1994). Se expresa por un cambio progresivo en la gravedad API, con valores altos en el tope y cada vez menores a medida que se alcanza la base del intervalo productor (Creek y Schrader, 1985).

3.4.5. Fraccionamiento evaporativo

Se define como la pérdida selectiva de compuestos ligeros del crudo por difusión, en trampas no selladas completamente. Este fenómeno se caracteriza por una volatilización preferencial de parafinas de bajo peso molecular respecto a compuestos aromáticos y nafténicos de similar peso molecular. Puede ser detectada en yacimientos asociados con fallas o barreras de permeabilidad inefficientes. Su reconocimiento es importante porque este proceso puede permitir la acumulación de condensados en niveles estratigráficos suprayacentes (Thompson, 1987).

3.4.6. Lavado por agua

Es un fenómeno que se produce cuando existe una interacción del agua con el crudo, produciéndose una remoción gradual de los constituyentes de bajo peso molecular del petróleo más solubles en agua, sobre todo aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etc.) y sulfúreos (Evans et al., 1971). Las aguas meteóricas que se infiltran en el yacimiento a través de fracturas, fallas o zonas de alta permeabilidad, disuelven los compuestos polares de bajo peso molecular presentes en el petróleo, cambiando la composición del crudo remanente. Este proceso generalmente, aunque no siempre, opera simultáneamente a la biodegradación (Bailey et al., 1974).

Los principales efectos producidos por esta alteración son un enriquecimiento relativo de las fracciones polares, resinas y asfaltenos, como resultado de la solubilización parcial de las fracciones neutras; así como la disminución de la gravedad API del crudo

(Palmer, 1984). 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. Connan y Cassou (1980) postuló que determinadas bacterias anaeróbicas pueden producir la remoción preferencial de hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular. Por lo tanto, la pérdida de aromáticos puede deberse, en casos especiales, a la biodegradación y no al lavado por agua.

3.4.7. Biodegradación

Se trata de un proceso consistente en el ataque de microorganismos sobre los compuestos orgánicos del petróleo, en aquellos yacimientos donde las condiciones son favorables para el desarrollo de dichos microorganismos, produciendo la remoción selectiva de determinadas sustancias presentes en el petróleo (Winters y Williams, 1969). El principal cambio que se observa en la composición total del crudo biodegradado es un aumento de la concentración de compuestos polares (Price, 1980).

La biodegradación del petróleo puede ocurrir en condiciones óxicas o anóxicas (Zengler et al., 1999). En el primer caso, la biodegradación es simultánea al lavado por aguas, y se produce en yacimientos poco profundos, estando controlada por la penetración de aguas meteóricas de baja salinidad que portan microorganismos y nutrientes al yacimiento (Connan, 1984). La consecuencia de la biodegradación es la existencia de yacimientos de crudos pesados (Peters et al., 2005). Asimismo, la biodegradación puede ser provocada también por bacterias anaeróbicas que obtienen energía a través de la reducción de ion sulfato, en aguas en las cuales este ión esté presente, a otras formas del azufre (Holba et al., 1996). Este azufre generado puede reaccionar con el crudo remanente originando crudos biodegradados con altas concentraciones de azufre. No obstante, en el caso que la disponibilidad en el medio del ion sulfato sea pobre, la biodegradación anaerobia también puede ser efectuada por bacterias metanogénicas (Bennett et al., 1993). Todos estos procesos requieren una serie de nutrientes esenciales (nitrógeno, fósforo o potasio) que pueden ser suministrados por la disolución o alteración de minerales presentes en la columna sedimentaria (Larter et al., 2006).

La biodegradación requiere de una serie de condiciones que soporten la vida microbiana: la temperatura generalmente debe ser menor a 80 °C, la salinidad del agua

de formación menor a 150 ppm o el hecho de que el yacimiento debe carecer de anhídrido sulfhídrico para que se desarrolle cualquier actividad aeróbica o esté presente en menos de un 5 % para organismos sulfato-reductores (Peters y Moldowan, 1993).

Las bacterias aeróbicas viven en la fase acuosa porque en ella se encuentra el oxígeno molecular necesario para su supervivencia, provocando la biodegradación en la interfase agua-petróleo. Asimismo, la presencia de iones sulfato en las aguas de formación de yacimientos resulta esencial para el desarrollo de bacterias sulfato reductoras que, a su vez, causan la oxidación biológica de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos del petróleo (Connan, 1984).

Finalmente, en la Tabla 2 se expone la escala de biodegradación de distintos compuestos del petróleo en base al orden secuencial de desaparición de los mismos con dicho procesos. Así, el avance del proceso de biodegradación se establece en una escala del 1 al 10 (escala PM) que marcan la resistencia diferencial de los compuestos al ataque de los microorganismos (Peters et al., 2005).

Tabla 2: Escala de biodegradación para crudos (Peters et al., 2005)

Nivel	Cambios composicionales a escala molecular
1 (muy leve)	C ₁ a C ₁₅ <i>n</i> -parafinas ligeramente degradadas; alcanos ramificados
2 (leve)	Sobre el 90% de C ₁ a C ₃₅ <i>n</i> -parafinas afectadas
3 (moderada)	Alcanos removidos; naftalenos y bifenilos afectados
4 (moderada)	Isoprenoides y fenantrenos afectados; naftalenos removidos
5 (media)	Isoprenoides y bifenilos removidos
6 (severa)	25-norhopanos si hopanos afectados; de no ser así, sólo esteranos
7 (severa)	Esteranos removidos y hopanos afectados si 25-norhopanos presentes
8 (severa)	Hopanos afectados; fenantrenos removidos
9 (muy severa)	Diasteranos, triciclopiprenanos y triterpanos no hopanoides
10 (extrema)	Diesteranos y terpanos tricíclico. removidos; esteroides aromáticos

3.5. Biomarcadores

Los “biomarcadores”, marcadores biológicos o fósiles moleculares son aquellos compuestos muy estables químicamente durante la sedimentación y soterramiento de materia orgánica, o lo que es lo mismo, durante las etapas de generación, expulsión y migración del petróleo, lo cual permite que sean vinculados a algún compuesto

precursor en los restos de seres vivos, del cual derivan, dada la similitud estructural existente entre el precursor biológico y el biomarcador (Peters et al., 2005). Los biomarcadores, por tanto, constituyen una pequeña fracción dentro de las moléculas de la materia orgánica cuyo esqueleto de carbono resiste los procesos de diagénesis y catagénesis.

Para algunas clases de fósiles moleculares se ha establecido una relación directa precursor-biomarcador, 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 (Philp, 1985)

El estudio de los biomarcadores comenzó en 1934 cuando Alfred Treibs identificó y aisló porfirinas de crudos y sugirió que estos compuestos procedían 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 compuestos se configuran como una herramienta muy importante en correlaciones geoquímicas y pueden ser usados como trazadores para interpretar las características de la roca madre de petróleo cuando sólo se dispone del crudo. Consiguientemente, los biomarcadores son útiles para proveer información sobre el tipo de materia orgánica en la roca madre, de las condiciones ambientales durante su deposición y su soterramiento, la madurez térmica de la roca o el crudo, el grado de biodegradación, litología de la roca madre y edad de la misma, así como sobre la migración de petróleo y posibles áreas de exploración (Hunt, 1996).

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. 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 (Peters y Moldowan, 1993). Otro 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 madres (Escobar, 1987).

El estudio de la distribución de biomarcadores dentro de la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos del bitumen, puede ser considerado como una herramienta importante en el análisis integrado de una cuenca sedimentaria. Sin embargo, estas distribuciones pueden estar afectadas por la madurez térmica, que alteran el registro de las condiciones deposicionales en la materia orgánica, por ello es recomendado realizar un análisis previo de madurez térmica (por ejemplo, pirólisis Rock-Eval) con la finalidad de estudiar el alcance y la aplicabilidad de los diferentes biomarcadores.

Los biomarcadores presentes en las muestras geológicas incluyen los hidrocarburos saturados: *n*-alcanos, isoprenoides, triterpanos y esteranos; así como diferentes hidrocarburos aromáticos. Siendo el hidrocarburo isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno, compuesto presente en todos los seres vivos, el monómero a partir del cual se origina una amplia variedad de biomarcadores (Mackenzie, 1984).

A continuación serán tratados en detalle los biomarcadores de especial interés para la presente investigación.

3.5.1. Isoprenoides

Los isoprenoides son moléculas de hidrocarburos saturados con estructura ramificada y están formados por combinaciones de unidades de isopreno (Powell y Mckirdy, 1973). Se han descubierto tres tipos de arreglos fundamentales:

- Cabeza-cola: son los más abundantes, también denominados como regulares, incluyen norpristano, pristano, fitano y otros de la serie homóloga superior a C₄₀.
- Cola-cola: incluye escualano o licopano, teniendo todos precursores insaturados de ocurrencia natural.
- Cabeza-cabeza: han sido encontrados en crudos producto de la degradación del querógeno y estructuras celulares de determinadas bacterias.

Los isoprenoides regulares están presentes en altas concentraciones en los crudos y carbones. Dentro de estos isoprenoides cabe destacar, además del llamado norpristano

(2,6,10-trimetilpentadecano), el pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano). Estos biomarcadores derivan de la diagénesis de la cadena fitol de la clorofila (Didyk et al., 1978), aunque existen reportadas otras fuentes alternativas para la génesis del fitano y el pristano (Goossen et al., 1984; Frimmel et al., 2004).

En particular, los isoprenoides pristano y fitano han sido utilizados en numerosos estudios de correlación de crudos y extractos de roca madre, ya que la relación entre ambos ha sido empleada como indicador del ambiente deposicional (Philp, 1985). En ambientes reductores (tipo marino), el fitol es hidrogenado para producir dihidrofitol y luego es sometido a un proceso de reducción a partir del cual se obtiene el fitano. Por el contrario, en ambientes más oxidantes (pantanos), el fitol es oxidado a ácido pristénico, que a su vez sufre una descarboxilación oxidativa para producir el isoprenoide pristano. Por tanto, la importancia de estos de biomarcadores está en que a partir de la ratio pristano a fitano se pueden identificar las condiciones redox en el ambiente de sedimentación. De tal forma que un valor de la ratio inferior a la unidad sugiere condiciones anóxicas; valores entre uno y tres indican condiciones subóxicas-disóxicas y, si alcanza valores cercanos se tienen condiciones óxicas. Además, diversos autores (Ten Haven et al., 1987) plantean el uso de dicha proporción para determinar ambientes de deposición hipersalinos. El dato fijado para la ratio pristano a fitano en este caso es menor a 0,6. Sin embargo, para muestras con valores de dicha ratio 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).

Pese a que la relación pristano a fitano está ampliamente aceptada con los usos anteriormente descritos, presentan ciertas limitaciones reportadas por Peters et al. (2005) que hay que tener en cuenta. Estas limitaciones son, por ejemplo, el hecho de que la concentración de estos biomarcadores se puede ver afectada por diferentes procesos durante la diagénesis y la catagénesis, o que en la determinación analítica por cromatografía de gases puede ocurrir la coelución del pristano y otro isoprenoide.

La relación anteriormente descrita en combinación con las ratios Pr/n-C₁₇ y Ph/n-C₁₈ han sido usadas en numerosos estudios para obtener información del ambiente deposicional y como parámetros de correlación en estudios de crudos y rocas madres

(Alexander, 1981). Variaciones de estas relaciones han sido empleadas para obtener información acerca de la madurez relativa de las muestras (Mackenzie et al., 1982). Las relaciones $Pr/n-C_{17}$ y $Ph/n-C_{18}$ disminuyen con una mayor madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de n -parafinas a partir del querógeno. Estas relaciones, asimismo, aumentan con el progresivo incremento en la biodegradación a bajos niveles, debido a la pérdida de n -alcanos.

Hunt (1996) elaboró un gráfico (ver Figura 10) de $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$, el cual permite clasificar crudos y extractos de rocas por su origen, incluyendo el carácter óxido-reductor de su paleoambiente deposicional.

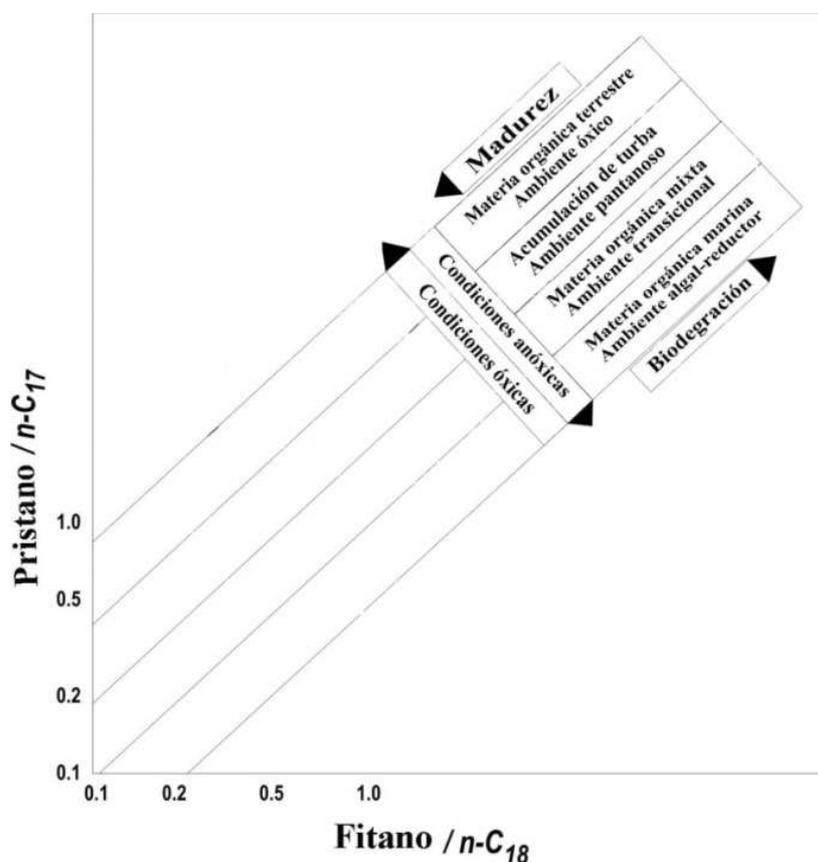


Figura 10: Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano (tomado de Hunt, 1996)

3.5.2. Alcanos lineales

Los n -alcanos son hidrocarburos saturados dispuestos en cadenas lineales. 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. También se ha postulado que los ácidos grasos normales pueden ser precursores de muchos alcanos normales de peso molecular intermedio y alto (Philp, 1985).

La distribución de *n*-parafinas ha sido generalmente utilizada como un indicador del ambiente deposicional de la roca madre (Leythaeuser y Welte, 1969). Estudios de correlación han permitido establecer que una distribución de alcanos con un marcado predominio de parafinas lineales en la región del cromatograma de C₂₅ a C₃₅, que exhibe un máximo frecuente en C₂₇ y C₂₉, corresponde a la materia orgánica de tipo continental derivada de plantas superiores. Por otra parte, un predominio de *n*-parafinas en el intervalo C₁₂-C₂₀, con un máximo en C₁₅ y C₁₇, ha sido vinculado a la materia orgánica marina, con presencia de fitoplancton y algas marrones, entre otros (Philp, 1985).

La Tabla 3 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 3: Distribución de *n*-parafinas en diversos organismos

Organismo	Paleambiente	Máximos	IPC	Carbonos
Bacteria fotosintética	Marino (pelágico)	C ₁₇ , C ₂₆	Bajo	14-29
Bacteria no fotosintética	Marino (béntico)	C ₁₇ , C ₂₀	Bajo	15-28
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
Zooplancton	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 alcanos lineales se ve modificada; además, el tamaño de los *n*-alcanos dominantes 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 (Philp, 1985).

Un parámetro importante derivado de la distribución de *n*-parafinas y que permite reconocer el nivel de madurez térmica de la roca madre en que se originó el crudo es el denominado “índice preferencial de carbonos” (Tissot y Welte, 1984). Este parámetro (IPC) está basado en el hecho de que se espera un marcado predominio de *n*-alcanos con número impar de átomos de carbono sobre las parafinas lineales con un número par de átomos de carbono, o viceversa, 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, en todos los casos, los petróleos maduros estarán caracterizados por resultados de IPC cercanos a uno. Existen varias formas matemáticas de calcular éste índice, destacando la fórmula de Bray y Evans a partir de los alcanos lineales C₂₄ a C₃₃ o la expresión más simple de Philippi que involucra sólo *n*-parafinas en el intervalo C₂₈-C₃₀ (Tissot y Welte, 1984).

Además de la materia orgánica precursora y madurez, la biodegradación puede también influenciar la distribución de *n*-alcanos en combustibles fósiles. Las etapas iniciales de la biodegradación están caracterizadas por la remoción de *n*-alcanos de bajo peso molecular, seguidas por los alcanos lineales en el intervalo C₁₆ a C₂₅ y, finalmente, los superiores a C₂₅. La remoción de los *n*-alcanos en esta forma reduce su utilidad como herramienta de correlación (Nakasone, 1999).

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

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

3.5.3. Terpanos

Este tipo de biomarcadores son importantes a la hora de establecer el tipo de materia orgánica, grado de madurez, biodegradación, etc. Se clasifican en función de las unidades isoprenicas en monoterpenoides (1), sesquiterpenoides (3), diterpenoides (4), seterpenoides (5) y triterpenoides (6). La mayoría de los terpanos encontrados en el petróleo proceden de lípidos de membranas celulares, incluyen diversas series

homologas que serán descritas en lo sucesivo. La distribución de las diversas series de terpanos es mostrada en el fragmentograma correspondiente el ión 191, y puede usarse para fines de correlación, debido a que los terpanos están presentes en casi todos los crudos y las rocas madres depositadas en condiciones similares presentan una distribución de terpanos muy parecidas (Peters et al., 2005).

- Triciclopiprenanos o terpanos tricíclicos, cuyos compuestos precursores son los constituyentes de las membranas de procariontas y algas (Ourisson et al., 1982). La serie de los triciclopiprenanos aparece fundamentalmente en el intervalo C₁₉ a C₃₀. Se ha propuesto un precursor C₃₀ para estas series que podría ser el triciclohexaprenol, formado a su vez anaeróticamente a partir de un compuesto conocido como hexaprenol (Philp, 1985). Los triciclopiprenanos presentan una resistencia muy alta a los procesos secundarios tales como la biodegradación (Peters et al., 1990). Esta resistencia los hace unos magníficos indicadores de madurez y muy útiles en la determinación de crudos marinos biodegradados dada la procedencia marina de estos (Aquino Neto et al., 1983).

- Triterpanos tetracíclicos, originados a partir de la alteración biológica o térmica del anillo terminal de triterpanos pentacíclicos hopanoides (Philp, 1985). Varios terpanos tetracíclicos en el intervalo C₂₄-C₂₇ están asociados a ambientes con aporte de materia orgánica terrestre en ambientes oxidantes (Philp y Gilbert, 1986; Clark y Philp, 1989).

- Triterpanos pentacíclicos, son los biomarcadores más extendidos en la biosfera, ya que proceden de compuestos que forman organismos procariontas, bacterias, cianobacterias, líquenes y plantas superiores. Estos compuestos de alta complejidad molecular han sido usados como indicadores de origen, madurez, migración y biodegradación. Tradicionalmente han sido divididos en dos grupos: hopanoides y aquellos otros que no tienen una estructura tipo hopano (Hunt, 1996).

Los triterpanos hopanoides son marcadores biológicos encontrados en los combustibles fósiles, y sus precursores están ampliamente distribuidos en bacterias y cianobacterias (algas verde-azules). También han sido encontrados en árboles tropicales, líquenes y helechos. Dos precursores comúnmente aceptados para los hopanoides son el diplopteno y el C₂₅ tetrahidroxihopano (Philp, 1985).

Los compuestos hopanoides precursores que existen en los organismos vivos tienen la configuración biológica 17β (H) 21β (H), menos estable que la estereoquímica 17α (H) 21β (H) propia de los hopanos normales. La diagénesis del material orgánico que contienen dichos precursores conduce a altas concentraciones de hopanos 17β (H) 21β (H) en el caso de las muestras menos maduras. Sin embargo, la distribución de hopanos cambia con el incremento en la madurez, siendo predominante la configuración geológica 17α (H) 21β (H), termodinámicamente más estable, en la mayoría de crudos y rocas madre maduras (Peters et al., 2005). Al mismo tiempo, ocurre la formación de otra serie análoga a la de los hopanos normales, la cual presenta la configuración 17β (H) 21α (H) y es conocida por la denominación de moretanos; los cuales son usados como indicadores de madurez en ambientes no hipersalinos (Hunt, 1996).

Además, y a medida que el nivel de madurez aumenta, los epímeros 22S y 22R de los homohopanos o hopanos normales extendidos van aproximándose a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 3:2 (Philp, 1985). Por ello, las proporciones de 22R y 22S pueden ser determinadas para todos los homohopanos C_{31} a C_{35} o para alguno específico. Esta relación se ve incrementada desde 0 hasta 0,6 durante la maduración por la mayor estabilidad térmica del isómero 22S en comparación con el 22R. El valor de equilibrio de la isomerización 22S/22R se alcanza en una etapa temprana de generación de petróleo, por tal motivo este parámetro no puede ser usado en muestras muy maduras (Farrimond et al., 1998). Por tanto, los cambios en la distribución de hopanos con la madurez han sido usados para indicar si una roca madre es lo suficientemente madura para generar petróleo.

Para que una roca madre sea o haya sido efectiva, la distribución de hopanos necesita ser similar a aquella que presenta un crudo, es decir, si los extractos de roca contienen grandes cantidades de 17β (H) 21β (H) hopano y un predominio del epímero 22R, es improbable que la roca haya alcanzado suficiente madurez para haber generado petróleo (Seifert y Moldowan, 1978).

La distribución de homohopanos se usa también como marcador del paleoambiente deposicional. En condiciones reductoras, se preserva el precursor C_{35} bacteriopantrol, mientras que en ambientes oxidantes se reduce disminuyendo la longitud de su estructura (Hunt, 1996). La distribución relativa de los homohopanos normales en

petróleos es usada como indicador del potencial redox durante e inmediatamente después de la deposición de los sedimentos de la roca madre. El índice de homohopanos es la relación $C_{35}/(C_{31} + C_{35})$ y, usualmente, se expresa en porcentaje. Petróleos y bitúmenes de madurez similar que muestran alta concentración de homohopanos C_{35} , comparada 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 (Peters et al., 2005).

Otros biomarcadores importantes dentro de esta familia son el trisnorhopano (Tm), que se forma por la pérdida de tres carbonos en las posiciones 22, 29 y 30 del hopano normal, y el $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano (Ts) más estable térmicamente que el anterior. La Ts/Tm es utilizada como indicador de madurez siempre y cuando se correlación en crudos de una roca madre común y del mismo tipo de facies orgánicas. No obstante, dicha ratio presenta anomalías en rocas carbonáticas y ambientes hipersalinos (Peters et al., 2005).

Entre los triterpanos que no tienen una estructura tipo hopano destacan el oleanano y el gammacerano. El oleanano se asocia a materia orgánica terrestre (angiospermas) del Cretácico Tardío o posterior (Hunt, 1996). Presenta dos isómeros (β y α), aunque el $18\alpha(H)$ -olenano es el más significativo, dada su mayor estabilidad (Alberdi y López, 1996). El gammacerano, a su vez, es típico de ambientes hipersalinos por estratificación de la columna de agua, y se cree que es derivado del tetrahimanol (Hunt, 1996).

La biodegradación también afecta a los hopanos, pudiendo conducir a la formación de hopanos desmetilados o 25-norhopanos si el grupo metil es removido del anillo A o B del sistema hopano (Seifert y Moldowan, 1978). El ión de m/z 177, en vez del m/z 191, puede ser usado para monitorear la presencia de 25-norhopanos (Peters et al., 2005).

3.5.4. Esteranos

Los esteranos son compuestos derivados de esteroides que, a su vez, están ampliamente distribuidos en la biosfera; destacando los esteroides C_{27} o colesterol, principal esteroide presente en las algas rojas; el homólogo C_{28} o ergosterol, abundante en algas verdes de agua dulce; así como el esteroide C_{29} o fucosterol, dominante en plantas superiores

(Mackenzie et al., 1982). Sin embargo, Cassani et al. (1988a) mencionan que en algunos crudos marinos el predominio del homólogo C₂₉ 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 usarse como un indicativo más específico de los organismos precursores (Peters et al., 2005).

Por otro lado, los esteroides existentes en los organismos vivos generalmente contienen un enlace doble y se presentan como epímeros 20R con la configuración biológica 14 α (H) 17 α (H), característica de los esteranos regulares. Con el avance de la diagénesis el doble enlace es hidrogenado, originándose un nuevo carbono anomérico y la consiguiente mezcla de dos isómeros 5 α (H) y 5 β (H). Asimismo, la configuración 14 β (H) 17 β (H), propia de la serie de los isosteranos, adquiere mayor importancia con la madurez (Philp, 1985). En ambas series existe un predominio de la estereoquímica 5 α (H) debido a su mayor estabilidad térmica, de manera que los epímeros 5 β (H) están presentes en menores cantidades y generalmente están enmascarados (Hunt, 1996).

Los esteranos regulares presentan dos isómeros: 20R, isómero biológico estable durante la diagénesis, y 20S; observándose el incremento de la relación 20S/(20S+20R) desde 0 hasta 0,5 con el aumento de la madurez por la mayor estabilidad térmica del isómero 20S en comparación con el 20R. Si bien esteroides precursores sólo presentan la configuración biológica, conforme aumenta la madurez los epímeros 20S y 20R de los esteranos regulares van aproximándose a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 1:1 (Philp, 1985). Para ello se utiliza los esteranos regulares C₂₉ debido a su fácil identificación en el fragmentograma correspondiente el ión 217. Las proporciones de 20R y 20S pueden ser afectadas por factores diferentes a la madurez, como la facies orgánica y la biodegradación, esta última reflejada en valores de la relación 20S/(20S+20R) por encima de 0,55 debido a la remoción selectiva del epímero 20R (Seifert y Moldowan, 1986).

Asimismo, la isomerización con la madurez en las posiciones 14 y 17 en los esteranos C₂₉, 20S y 20R, se traduce en un incremento progresivo de la ratio de isosteranos a esteranos regulares ($\beta\beta/\alpha\alpha$) hasta alrededor de 0,7, debido a la mayor estabilidad térmica de la configuración 5 α (H) 14 β (H) 17 β (H) en comparación con la de los

isómeros biológicos $5\alpha(H)$ $14\alpha(H)$ $17\alpha(H)$. Esta última relación es independiente del tipo de materia orgánica y alcanza su valor de equilibrio más tarde que la relación $20S/(20S+20R)$, siendo por tanto más efectiva a niveles más altos de madurez (Farrimond et al., 1998).

La proporción relativa en la que se presentan los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} en un crudo o bitumen permite inferir el tipo de materia orgánica precursora (ver Figura 11). Así, si una alta proporción relativa de los esteranos C_{29} en comparación con las correspondientes sus homólogos C_{28} y C_{27} puede ser asociada a materia orgánica terrígena o algas marrones. Si C_{27} predomina sobre los otros dos predomina la materia orgánica marina. Si el C_{28} esterano es el mayoritario estamos ante una materia orgánica precursora lacustre (Hunt, 1996).

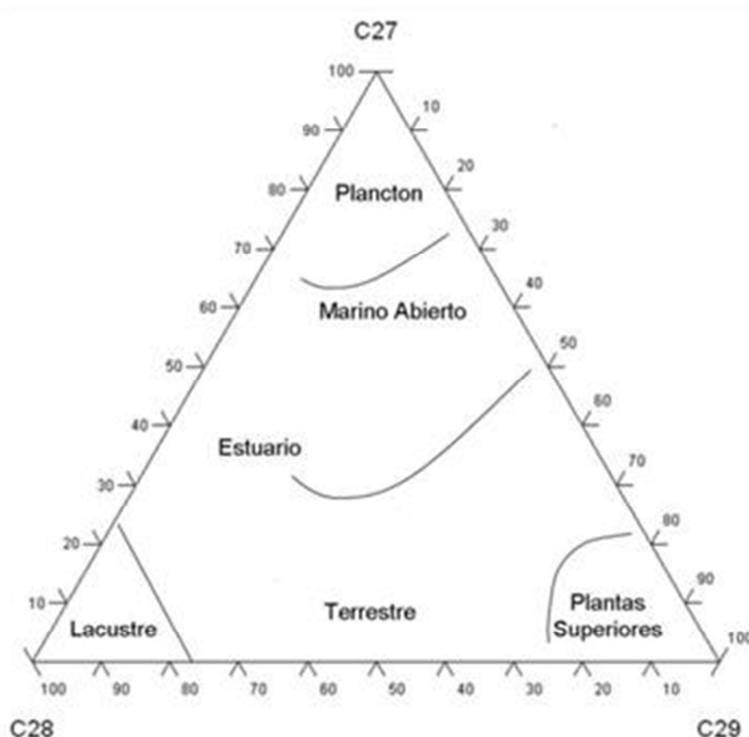


Figura 11: Diagrama ternario de esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29}

3.5.5. Biomarcadores aromáticos

Los biomarcadores aromáticos son ampliamente utilizados para determinar la litología de la roca madre y el tipo de materia orgánica precursora, así como indicadores de madurez térmica de crudos y bitúmenes extraídos de rocas madres. La abundancia de

estos compuestos en el petróleo se debe a transformaciones complejas de productos precursores naturales nafténicos y olefínicos (Peters et al., 2005).

Los biomarcadores aromáticos más estudiados pertenecen a las series de los fenantrenos (Radke et al., 1982), esteroides aromáticos (Peters et al., 2005), dibenzotiofenos (Hughes, 1984) y bifenilos (Trolino et al., 1999). 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.

- Esteroides aromáticos, los cuales se dividen en dos grupos, monoaromáticos y triaromáticos. Mientras los primeros pueden derivarse de los esteroides durante la diagénesis temprana (Moldowan y Fago, 1986) y son observados en el fragmentograma m/z 253 en la fracción aromática; los segundos (m/z 231) aparecen por procesos de aromatización y pérdida de los radicales de los esteroides monoaromáticos durante el proceso de maduración térmica (Mackenzie et al., 1982). Unos y otros son utilizados como parámetros de la madurez térmica, siendo especialmente útil la ratio de triaromáticos $C_{20}/(C_{20}+C_{28}20R)$, o ratio TA, a valores de madurez próximos al pico de la ventana de petróleo (Peters et al., 2005)

- Fenantrenos (m/z 178+192), compuestos originados a partir de esteroides y triterpenoides presentes en el material biológico de partida, o bien derivados del propio fenantreno, que son usados fundamentalmente como indicadores de madurez térmica de la materia orgánica en carbones, crudos y bitúmenes de rocas madres de hidrocarburos (Radke et al., 1986). No obstante, aunque con importantes limitaciones por ser muy sensibles a la madurez térmica, la abundancia de 9-metilfenantreno se ha relacionado con crudos y bitúmenes de origen marino, mientras un origen terrígeno supondría la abundancia de 1-metilfenantreno (Budzinski et al., 1995). Estos biomarcadores se relacionan en el “índice de metilfenantrenos” (MPI1), parámetro que se basa 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). Al aumentar la madurez, ocurre un incremento de los metilfenantrenos isómeros 2 y 3 frente a los isómeros 1 y 9, dada la configuración energética menos estable con la madurez térmica de estos últimos.

El índice de metilfenantreno (MPI1) exhibe buena correlación lineal con la reflectancia de la vitrinita en crudos y bitúmenes derivados de querógenos tipo III a cualquier temperatura, pero no sucede igual para otros tipos de querógenos (Cassani et al., 1988b). Siendo la ratio de la suma de los metilfenantrenos 2 y 3 a la suma del fenantreno y los otros dos metilfenantrenos igual a dos tercios del índice de metilfenantreno (MPI1).

Asimismo, Radke y Welte (1983) postularon dos ecuaciones para calcular valores de la reflectancia de la vitrinita (R_c) a partir de datos de MPI1:

$$R_c = 0,6 MPI1 + 0,4 \quad (0,65 < R_c < 1,35) \quad \text{y} \quad R_c = -0,6 MPI1 + 2,3 \quad (1,35 < R_c < 2,00)$$

La idea es que el valor de MPI1 determinado sobre una muestra de crudo o bitumen permita conocer la reflectancia de vitrinita para la correspondiente roca madre. El índice MPI1 puede ser 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 querógenos tipo I y algunos del tipo II (Tissot y Welte, 1984).

Un parámetro similar al MPI1, y muy útil en el presente trabajo de investigación, es la “ratio de metilfenantrenos” (MPR) o cociente entre los metilfenantrenos 2 y 1; existiendo una ecuación para calcular valores de la reflectancia de la vitrinita (R_c) a partir de datos de MPR (Radke et al., 1982).

$$R_c = 0,93 + \log MPR \quad (0,8 < R_c < 1,2)$$

- Dibenzotiofenos (m/z 184+198), compuestos aromáticos formados por dos anillos bencénicos unidos a un heterociclo con átomo de azufre. La abundancia de los metildibenzotiofenos varía con la madurez, siendo el isómero 1 menos térmicamente estable (Santamaria et al., 1998). Asimismo, la distribución de los dibenzotiofenos metilados puede ser empleada como un indicador de la litología de la roca madre; de tal manera que para una roca siliciclástica, la distribución sería del tipo “escalera” (4-metil > 2,3-metil > 1-metil; mientras que una distribución del tipo “valle” (4-metil > 2,3-metil < 1-metil) sería para una roca rica en carbonatos (Hughes, 1984). No obstante, cualquier litología puede presentar una distribución sería del tipo “escalera” debido a procesos de

biodegradación (Galarraga et al., 2010) y/o valores de la madurez térmica superiores a 0,8 % (Radke, 1988).

Por último, la relación de dibenzotiofeno a fenantreno (DBT/P) resulta ser es excelente indicador de la litología de la roca madre, teniendo en cuenta que valores mayores a la unidad indican roca carbonatada, mientras los valores menores a uno, lutitas. Es más, si se representa gráficamente dicha relación en función de la ratio pristano/fitano se tiene una herramienta muy efectiva a fin de indicar la litología y ambiente deposicional de una roca madre; permitiendo clasificar las muestras en cinco grupos: marino carbonático (1A), marino carbonático mezclado con lacustrino rico en sulfato (1B), lacustrino pobre en sulfato (2), lutítico marino o lacustrino (3) y lutítico carbonáceo fluvio-deltaico o carbón (4). Tal clasificación (ver Figura 12) 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 deposición y la diagénesis de los sedimentos (Hughes et al., 1995).

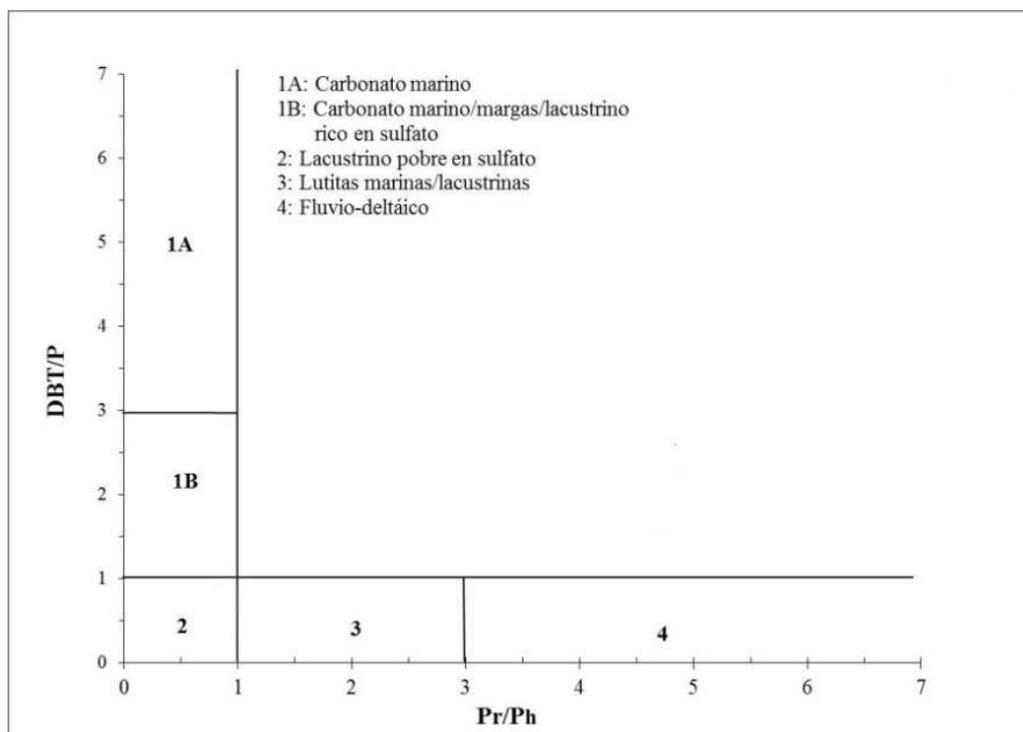


Figura 12 : Gráfico dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano

3.6. Isótopos estables del carbono

El análisis isotópico es una herramienta muy eficaz para el estudio de correlaciones. Particularmente, la isotopía del carbono se fundamenta en el estudio de fracciones de crudos y compuestos específicos tales como los biomarcadores (Whiticar, 1996).

El carbono en el planeta Tierra se concentra fundamentalmente en la atmósfera, siendo fijado por los organismos mediante reacciones biológicas; siendo el 98,894 % ^{12}C y el 1,106 % del carbono en la naturaleza es ^{13}C . Ambos isótopos estables reaccionan químicamente del mismo modo pero, debido a que los átomos tienen diferentes pesos atómicos y son de distintos tamaños, lo hacen con velocidades diferentes. Los compuestos de carbono de origen biológico están enriquecidos relativamente en el isótopo más liviano (^{12}C), mientras que el isótopo pesado (^{13}C) es retenido en las formas principales del carbono inorgánico, tales como carbonatos, bicarbonatos y dióxido de carbono (Galimov, 2006).

En las plantas terrestres el fraccionamiento isotópico del carbono está vinculado los procesos de transporte, fijación y difusión en el aire del anhídrido carbónico. Estos procesos han permitido que la composición isotópica del ^{13}C no haya variado significativamente en el tiempo geológico (Alberdi y Toro, 1993). Por el contrario, la materia orgánica marina ha experimentado cambios importantes a lo largo del tiempo geológico. Estas variaciones han sido causadas fundamentalmente por los cambios climáticos globales que ha sufrido la Tierra desde su origen.

En base a lo anteriormente expuesto, los isótopos de carbono proveen información importante sobre el origen y procesos sufridos durante la maduración de la materia orgánica soterrada, de manera que sus moléculas constituyentes sufren cambios físico-químicos que originan el fraccionamiento isotópico del carbono. Estos procesos favorecen el isótopo más pesado (^{13}C) con el aumento de la madurez (Peters et al., 2005). Los cambios isotópicos asociados a la madurez son más evidentes en hidrocarburos ligeros que en querógenos y crudos (Whiticar, 1996).

Para la determinación de la materia orgánica precursora mediante los isótopos de carbono se usa un parámetro estadístico denominado “variable canónica” (VC). Con esta variable se puede establecer una diferencia entre crudos procedentes de materia

orgánica marina o terrestre. Según Sofer (1984), la relación isotópica para crudos terrestres y marinos se determina mediante las siguientes formulas:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,12 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 5,45 \text{ (para crudos terrestres)}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,10 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 3,75 \text{ (para crudos marinos)}$$

Formalizándose por la fórmula de VC como:

$$\text{VC} = - 2,53 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 2,22 \delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} - 11,65$$

Un valor de VC menor o igual a 0,47 es propio de crudos marinos, mientras que para valores superiores o iguales a 0,47 se trata de un crudo terrestre.

La caracterización isotópica de crudos y las correlaciones entre crudos y crudo-roca madre han sido reportadas por diversos autores (Schoell, 1988, entre otros) mediante estudios gráficos y estadísticos usando el fraccionamiento isotópico de las muestras. En este sentido, se observó que las fracciones SARA muestran un enriquecimiento progresivo de ^{13}C en las fracciones más polares, por lo que propuso como técnica de correlación las curvas isotópicas. Esta técnica demuestra que crudos con curvas isotópicas similares están relacionados genéticamente (Stahl, 1978).

El efecto de la biodegradación en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ varía el grado de extensión la misma (Galimov, 2006) y tiende hacia valores menos negativos (Peters et al., 2005). Asimismo, la variación de $\delta^{13}\text{C}$ con este proceso secundario al comparar los valores de la fracción de saturados y aromáticos puede ser mínima (Mansuy et al., 1997) o de hasta el 4 ‰ (Kodina y Galimov, 1984; Galimov y Frik, 1985). También se ha reportado (Tocque et al., 2005) que, en el rango de estabilidad del petróleo crudo, la maduración térmica cambia poco la huella isotópica del mismo. A bajos niveles de madurez los crudos se vuelven isotópicamente más ligeros, pero posteriormente se enriquecen en $\delta^{13}\text{C}$ (Lorant et al., 1998) pero la variación suele ser inferior al 1 ‰ (Galimov, 2006).

No obstante, se han propuesto una serie de reglas a seguir para fundamentar con cierta fiabilidad la correlación del crudo total, bitumen y querógeno (Peters et al., 2005). Esto

es debido a que las curvas isotópicas se pueden ver afectadas por la madurez, procesos de migración o por contaminantes en el yacimiento (Whiticar, 1996). Estas reglas son:

- Pueden estar relacionados genéticamente crudos de madurez similar si sus $\delta^{13}\text{C}$ difieren en menos de un 1 ‰.
- Para una madurez distinta se admite una diferencia entre $\delta^{13}\text{C}$ en crudos de 2-3 ‰.
- Crudos cuya diferencia en $\delta^{13}\text{C}$ es mayor a 2-3 ‰ proceden generalmente de rocas madres distintas.
- El bitumen está generalmente empobrecido alrededor de 0,5-1,5 ‰ en ^{13}C comparado con el querógeno.
- El crudo comparado con el bitumen en roca madre también está empobrecido en ^{13}C en una cantidad inferior al 1,5 ‰.

3.7. Nociones sobre Pirólisis Rock-Eval

La pirólisis Rock-Eval es una de las más poderosas herramientas analíticas utilizadas para caracterizar y evaluar rocas madres de petróleo (Espitalié et al., 1977). Esta técnica se basa en los principios de la cromatografía de gases donde la muestra previamente pulverizada es sometida a un calentamiento progresivo hasta una temperatura de 650 °C en un atmosfera inerte (nitrógeno o helio), siguiendo un programa específico (Behar et al., 2001). Entre los parámetros medidos mediante esta técnica, destacan:

S1: cuantifica el crudo previamente generado aún presente en los poros de la roca madre. S1 se expresa como miligramos de hidrocarburos (HC) que pueden ser destilados por cada gramo de la roca seca. Durante el calentamiento progresivo, los hidrocarburos presentes en la roca madre en estado libre u ocluido (bitumen) son volatilizados a temperaturas próximas a 300 °C. La cantidad total de estos hidrocarburos (S1) se mide mediante un detector FID. El valor mínimo de S1 para una buena roca madre es de 1,0 mg HC/g roca seca. Resultados anormalmente altos son consecuencia de bitumen migrado o de contaminación por fluidos de perforación (Peters, 1986).

S2: mide la cantidad de hidrocarburos generados como consecuencia del craqueo térmico (pirólisis) del querógeno cuando la temperatura de la muestra es incrementada progresivamente hasta 550 °C. La unidad de medida de S2 es también mg HC/g roca seca. S2 proporciona una estimación de la cantidad de crudo que la roca madre podría generar si se dieran las condiciones de profundidad y madurez adecuadas en la naturaleza. Un valor mínimo de S2 para buenas rocas madres ha sido establecido en 5,0 mg HC/g roca seca (Espitalié et al., 1985a).

S3: determina el oxígeno presente en el querógeno (mg de CO y CO₂ por cada gramo de roca seca), el cual se libera en forma de óxidos de carbono durante la pirólisis hasta una temperatura de 500 °C. S3 se representa como dos señales que se miden con un detector de infrarrojos. Las medidas de S3 está limitada a un intervalo de temperatura conveniente a fin de incluir sólo los óxidos de carbono generado por el querógeno, excluyendo otras fuentes de CO y CO₂ como la descomposición de carbonatos minerales durante la fase de oxidación a más de 650 °C (Espitalié et al., 1985a).

Tmax (temperatura máxima de pirolisis): definida como la temperatura a la cual se produce la máxima generación de hidrocarburos como consecuencia de la pirólisis Rock-Eval. Este parámetro se mide en el máximo del pico S2. Su principal utilidad es la evaluación del nivel de maduración térmica del querógeno en la roca. Aunque no se ve afectada por efectos de migración del petróleo, se trata de una medida que depende de la velocidad de calentamiento utilizada en el ensayo. El inicio de la ventana de petróleo se corresponde con valores de Tmax en el rango 435-445 °C (según el tipo de querógeno), mientras el fin de la misma coincide aproximadamente con un Tmax de 470 °C. La precisión del parámetro Tmax está en el orden de 1 a 3 °C, dependiendo del instrumento y programa de calentamiento, entre otros factores (Peters, 1986).

COT (carbono orgánico total): obtenido sumando el carbono proveniente de la pirólisis y el carbono residual oxidado a CO y CO₂ hasta 650 °C. El carbono por pirolisis, a su vez, se computa sumando los hidrocarburos S1 y S2 más CO y CO₂ generados por pirolisis hasta 500 y 400 °C, respectivamente. Este método ha demostrado no ser muy preciso para rocas madres maduras (reflectancia de la vitrinita superior a 1,0 %), ya que presenta el inconveniente de que, en estos casos, la combustión del carbono orgánico en la roca no es completa (Espitalié et al., 1986).

Asimismo, se han reportado varios indicadores determinados a partir de los mencionados parámetros medidos mediante pirolisis Rock-Eval. Destacando:

IH o índice de hidrogeno (S_2/COT): cuantía de la concentración de hidrogeno elemental en el querógeno, siendo equiparable a la relación atómica H/C (Espitalié et al., 1977). Si se conoce el tipo de querógeno, esta variable permite estimar el nivel de madurez térmica de la roca madre. Adicionalmente, el valor de IH permite predecir el tipo predominante de hidrocarburos generados: predominantemente gaseosos (IH entre 0 y 200 mg HC/g COT); mezcla de gas y crudo ($200 < IH < 300$), y mayoritariamente crudo ($IH > 300$).

IO o índice de Oxígeno (S_3/COT): cuantía de la concentración de oxígeno elemental en el querógeno. Igual que en el caso del índice de hidrogeno, S_3 se relaciona linealmente con la ratio atómica O/C (Espitalié et al., 1977). Los valores altos de IO (>50 mg CO_2/g COT) son característicos de materia orgánica inmadura. Además, la gráfica de IH vs. IO es equivalente al diagrama de van Krevelen, posibilitando establecer los tipos de querógeno y el nivel de madurez térmica sin los inconvenientes propios de la separación y purificación del querógeno, así como su posterior análisis elemental.

IP o índice de Producción [$S_1/(S_1+S_2)$]: cociente entre los hidrocarburos ya producidos respecto al crudo que potencialmente puede ser generado (Espitalié et al., 1985b). Valores bajos ($< 0,1$) se corresponden con materia orgánica inmadura o sobremadura. El inicio y fin de la ventana de petróleo ha sido establecido entre 0,1 y 0,4 (Tissot y Welte, 1984). Valores más altos indican el máximo de la ventana del petróleo o una posible contaminación por petróleo migrado o por aditivos del lodo de perforación. Tanto el índice de producción como la temperatura máxima de pirólisis (T_{max}) deben ser analizados respecto a la profundidad del intervalo considerado, con el propósito de identificar valores anómalos producidos por efectos de microacumulaciones locales de bitumen en las rocas madres (Tissot y Welte, 1984).

3.8. Correlaciones geoquímicas

Las correlaciones muestran las relaciones genéticas entre crudo-crudo y crudo-roca madre en base a parámetros geológicos, geofísicos y geoquímicos. Las correlaciones

geoquímicas se usan en exploración petrolera con el fin de identificar sistemas petroleros, definir almacenes potenciales que aumenten la producción y para reconocer indicios de contaminación medioambiental por hidrocarburos y su remediación (Peters et al., 2005).

Uno de los límites que tienen las correlaciones geoquímicas es distinguir los efectos de la roca madre (aporte de materia orgánica y ambiente de sedimentación) de aquellos producidos por la madurez. Debido a este problema, los datos geoquímicos de mayor fiabilidad se extraen de los biomarcadores, ya que son resistentes a los procesos secundarios y proporcionan información específica sobre la fuente, ambiente deposicional y madurez de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984). Tal información se obtiene por registro de cromatografía de gases de la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos. Además de los biomarcadores o marcadores biológicos, se puede obtener información útil a través de parámetros isotópicos o relaciones entre hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

- *Correlaciones crudo-crudo*: se basan en el establecimiento de relaciones existentes entre muestras de diferentes crudos y se realiza por comparación de una serie de características composicionales que han sido previamente determinadas en la materia orgánica precursora. Este tipo de correlaciones son las más simples ya que comparan el mismo tipo de material orgánico y requiere parámetros que distingan crudos de diferentes fuentes y que sean resistentes a procesos secundarios. Los biomarcadores son la herramienta principal usada para este tipo de correlaciones; la distribución de los mismos genera una huella o patrón característico y propio en cada crudo, lo cual facilita la comparación entre muestras (Peters y Moldowan, 1993).

- *Correlaciones crudo-roca madre*: están basadas en el concepto de que ciertos parámetros del crudo son heredados de la correspondiente roca madre. Esta relación proporciona información útil sobre el origen y el posible patrón de migración (Peters et al., 2005). Además de las ratios de determinados metales y las proporciones de petroporfirinas u otros componentes del petróleo, los compuestos de las familias de los esteranos y triterpanos son muy interesantes para establecer correlaciones de este tipo, ya que sus distribuciones y relaciones no presentan grandes diferencias entre el bitumen extraído y los crudos provenientes de estas rocas (Hunt, 1996).

3.9. Compartimentación del petróleo en reservorios

Los reservorios o almacenes de petróleo pueden ser estructuras geológicas de complejas en las que los fluidos atrapados pueden distribuirse en diferentes compartimentos o sub-compartimentos inconexos entre sí.

Las propiedades físicas empleadas para el estudio de la compartimentación de reservorios, como por ejemplo la presión de yacimiento, no siempre solucionan estas cuestiones y es entonces cuando la geoquímica orgánica petrolera adquiere una importancia evidente (Hunt, 1996). Así, desde la década de 1990, se vienen aplicando los conocimientos geoquímicos para determinar la existencia o no de discontinuidades y compartimentos en reservorios de petróleo (e.g., Hwang et al., 1994). Por tanto, la geoquímica orgánica ha demostrado ser una disciplina de gran utilidad en actividades y tareas de evaluación, caracterización y manejo de yacimientos de hidrocarburos, específicamente ha tomado un papel importante en estudios de continuidad de yacimientos o compartimentación.

Petróleos de un mismo campo y origen almacenados en estructuras discontinuas, o en compartimentos distintos, pueden presentar pequeñas diferencias en sus particulares composiciones estructurales y funcionales, conocidas también como “huellas digitales”.

Como consecuencia, las heterogeneidades en las “huellas digitales” de los crudos son habitualmente utilizadas en la determinación de posibles compartimentos y discontinuidades en almacenes de petróleo. En tal sentido, la técnica de la “huella digital” (“fingerprinting”) para determinar la discontinuidad o compartimentación de yacimientos petroleros se basa en el estudio de las señales obtenidas por análisis cromatográfico de gases en crudo total (“whole-oil”), dentro del rango C₅-C₁₂.

El procedimiento consiste en identificar secuencialmente todos los picos desde *n*-C₅ hasta *n*-C₁₂. Entonces, visual o estadísticamente, se seleccionan y designan, numérica o alfabéticamente, aquellos pares de picos que permitan ver diferencias entre las muestras de crudos, y luego se calculan las relaciones o ratios entre las alturas o áreas correspondientes a dichos pares de picos. Los picos utilizados para la comparación deben estar presentes en todas las muestras bajo estudio (Kaufman et al., 1990).

Una “huella digital” es visualizada mediante el respectivo “diagrama estrella”, que no es más que una representación gráfica de algunas de las ratios mencionadas en el párrafo anterior. Así, aquellas relaciones que resulten ser más concluyentes en la discriminación de las muestras de crudo objeto de estudio serán las que se van a utilizar. Por último, se construye cada “diagrama estrella” mediante la representación de cada relación de picos sobre un eje diferente en un gráfico polar. Los datos son graficados desde el centro de un círculo concéntrico hacia afuera. Los puntos son finalmente conectados entre sí para crear la “estrella” característica de cada crudo (Kaufman et al., 1990).

Si bien la construcción de “diagramas estrella” a partir de relaciones correspondientes a pares de picos presentes en cromatogramas de gases en crudo total es el método convencionalmente utilizado para determinar compartimentos y discontinuidades en reservorios de petróleo; existen casos en los que la aplicación de la técnica de la “huella digital” no ha resultado exitosa a tal efecto (Permanyer et al., 2007). Como alternativa, se ha venido haciendo uso durante los últimos años de la espectroscopía infrarroja el estudio de la compartimentación de reservorios (e.g., Permanyer et al., 2005).

La espectrometría infrarroja se fundamenta en la interacción de la materia con la radiación infrarroja ($12800-10\text{ cm}^{-1}$). Esta interacción provoca cambios en el estado vibracional de las moléculas que conforman la materia y, por tanto, como cualquier cambio en los estados energéticos moleculares se encuentra cuantizado, se producirá sólo en determinadas frecuencias. De ahí que cada molécula tiene un conjunto de frecuencias (espectro) propias que pueden ser usadas como su “huella digital” (Permanyer et al., 2002). En base a ello, se han establecido una serie de ratios entre las áreas de algunas de las señales en el infrarrojo medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) y que son muy características en los espectrogramas de crudos de petróleo; de tal manera que diversas representaciones gráficas de unas ratios frente a otras permitan discriminar aquellos crudos bajo estudio procedentes de compartimentos inconexos entre sí (Permanyer et al. 2005).

De acuerdo con la literatura preexistente (e.g., Kister et al., 1993), en el presente estudio se van a usar los siguientes bandas, enumeradas junto con sus respectivos números de onda (expresados en cm^{-1}) y modos de vibración entre paréntesis: A₁ (1700: tensión por enlaces C=O), A₂ (1600: tensión por enlaces C=C), A₃ (1460: flexión asimétrica por

enlaces C–H), A_4 (1376: flexión simétrica por enlaces C–H), A_6 (1030: tensión por enlaces C=O), A_8 (864: deformación fuera de plano por enlaces C–H), A_9 (814: ídem), A_{10} (743: ídem), A_{11} (724: torsión por enlaces C–H) y, finalmente, A_{12} (entre 2850 y 2953, tensiones por enlaces C–H); así como las siguientes relaciones entre las áreas de dichas señales (Guliano et al., 1988):

- índice FTIR de aromaticidad: $A_2/(A_9+A_{10}+A_{11}+A_{12}+A_6+A_8+A_1+A_2+A_3+A_4)$

- índice FTIR de cadenas largas: $A_{11}/(A_3+A_4)$

- ratio FTIR de sustitución 1: $A_8/(A_8+A_9+A_{10})$

- ratio FTIR de sustitución 2: $A_9/(A_8+A_9+A_{10})$

- índice FTIR de alifaticidad: $(A_3+A_4)/(A_9+A_{10}+A_{11}+A_{12}+A_6+A_8+A_1+A_2+A_3+A_4)$

- índice FTIR de ramificación: $A_3/(A_3+A_4)$

MATERIALES Y MÉTODOS

La caracterización geoquímica de los materiales orgánicos analizados en este trabajo de investigación, crudos y núcleos de roca, se realiza a través de una serie de análisis químicos, los cuales serán brevemente descritos en esta sección.

4.1. Preparación de las muestras

Todas las muestras de crudos fueron recogidas en frascos de vidrio y conservadas a menos de 7 °C hasta su análisis. Dichas muestras fueron limpiadas por adición de benceno (relación muestra/solvente 1:1) y se centrifugaron hasta separación completa de agua y sedimentos.

Las muestras de rocas fueron lavadas varias veces con agua destilada y un cepillo de cerdas plásticas, garantizando la remoción de cualquier residuo orgánico o patina superficial; luego fueron lavadas con cloroformo, secadas al aire y almacenadas. A posteriori, se tomaron aproximadamente 50 g de material por muestra y se pulverizaron en equipo Shatterbox, siendo más tarde pasados por un tamiz de malla 150 (0,1 mm) para homogenizar granulométricamente el material pulverizado. Seguidamente, el material pulverizado fue desecado usando la técnica de liofilización al vacío. La técnica consistió en congelar el material pulverizado durante 24 horas y después introducirlo en una cámara de vacío durante 1 hora a fin de separar el agua por sublimación.

4.2. Análisis de muestras de rocas

4.2.1. Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total

Se procedió a tomar una alícuota de cada roca pulverizada (400 mg) y se trató con una disolución de ácido clorhídrico 2 N durante 3 horas a 60 °C. Luego, el residuo se lavó con agua destilada y se secó al aire. Finalmente, sobre dicho residuo, se realizó la determinación de carbono orgánico total en un analizador de carbono Leco EC-12.

4.2.2. Determinación de la reflectancia de la vitrinita

Las medidas de la reflectancia de la vitrinita en las rocas objeto de estudio según norma ASTM D-2798 (equivalente a la ISO 7404-5), previa molienda de las mismas hasta un tamaño de partícula inferior de 3 mm y montaje en lámina delgada utilizando resina epoxi, se efectuó mediante un microscopio de luz polarizada Axio Imager 2.

4.2.3. Pirólisis Rock-Eval

Aproximadamente 100 mg de cada muestra de roca pulverizada fueron pesados en un crisol de aleación incoloy, siendo luego introducidos en un equipo Rock-Eval 6, marca Vinci Technology. En este equipo fueron sometidos a un periodo inicial de pirólisis a 300 °C durante 3 a 4 minutos, seguida a continuación por una pirólisis programada a razón de 25 °C/min hasta alcanzar 650 °C. La temperatura inicial del horno fue de unos 100 °C. Todo este proceso se realizó en una atmósfera de helio. Para la calibración se utilizó una lutita de edad Toarcience inferior y procedente de la Cuenca de París.

4.3. Análisis de crudos

4.3.1. Separación SARA

Cada muestra de crudo fue separada en sus fracciones constituyentes (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) según una secuencia que se inicia con el fraccionamiento de los crudos en asfaltenos y maltenos, con separación ulterior de estos últimos en sus distintas fracciones. A partir de estas cuatro fracciones obtenidas se calcularon los porcentajes de cada una de ellas (composición SARA). Para cada muestra analizada, primeramente los asfaltenos fueron separados de los maltenos (saturados, aromáticos y resinas) por precipitación, mediante la adición de *n*-heptano a los viales con crudo, en una relación cercana a 40:1 v/v *n*-heptano/crudo. Seguidamente, la mezcla resultante fue sometida a agitación por ultrasonido, durante una hora, para después dejarla en reposo durante doce horas.

Una vez finalizado el periodo de reposo, dicha mezcla fue filtrada, y el sólido de color negro obtenido (asfaltenos) fue lavado con *n*-heptano hasta obtener una disolución incolora, garantizándose la separación total de restos de la fracción malténica. Posteriormente, los asfaltenos fueron secados en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas y luego fueron cuantificados. Asimismo, la solución coloreada inicial y los sucesivos lavados de la fracción asfáltica fueron rotaevaporados a sequedad a fin de obtener y cuantificar la fracción de maltenos. Se observó una diferencia entre el peso inicial de muestra y la suma de los pesos de asfaltenos y maltenos; dicha diferencia representa una serie de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que son rotaevaporados junto con el disolvente *n*-heptano en el proceso de separación de este disolvente de los maltenos.

Asimismo, los maltenos fueron separados en sus tres fracciones mediante la técnica de cromatografía líquida de adsorción en columna. Con este fin, se empacaron columnas de 30 cm de longitud con alúmina activada suspendida en *n*-hexano. La fracción de hidrocarburos saturados fue eluída utilizando *n*-hexano como fase móvil. Luego, una vez se terminaron de extraer los hidrocarburos saturados monitoreando el frente de fluorescencia correspondiente a la fracción aromática mediante el uso de una lámpara de UV de intensidad media, y añadiendo como fase móvil tolueno, se separó la fracción de aromáticos, continuando la adición de tolueno como eluyente hasta que la coloración naranja-amarilla característica de los aromáticos hubo desaparecido totalmente de la alúmina activada. Por último, la fracción de resinas fue eluída con una mezcla de tolueno y metanol (70:30 v/v). Para garantizar la pureza de las fracciones de saturados y aromáticos, previamente separadas, se procedió a realizar una “recromatografía” o doble cromatografía, utilizando para esto columnas de aproximadamente 10 cm de longitud y empacadas en alúmina suspendida en *n*-hexano. Para finalizar, cada fracción (previa eliminación mediante rotaevaporación del eluyente correspondiente y secado final bajo corriente de nitrógeno) fue cuantificada.

4.3.2. Análisis de biomarcadores

El análisis de biomarcadores se realizó sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En este sentido, se utilizó un espectrómetro de masas de alta resolución Thermo Electron MD 800 acoplado a un cromatógrafo de gases Thermo Electron 8060, equipado a su vez con una columna no polar J&W DB-5 (60 m × 0,25 mm × 0,1 mm). El helio fue el gas portador. La temperatura inicial del horno fue de 80 °C, ascendiendo con una tasa de 4 °C/min hasta 290 °C, manteniéndose luego durante 20 minutos. La temperatura del inyector fue de 275 °C. Los resultados se procesaron con el software Masslab.

En cuanto a los fragmentogramas empleados en el presente trabajo, para la fracción de hidrocarburos saturados se monitorearon los iones m/z 99 (*n*-alcanos e isoprenoides), 191 (tríciclopiliprenanos y hopanos), 217 (esteranos regulares), y 412 (oleanano); mientras que para la fracción de aromáticos se monitorearon los iones m/z 154

(bifenilo), 178 (fenantreno), 184 (dibenzotiofeno), 192 (fenantrenos metilados), 198 (metildibenzotiofenos) y 231 (esteroides triaromáticos). Todas las relaciones discutidas en los apartados subsiguientes se encuentran derivadas a partir de la integración de las áreas de los picos generados en los fragmentogramas respectivos.

4.3.3. Análisis de la fracción de ligeros

La fracción ligera de los crudos, es decir, la distribución de los hidrocarburos en el rango de las gasolinas (C₄-C₁₂) se analiza con la técnica de cromatografía de gases en crudo total (“Whole-oil” GC), que consiste en analizar directamente (sin separación SARA previa) cada crudo mediante dicha técnica. Para el análisis, se utilizó un cromatógrafo de gases Delta Chrom Series 9980 equipado con una columna capilar J&W PONA (50 m × 0,2 mm × 0,5 μm), un detector de ionización a la llama (FID) y un programador lineal de temperatura. Como gas de arrastre se usó helio 99,95% puro. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura del inyector, 280 °C; temperatura del detector FID, 300 °C; temperatura inicial de la columna, 50 °C durante 2 minutos; velocidad del calentamiento, 4 °C/min; temperatura final, 290 °C durante 10 minutos; voltaje de ionización, 70 eV; temperatura de la fuente de ionización, 200 °C, y corriente del filamento, 200 microamperios. Los resultados se procesaron con el software Chemstation Agilent Technologies 1990-2000.

4.3.4. Determinación de azufre total y metales

Los análisis de azufre total y metales para todas las muestras de crudos se realizaron mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), utilizando un espectrofotómetro ICP-OES modelo Varian ICP 720-ES de configuración axial. La técnica de ICP-OES fue utilizada para la determinación de la concentración de cuatro elementos geoquímicos mayoritarios (Fe y Mg) y varios vestigiales (S, Mn, Cr, Ni, Sr, Co, Cu, Mo, Zn y V) en la corteza terrestre.

Para ello, previamente, cada muestra de crudo fue sometida a un ataque ácido total asistido con energía de microondas. Para tal ataque se tomaron aproximadamente 0,2 g de cada muestra y se colocaron en viales de 100 mL. Posteriormente, se añadieron a estos viales 6 mL de HNO₃ al 70%, 2 mL de HCl al 37 % y 2 mL de HF al 48%. Luego, los viales fueron introducidos en el horno de microondas y se procedió a realizar

el calentamiento, el cual se llevó a cabo en tres etapas continuas: una primera consistente en un incremento desde la temperatura ambiente hasta 160 °C en 9 minutos con una potencia máxima de 1000 vatios; una segunda que supuso un aumento de temperatura desde 160 a 210 °C en 4 minutos con la misma potencia máxima que en la etapa anterior; y una última a una temperatura constante, aproximadamente 210 °C, durante 25 minutos con una potencia máxima de 700 vatios. Al finalizar el calentamiento, los viales se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y, seguidamente, fueron abiertos a fin de añadir a cada una de las muestras 10 mL de H₃BO₃ (disolución al 5 % p/v) y 1 mL de H₂O₂ al 30 %. Luego, las muestras fueron trasvasadas cuantitativamente a frascos previamente pesados. Por último, se realizó una dilución con un factor de 1000X utilizando agua nanopura.

En el Anexo 1 se presentan las concentraciones de los elementos analizados, así como las unidades de concentración, límite de determinación y precisión del método analítico utilizado. De igual manera se incluyen las características de los distintos materiales estándar de referencia utilizados para calibrar el método analítico.

4.3.5. Análisis isotópicos del carbono

Tanto para el crudo total como para todas las fracciones SARA, exceptuando los asfaltenos, se ha determinado el valor isotópico del ¹³C usando un analizador elemental Thermo Finigan Series 1112 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Delta C. Los patrones usados fueron grafito (USGS 24), sacarosa (IEA-CH6), polietileno (IAEACH7) y óleo (NBS-22).

4.3.6. Espectroscopía infrarroja

Una gota de cada muestra de crudo se disuelve en CH₂Cl₂ hasta una concentración de 25 g/L, y luego la disolución se coloca entre las placas de KBr del portamuestras. Este último se inserta en espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Agilent, modelo Cary 630, a fin de analizar el infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹). La determinación del área de cada una de las bandas referidas en las páginas 82-83 y los valores de las ratios relacionadas con las mismas, así como la normalización de dichas relaciones, han sido realizados mediante un programa en *FORTRAN 77*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han analizado cuarenta y ocho (48) muestras de petróleo de la unidad B-4 de los campos Lagotrecó (31), Tomoporo (8), Franquera (6) y La Ceiba (3), procedentes de los pozos señalados en la Figura 13, con la finalidad de determinar en cada caso el tipo de materia orgánica precursora y la litología de la(s) roca(s) madre(s), las condiciones fisicoquímicas del paleoambiente deposicional, las posibles familias de crudos existentes y su relación con la compartimentación de reservorios, la madurez térmica y los procesos de alteración secundaria (biodegradación).

Se le realizaron a todos estos crudos los análisis SARA, °API, azufre total (% S) y otros elementos (Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Sr, Co, Cu, Mo, Zn y V), isótopos estables del carbono en crudo total y en las fracciones malténicas, GC en crudo total y GC-MS en las fracciones de hidrocarburos saturados y compuestos aromáticos. Además, se ha dispuesto para contraste de una muestra adicional de crudo del pozo W-20 recolectada con anterioridad (Bracho, 2010). Adicionalmente, y con el fin de obtener una modelización térmica 1D y evaluar las condiciones actuales de la principal roca madre (Fm. La Luna) para el área bajo estudio, se realizó una pirólisis Rock-Eval de muestras de rocas de las unidades que constituyen la columna estratigráfica local, seleccionando los pozos más profundos, es decir, aquellos que perforaron parcial o totalmente la citada roca madre. Sólo se dispone de dos pozos (LC-1 y W-53) en las proximidades del área de estudio que cumplen con este requisito, disponiendo de nueve (9) muestras de canal procedentes de cada uno de ellos.

Así mismo, los pozos bajo estudio en el Campo Lagotrecó producen conjuntamente de B-1 y B-4, excepto W-63, W-61, W-01 y W-99; por contra, en el Campo Tomoporo, sólo TM-4, TM-5 y TM-8 producen de B-1 y B-4 al mismo tiempo. Los 3 pozos de La Ceiba, en cambio, explotan conjuntamente B-4 y B-6; mientras los 6 pozos de Franquera producen conjuntamente de B-1, B-4 y B-6. Teniendo en cuenta lo anterior, se presentan y discuten a continuación los resultados obtenidos a partir del estudio geoquímico de 18 muestras de rocas y 48 crudos del Miembro B-4 (Formación Misoa), procedentes de 50 pozos distribuidos a lo largo del Área Ceuta Sureste.

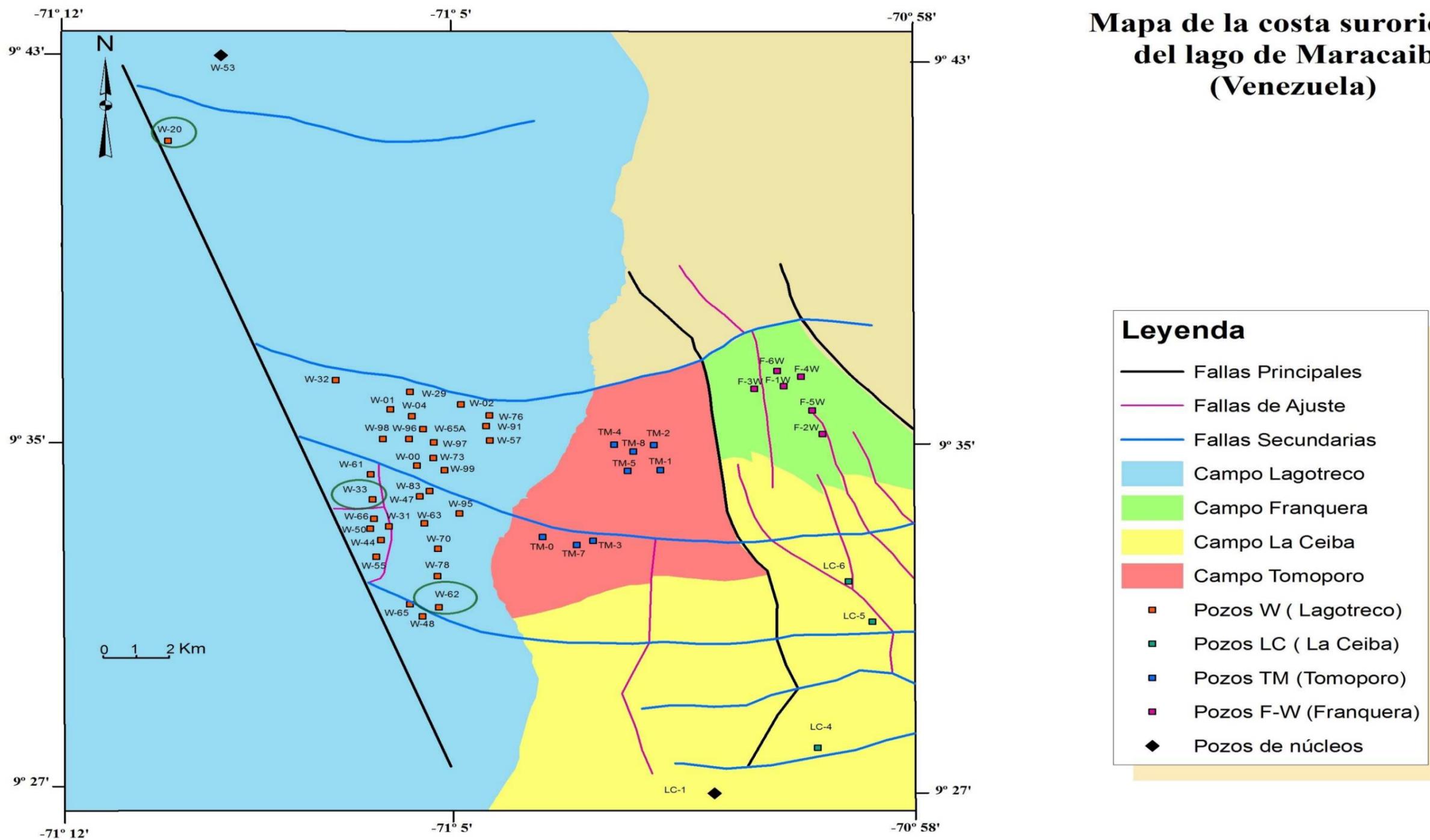


Figura 13: Localización de los 51 pozos de estudio

5.1. Características generales de los crudos

5.1.1. Composición SARA, gravedad específica y azufre total

Los resultados de la separación de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), y de la determinación de la gravedad API para los crudos estudiados se presentan en el Anexo 2. Los valores porcentuales de saturados para la mayoría de los crudos oscilan entre 30 y 40 %; sin embargo, se aprecian tres “casos raros”: los crudos W-20, W-62 y W-33 presentan unos porcentajes de saturados de 77, 24 y 47 %, respectivamente. Asimismo, los valores porcentuales de la fracción de aromáticos para los crudos de los campos Lagotreco y Tomoporo, a excepción del crudo W-33 (27 %), se encuentran en el intervalo 30-35 %; mientras que los crudos de Franquera y La Ceiba presentan mayores valores porcentuales de aromáticos, entre 37 y 42 %.

Respecto al crudo W-20, se observan unos porcentajes de aromáticos (~ 18 %) y polares (~ 5 %) muy inferiores en comparación con los restantes crudos bajo estudio. A su vez, los valores porcentuales de resinas más asfaltenos varían desde el 27 al 37 % para los restantes crudos estudiados, exceptuando los crudos W-62 (con un valor superior al 40 %) y W-33 (~ 25 %).

Por otra parte, los intervalos de valores para la gravedad específica varían desde crudos medios a pesados (ver Anexo 2). En concreto, los crudos de Franquera y La Ceiba promediaron 19 y 23 °API, respectivamente, con desviaciones estándar relativas (RSD) inferiores a 0,1. La mayoría de los crudos de los campos Lagotreco y Tomoporo de tierra presentan gravedades específicas próximas a 30 °API, aunque de nuevo se observan los tres “casos raros” previamente referidos: los crudos W-20 (43 °API), W-62 (21 °API) y W-33 (35 °API). En general, la gravedad específica en estos crudos está directamente relacionada con el contenido de las fracciones más pesadas, resinas y asfaltenos (Tocco y Alberdi, 2002), así como inversamente con la relación de saturados a aromáticos (Barakat et al., 1997).

En cuanto a los contenidos de azufre total (% S), todos los crudos analizados dieron valores en el rango 1,20-2,00 %. La concentración relativamente alta de S en los crudos bajo estudio puede relacionarse con la litología de la roca madre, posiblemente rocas calcáreas de la Formación La Luna; los bitúmenes generados a partir de materia

orgánica asociada a lodos carbonáticos depositados bajo condiciones anóxicas en ambientes marinos, donde el elemento hierro no es abundante, dan lugar a crudos con altos contenidos de compuestos orgánicos sulfúreos (Hunt, 1996). Por contra, es importante destacar que otros mecanismos como la biodegradación (lavado por aguas) aumentan (disminuyen) la proporción de azufre orgánico en los crudos (Connan, 1984; Lafargue y Barker, 1988). Considerando la composición SARA y el porcentaje de azufre total, estos crudos pueden clasificarse como aromático intermedios (Tissot y Welte, 1984).

Los porcentajes de saturados, aromáticos y polares (resinas más asfaltenos) pueden ser representados en un diagrama ternario (Figura 14). La mayoría de los crudos se agrupan en la zona central del triángulo, de manera que todos ellos parecen estar genéticamente relacionados. De acuerdo con Tissot y Welte (1984), los crudos de los pozos estudiados entran en su gran mayoría en la clasificación de crudos normales. También debe señalarse que este diagrama ternario podría apuntar al hecho de que los crudos bajo estudio son derivados de una facies marina de la Formación La Luna, aunque con una cierta influencia continental (Erlich et al., 1999; Murillo, 2008).

Basándose principalmente en las características generales ($^{\circ}$ API, contenido en azufre y composición SARA) se determinaron varios posibles grupos de crudos. Un primer agrupamiento caracterizado por la gran mayoría de los crudos provenientes de los campos Lagotrecó y Tomoporo, con gravedades específicas próximas a 30° API y el porcentaje de aromáticos inferior a 35 %. Un segundo grupo identificado con los tres crudos del campo La Ceiba, con un valor promedio de 23° API, más del 34 % de hidrocarburos saturados y un porcentaje de compuestos aromáticos superior al 37 %.

Una tercera familia de seis crudos procedentes del campo Franquera, con una gravedad específica media menor de 20° API y un porcentaje de saturados inferior al 34 %, pero una cantidad de aromáticos en el intervalo 37-41 %. Además, se observa con total claridad tres “casos raros”: los crudos W-20, con más de 40° API y un 77 % de hidrocarburos saturados; W-62, caracterizado por contener más del 40 % de aromáticos y menos del 25 % de saturados; y W-33, con 35° API y casi un 50 % de hidrocarburos saturados.

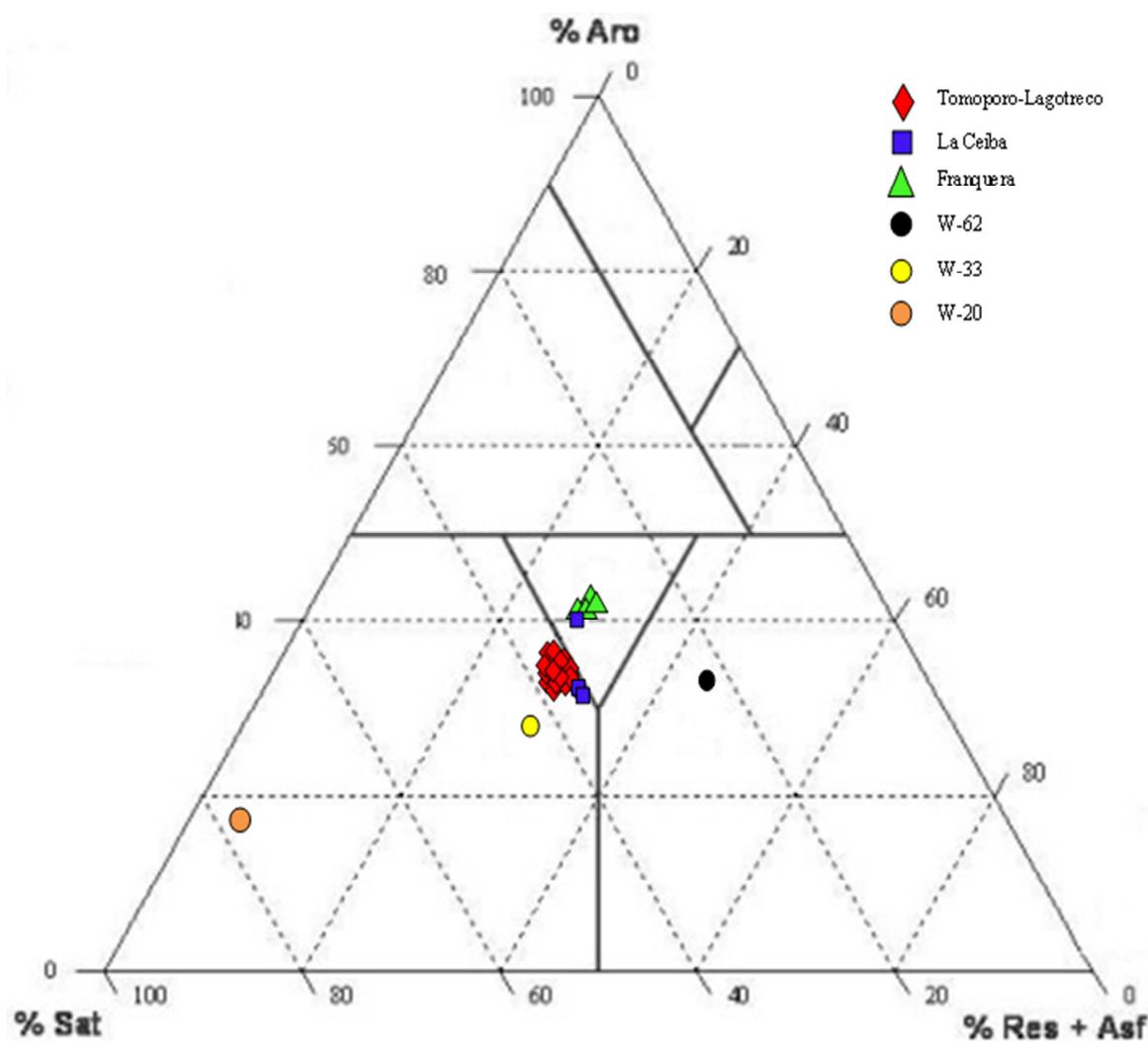


Figura 14 : Diagrama ternario (composición SARA) de los crudos analizados

5.1.2. Concentración de metales

El petróleo está constituido por numerosos compuestos orgánicos heteroatómicos, entre los que se encuentran algunos complejos metal-orgánicos (Dill et al., 1988; Telnaes et al., 1991; Alberdi y Lafargue 1993; Mongenot et al., 1996). Los metales se encuentran en el petróleo en dos formas: bien como porfirinas metálicas derivadas del material orgánico original; bien como complejos no porfirínicos encontrados en las resinas y asfaltenos del crudo (Didyk et al., 1978).

Uno de los parámetros geoquímicos más empleados en estudios de crudos y extractos de roca madre es la relación vanadio a níquel (Al-Shrahistani y Al-Athyia, 1972). Este cociente queda fijado 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

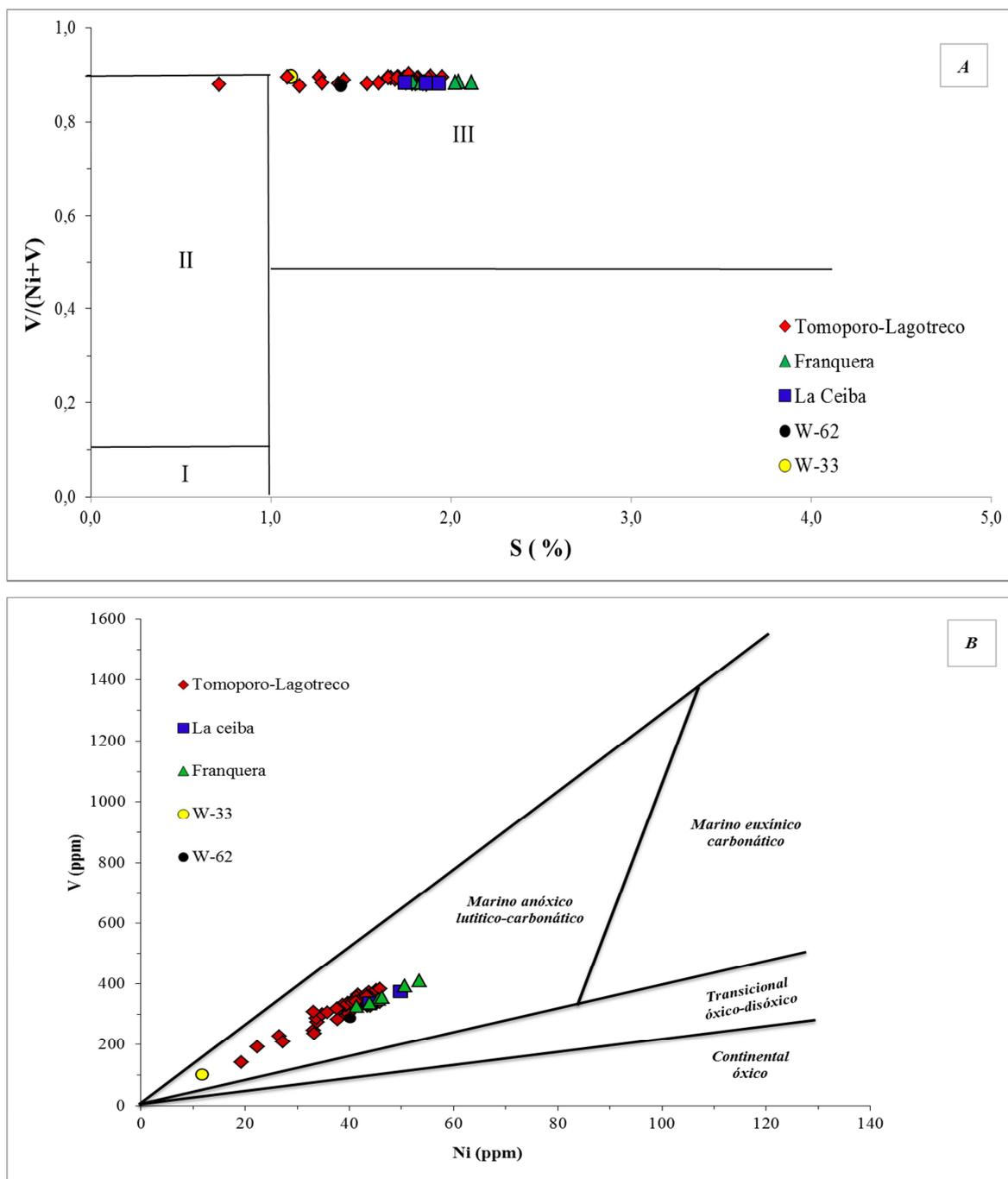
hecho de que si bien los procesos de alteración que puede sufrir el petróleo desde que abandona la roca madre pueden afectar las concentraciones absolutas de vanadio y níquel, los complejos orgánicos que contienen estos dos metales resultan afectados similarmente; razón por la cual la ratio V/Ni no debe variar para crudos generados de una misma unidad generadora (Lewan y Maynard, 1982; Lewan, 1984).

La presencia de estos dos elementos en los crudos tiene la particularidad de ser muy característica del ambiente en el cual se depositó la roca madre, puesto que el vanadio sólo se encuentra presente en la sangre de ciertos organismos de origen marino tipo ascidias, aunque podría ser aportado al medio sedimentario por la erosión de rocas preexistentes, debe observarse que en ausencia de procesos de alteración su concentración supere a la de níquel para un paleoambiente deposicional de tipo marino anóxico, con muy poca influencia continental (Hunt, 1996).

En este estudio, la relación V/Ni ofrece muy pocas diferencias entre los crudos, promediando un valor de 7,8 y una RSD menor de 0,1 (ver Anexo 2); valores de dicha relación superiores a 3 corresponden a rocas madres de origen marino. De hecho, según el gráfico V/(V + Ni) frente al azufre total (% S), los crudos analizados con gravedades específicas entre 22 y 39 °API caen dentro de la zona III de la Figura 15A, indicando unas condiciones deposicionales reductoras con déficit del ión ferroso frente al sulfuro (Lewan, 1984); igualmente se observa que para las concentraciones absolutas de Ni y las ratios V/Ni, los valores se aproximan a 40 ppm y 8, respectivamente, lo cual indica un ambiente deposicional marino anóxico y una litología principalmente calcárea para la roca madre conforme al gráfico V frente a Ni (Figura 15B; Galarraga et al., 2008).

Las variaciones absolutas en cuanto a la concentración de estos dos elementos podrían responder, al menos en parte, al proceso de migración secundaria, relacionándose con la geocromatografía o retención selectiva de compuestos polares por interacción con la superficie de los minerales de arcilla (Chakhmakhchev et al., 1983; Vanderbroucke et al., 1983; Bonilla y Engel 1986; Zhao-An y Philp, 1987; Bonilla y Engel 1988). Tanto el níquel como el vanadio han sido utilizados 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 (Escobar 1987; Filby 1994; López et al., 1998;

Alberdi y Tocco, 1999). Sin embargo, las concentraciones de ambos pueden verse duplicadas o triplicadas por efecto de la biodegradación (Larter y di Primio, 2005).



Mo, a su vez, serían incompatibles con unas condiciones euxínicas (Rimmer, 2004). De cualquier modo, los valores de las ratios V/Cr y Ni/Co muy por encima de 4,25 y 7, respectivamente, son indicativos de anoxia en el medio deposicional (Jones y Manning, 1994).

El elemento Fe puede estar presente en crudos formando parte de compuestos inorgánicos en suspensión o complejos metal-orgánicos. Como contaminante, puede ser un producto de la corrosión del equipamiento utilizado para extraer los crudos (Valkovic, 1978). Asimismo, las concentraciones de Mn en los crudos estudiados son bajas (inferiores a 1,0 ppm), como ocurre generalmente; además, su origen en el petróleo crudo es desconocido (Curiale, 1984). En cuanto al Zn, se detectó en todas los crudos analizados en cantidades relativamente elevadas (superiores a 1,0 ppm), y es un elemento esencial para plantas superiores, hongos y bacterias (Valkovic, 1978), aunque puede ser incorporado en petróleos crudos durante la migración (Olsen et al., 1995). La presencia de Mo en crudos puede ser asociada a bacterias, que alcanzan los estratos que contienen petróleo por percolación de aguas meteóricas (Gleim et al., 1975).

Otro de los elementos detectados, el Sr, podría haber sido incorporados en los crudos desde la roca madre. Comoquiera que la Fm. La Luna es muy probablemente la roca madre de los crudos de los campos Lagotreco, Tomoporo, Franquera y La Ceiba, y esta formación es rica en calcita, es posible que durante la recristalización de aragonito en calcita, este elemento se incorpore a los crudos durante la migración primaria (López y Lo Mónaco, 2004).

Respecto a los elementos Cr y Cu, su presencia puede atribuirse a la materia orgánica precursora de estos crudos (Curiale, 1984). Finalmente, el Co, el cual es un elemento esencial en algas, así como en ciertas bacterias y hongos (Valkovic, 1978), fue detectado en bajas concentraciones (inferiores a 1,0 ppm) en todos los crudos analizados.

Partiendo de la premisa que estos crudos están genéticamente relacionados, y con el fin de evaluar la posible existencia de agrupamientos en el conjunto de resultados del análisis elemental, se efectuó un Análisis de Componentes Principales (PCA)

empleando las concentraciones obtenidas para el azufre y los 11 metales determinados (Fe, Mg, Mn, Cr, Ni, Sr, Co, Cu, Mo, Zn y V).

Con carácter previo a la aplicación de esta herramienta estadística, fue necesario realizar el análisis exploratorio de los datos (Anexos 1 y 2), con la finalidad de depurar la matriz de datos anómalos y obtener variables con distribuciones normales o cercanas a la normalidad, lo cual es un requisito para la aplicación de estadística multivariada usando el software estadístico *SPSS 19.0*.

Inicialmente, el conjunto de datos estaba constituido por 12 variables y 48 muestras, todos expresados en ppm, aunque 2 muestras (TM-7 y W-55) fueron desechadas por poseer concentraciones de metales totalmente anómalas respecto al resto, debido a un elevado contenido de arcillas. Los otros datos, denominados originales, fueron inspeccionados y los valores que estaban debajo del límite de determinación fueron sustituidos por la mitad de dicho límite; de manera que donde esta sustitución alcanzó más del 25 %, la variable fue excluida de la matriz, ya que estas variables no tendrán una distribución normal (Reimann y Filmoser, 1999).

Los elementos excluidos en esta etapa fueron: Cr, Cu, Mo, Mn y Sr (Anexo 1). A posteriori, las variables restantes fueron examinadas en función de la presencia de datos anómalos. Estos valores fueron sustituidos por la mediana de los datos depurados (Pison et al., 2003). En este caso, ninguna de las restantes variables presentó una sustitución de valores anómalos mayor al 25 % (Anexo 1), no existiendo más eliminaciones de la matriz.

Otra consideración importante en el tratamiento estadístico es la necesidad de poseer una distribución normal de cada variable, lo que supone aplicar un procedimiento para acercar la distribución de cada variable a una distribución tipo normal. Dicho procedimiento consistió en realizar la transformación en los respectivos logaritmos decimales de las variables (Reimann et al., 2002). Seguidamente, se realizó una estandarización para obtener una distribución $N(0,1)$, es decir, una distribución caracterizada por un valor medio nulo y una desviación estándar igual a la unidad; todo esto para dar el mismo peso a todas las variables. Esta estandarización se efectuó sustrayendo a cada valor la media aritmética y dividiendo entre la desviación típica de

cada variable. El uso de datos estandarizados evita caracterizar medidas sobre diferentes escalas (Crowley et al., 1995).

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica de reducción de datos, que transforma un conjunto de variables originales en un nuevo conjunto de variables, denominadas “componentes principales”, incorrelacionadas entre sí y que pueden ordenarse de acuerdo con la información que llevan incorporada (Davis, 1973). El número de componentes principales a retener se determina siguiendo el criterio de la media aritmética, según el cual se seleccionan aquellas que explican más del 10 % de la varianza total (Anderson, 1984).

Los resultados del análisis PCA (Tabla 4) indican que la variabilidad del sistema bajo estudio está esencialmente explicada mediante los componentes principales retenidos (PC1, PC2 y PC3), lo que se refleja en una varianza acumulada de aproximadamente el 78 %, con una pérdida aceptable de información (Jolliffe, 1986). Por tanto, la discusión se basará en los resultados de los tres primeros componentes principales.

El PC1 incluye las concentraciones de Ni, V y azufre total; de tal modo que la asociación obtenida en este componente indicaría un proceso que, probablemente, correspondería a la cromatografía natural o geocromatografía en el área bajo estudio (Escobar, 1987; Filby, 1994). Asimismo, las variables que tienen mayor peso en la construcción del PC2 son las proporciones de Co y Zn; éstos elementos han sido clasificados como calcófilos (Goldschmidt, 1954), debido a la facilidad que tienen de formar minerales sulfurosos, lo que es particularmente común en ambientes deposicionales anóxicos (Stigter et al., 2000).

Finalmente, el PC3 está esencialmente constituido por las concentraciones de Mg y Fe, lo cual se explicaría en relación con la formación de fases minerales carbonáticas y/o la posible presencia de ácidos nafténicos a modo de partículas coloidales (Hobson, 1975; Ali y Abbas, 2006).

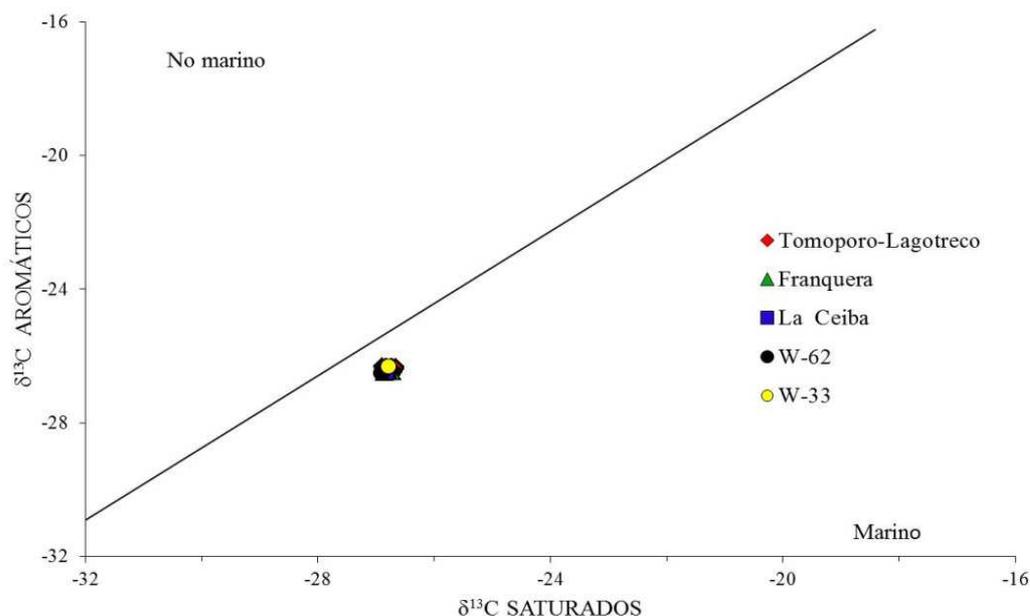
Tabla 4: matriz de valores del análisis de componentes principales

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Varianza total	43,55	20,58	13,80	6,99	5,94	4,81	4,33
Varianza acumulada	43,55	64,13	77,93	84,92	90,86	95,67	100
Eigenvalores	3,048	1,441	0,966	0,490	0,416	0,336	0,302
Coefficientes de puntuaciones de los factores							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Fe	-0,268	-0,067	-0,301	-0,473	-0,457	-0,267	0,451
Mg	-0,241	0,113	0,499	0,023	-0,376	0,467	-0,203
S	0,420	0,143	-0,073	0,014	-0,043	-0,087	0,103
Ni	0,379	0,192	0,201	0,065	0,123	0,069	0,402
V	0,392	0,223	0,080	0,112	0,040	0,062	0,318
Zn	-0,234	0,227	-0,402	-0,156	0,526	0,405	0,158
Co	0,209	0,448	-0,126	-0,082	-0,117	-0,452	-0,502

5.1.3. Isótopos estables de carbono

Los crudos bajo estudio muestran valores de $\delta^{13}\text{C}$ de crudo total entre -26,8 y -26,4 ‰, de -26,6 a -26,9 ‰ para los hidrocarburos saturados, de -26,3 a -26,5 ‰ para los compuestos aromáticos y de -26,4 a -26,7 ‰ para las resinas (Anexo 2). En el diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}/\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$ (Fig. 16) se observa como todos los crudos se sitúan sobre la recta de crudos de origen marino ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,10 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 3,75$; Sofer, 1984).

Los crudos estudiados tienen huellas isotópicas (“footprints”) muy parecidas, presentando diferencias inferiores al 0,5 ‰ (inferior al 1 ‰), por lo que los mismos pueden correlacionarse entre sí (Sofer, 1984). Las diferencias en el grado de biodegradación de las muestras analizadas, en caso de existir, afectarían poco a los valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Wehner et al., 1986; Meckenstock et al., 1999). Se confirma, por tanto, un origen común de tipo marino para estos crudos.



5.2.

Figura 16: Diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$ para los crudos objeto de estudio

5.2 Biodegradación

Si bien los crudos estudiados no aparentan estar biodegradados en un primer momento, de acuerdo con las concentraciones de S, V y Ni; todos ellos presentan, con la única excepción del crudo W-20, evidencias de biodegradación considerando las relativamente bajas proporciones de hidrocarburos saturados y el enriquecimiento relativo de las restantes fracciones (Anexo 2), obteniéndose valores de la relación de saturados a aromáticos por debajo de uno en algunos casos (Hakimi et al., 2011). En tal sentido, los resultados de la determinación de la gravedad específica (< 35 °API) también permiten suponer que los 48 crudos bajo estudio podrían haber sufrido procesos de alteración (biodegradación), o bien ser debidos a un proceso de mezcla de un crudo biodegradado con otro crudo inalterado (fresco).

Esta hipótesis es coherente con el hecho de que en la parte sureste de Cuenca del Lago de Maracaibo se han producido dos grandes eventos de generación y expulsión de petróleo desde la principal roca madre (La Luna). Esto implicó una primera carga de crudo a mediados del Eoceno que posteriormente a su acumulación, y por causa de un levantamiento de la cuenca acompañado de un periodo de erosión a finales del Eoceno, sufrió biodegradación; así como un segundo pulso de crudo maduro inalterado

correspondiente al periodo Neógeno-Cuaternario (Grobas, 2008; Olivares et al., 2009). Esta última pulsación, además de poder ocupar trampas vacías de hidrocarburos, saturaría los espacios disponibles en las trampas previamente ocupadas por el petróleo paleo-biodegradado. La acumulación del segundo pulso de crudo se produjo cuando la Cuenca de Lago de Maracaibo basculó hacia el sur-sureste como consecuencia del levantamiento inicial de la cordillera de Los Andes venezolanos, soterrando de nuevo los mencionados yacimientos, y dando como resultado un aumento de la gravedad específica y una incorporación al fluido alterado de *n*-parafinas; por lo que, en contra de lo que cabría esperar, en vez de tener crudos con valores API por encima de los 35° en el área Ceuta Sureste, se encuentran crudos por debajo de los 23° API, como resultado de esta posible mezcla de pulsos.

Adicionalmente, los cromatogramas de gases de la fracción saturada de todos los crudos del Área Ceuta Sureste analizados, representados en el Anexo 3, exhiben un aumento significativo de la línea base (“joroba” o “hump”) que ha sido reportado como un indicador de un alto nivel de biodegradación (Milner et al., 1977); y que se explica por la presencia de compuestos nafténicos que tienden a generar una mezcla de compuestos sin resolver (“unresolved complex mixture”). Varios autores (e.g., Gough y Rowland, 1990) identificaron diferentes cicloalcanos ramificados recalcitrantes en la mezcla de compuestos sin resolver (UCM, en siglas), obtenida al evaluar cromatográficamente la fracción de hidrocarburos saturados del petróleo. Por otra parte, el cromatograma de saturados para el crudo W-20 (Anexo 3), muestra la ausencia total de “joroba” y, por tanto, de los naftenos característicos de la UCM; lo cual, en combinación con un valor del porcentaje de saturados excepcionalmente alto (77 %) en comparación con los restantes crudos bajo estudio, probablemente se explica por la ausencia de biodegradación (Sassen, 1980).

Por otro lado, en el Anexo 4 se observa los fragmentogramas del ión *m/z* 177 de varios crudos representativos del universo bajo estudio; se aprecia la presencia de 25-norhopanos (DH) en todos excepto uno (W-20). Estos compuestos suelen provenir de procesos de biodegradación que suponen la remoción bacteriana del grupo metilo unido al carbono C-10 de los hopanos normales (Rullkötter y Wendisch, 1982). Ello no hace más que corroborar que las muestras analizadas son resultado de la mezcla de dos crudos procedentes de pulsos diferenciados, uno de ellos dando evidencias de

biodegradación moderada a severa. La mezcla de un crudo inalterado o primario con otro crudo biodegradado habría dado como resultado un fluido aparentemente fresco, cuyas características principales son la presencia de abundantes *n*-alcanos sobrepuestos a una mezcla de compuestos no resueltos y a la ocurrencia de 25-norhopanos. Gracias a que la escala de tiempo en la cual ocurre la biodegradación (10^{-6} a 10^{-7} por año, Larter y Aplin, 2003) es generalmente similar a la del llenado de las trampas (Larter et al., 2003), una columna de crudo en una trampa podría consistir de una mezcla de aquel que llegó inicialmente, y se biodegradó, con un nuevo pulso de crudo que llegara posteriormente y saturase las porosidades disponibles en las rocas estratigráficamente más profundas.

Analizando el crudo W-20, se observa en el ion m/z 177 los hopanos normales a los mismos tiempos de retención que en el ion m/z 191, así como la ausencia en este caso de señales características de los compuestos 25-norhopanos y la no existencia de UCM en el cromatograma de saturados, todo lo cual permite inferir la ausencia de procesos de biodegradación para este crudo (Seifert y Moldowan, 1979).

La presencia simultánea en crudos de 25-norhopanos, *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos no sólo se explica mediante la dilución de petróleos severamente biodegradados por crudos inalterados; pudiendo también estar asociada a una producción conjunta (“commingled”) de crudos previamente biodegradados con petróleo fresco, de manera que en este caso la mezcla tendría lugar en la tubería de producción, fuera del reservorio, gracias a procesos de corrosión de las mismas, a fallos en la cementación o cualquier otro problema asociado con la producción en pozos más o menos antiguos. Es decir, el crudo biodegradado, acumulado en ciertos estratos, se mezclaría durante su producción con crudo fresco procedente de niveles estratigráficamente distintos (Villalobos, 2012). No obstante, este último escenario resulta aquí improbable puesto que los crudos bajo estudio provienen únicamente del Miembro B-4 de la Fm. Misoa, a la vez que la mayoría de los pozos son relativamente recientes, razón por la cual no se espera la existencia de fuertes problemas de corrosión que conduzcan a mezclas de crudos acumulados en distintos estratos.

Asimismo, la relación de 25-norhopano a 30-norhopano puede ser usada para evaluar la extensión de la biodegradación en crudos alterados (Peters et al., 1986), aunque en el

caso de mezcla de un crudo inalterado o primario con otro crudo biodegradado, esta relación ha sido utilizada para realizar una valoración semicuantitativa de la contribución de ambas cargas a la mezcla final, de modo que un valor de la citada relación superior a uno indica una mayor cantidad del crudo biodegradado (Volkman et al., 1983). Como quiera que la abundancia del 25-norhopano es claramente menor a la del 30-norhopano en todos los crudos analizados, tal y como se aprecia en los fragmentogramas m/z 191 representativos (Anexo 5), cabe suponer una contribución mayoritaria del crudo inalterado al fluido final en todos ellos y/o una alteración sólo parcial de los hopanos en el crudo paleobiodegradado.

Adicionalmente, en este trabajo se hace uso por primera vez de las relaciones bifenilo (ión m/z 154; Anexo 6) a esteroide triaromático 28R (TA28R), así como norpristano a terpano tricíclico 23 (TT23), con el fin de poder comparar cuantitativamente la contribución de las dos cargas mencionadas a la mezcla final en los crudos estudiados; pues las moléculas relativas los denominadores son altamente recalcitrantes, al contrario de lo que ocurre con las relativas a los numeradores. Por tanto, ambas relaciones aumentan con la contribución a la mezcla del crudo inalterado, puesto que indicarían que el crudo paleobiodegradado habría alcanzado un nivel PM 6 ó superior -presentando las señales características de varios 25-norhopanos- antes de que se produjese la segunda carga de crudo, y tanto el bifenilo (BP) como el norpristano (norPr) aparecen removidos a nivel 5 de la escala PM (Rowland et al., 1986; Peters et al., 2005). Estas relaciones, por tanto, sirven en este caso particular como indicadores del progresivo incremento de la contribución del pulso de crudo fresco; de manera que serían nulas para el crudo paleobiodegradado sin mezclar.

Seguidamente, se presenta un gráfico de norPr/TT23 vs. BP/TA28R (Figura 17), el cual permite clasificar nuevamente los crudos bajo estudio en tres grupos: uno integrado por los crudos provenientes de los campos Lagotreco, excepto W-62 y W-33, y Tomoporo de tierra; otro compuesto por los tres crudos del campo La Ceiba, y un tercero que comprende los seis crudos procedentes del campo Franquera.

Además, se observa una vez más tres “casos raros”: W-20 (crudo inalterado); W-33 y W-62. Este último crudo se correspondería con una mezcla con muy poca contribución

del crudo inalterado de acuerdo con los valores de ambas relaciones próximas a cero (Anexo 2).

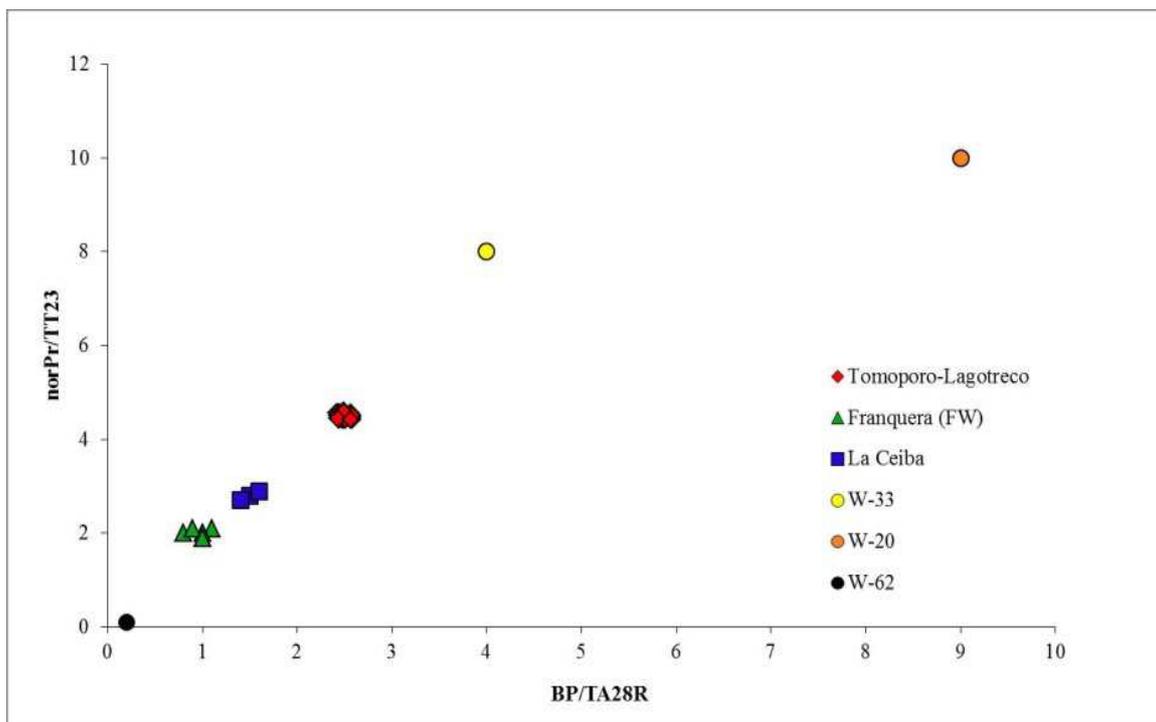


Figura 17: Gráfico norPr/TT23 vs. BP/TA28R para los crudos bajo estudio

Por último, la Tabla 5 presenta los datos de diversas ratios para un crudo representativo de cada uno de los tres grupos antes referidos (W-78, F-3W y LC-1), así como para los crudos W-20, W-33 y W-62.

Tabla 5: valores característicos para los 6 grupos de crudos estudiados

	API	BP/TA28R	norPr/TT23	SAT/ARO	V (ppm)
W-62	21	0,2	0,1	0,7	340
F-3W	20	1,0	2,0	0,9	350
LC-6	23	1,5	2,8	0,9	330
W-78	29	2,5	4,5	1,1	250
W-33	35	4,0	8,0	1,6	150
W-20	43	9,0	9,9	4,2	60

Contrariamente a lo esperado, puesto que el crudo W-62 es el que tendría una mayor contribución del primer pulso de crudo paleobiodegradado, dicha mezcla presenta un valor de la gravedad API ligeramente superior al resultado del crudo representativo del campo Franquera (F-3W). Debido a las profundidades superiores a 4500 m de la unidad

B-4 de la Fm. Misoa en el área de estudio (ver Anexo 1), este hecho podría ser explicado por procesos secundarios como la segregación por gravedad o el fraccionamiento evaporativo en la subárea de Franquera (Hunt, 1996).

5.3. Paleoambiente deposicional y tipo de materia orgánica

Los crudos analizados presentan una distribución de tipo unimodal de *n*-parafinas con predominio de aquellas de bajo peso molecular (C₁₂-C₂₀) y con un máximo entre *n*-C₁₅ y *n*-C₁₇, patrón característico para crudos procedentes de rocas madres constituidas de materia orgánica marina (Peters et al., 2005). Ello, vuelve a apuntar hacia un origen marino de la materia orgánica, apoyando por tanto las evidencias obtenidas a partir de las relaciones entre isótopos estables del carbono y la concentración de metales V y Ni.

Los parámetros moleculares calculados a partir del fragmentograma *m/z* 99 (Anexo 7) de la fracción de hidrocarburos saturados para los crudos bajo estudio, tales como la ratio de pristano a fitano o Pr/Ph (0,9-1,0), Pr/*n*-C₁₇ (~0,3), Ph/*n*-C₁₈ (~0,4), permitieron determinar que todos ellos han sido originados de una roca madre con materia orgánica marina, la cual fue depositada en un ambiente anóxico-subóxico y unas condiciones fisicoquímicas dominadas por procesos reductores (Powell y Mckirdy, 1973; Philp, 1985).

La Figura 18 muestra un gráfico de la relación Pr/*n*-C₁₇ frente a Ph/*n*-C₁₈, donde se visualiza lo mencionado anteriormente. Para la relación Pr/*n*-C₁₇ se han reportado valores próximos a 0,5 como indicadores de crudos de origen marino en la Cuenca del Lago de Maracaibo (Cassani et al., 1988a). Además, la similitud de valores apunta a la existencia de un solo patrón geoquímico para todos los crudos y, por tanto, la procedencia de la misma roca madre (ver Anexo 8).

En el caso de los crudos objeto del presente estudio, estos se posicionan en la parte inferior de la gráfica, precisando una materia orgánica precursora tipo II (algal), además de ser crudos con un elevado nivel de madurez (Hunt, 1996). Por otra parte, las distribuciones de los diferentes triterpanos para los crudos estudiados pueden apreciarse en los fragmentogramas del ion *m/z* 191 (ver Anexo 5), destacando con claridad señales como las del compuesto C₂₃-tríciclopiprenano o terpano tricíclico de origen algal y

C₃₀-hopano regular de origen bacteriano (Peters et al., 2005). También se observa una tendencia general en todos los crudos a una mayor proporción de los C₂₅-tricyclopoliprenano sobre el C₂₄-terpano tetracíclico, lo cual indica un gran aporte algal y, por tanto, confirmaría una vez más el origen marino de la materia orgánica precursora de estos crudos (Ekweozor et al., 1981).

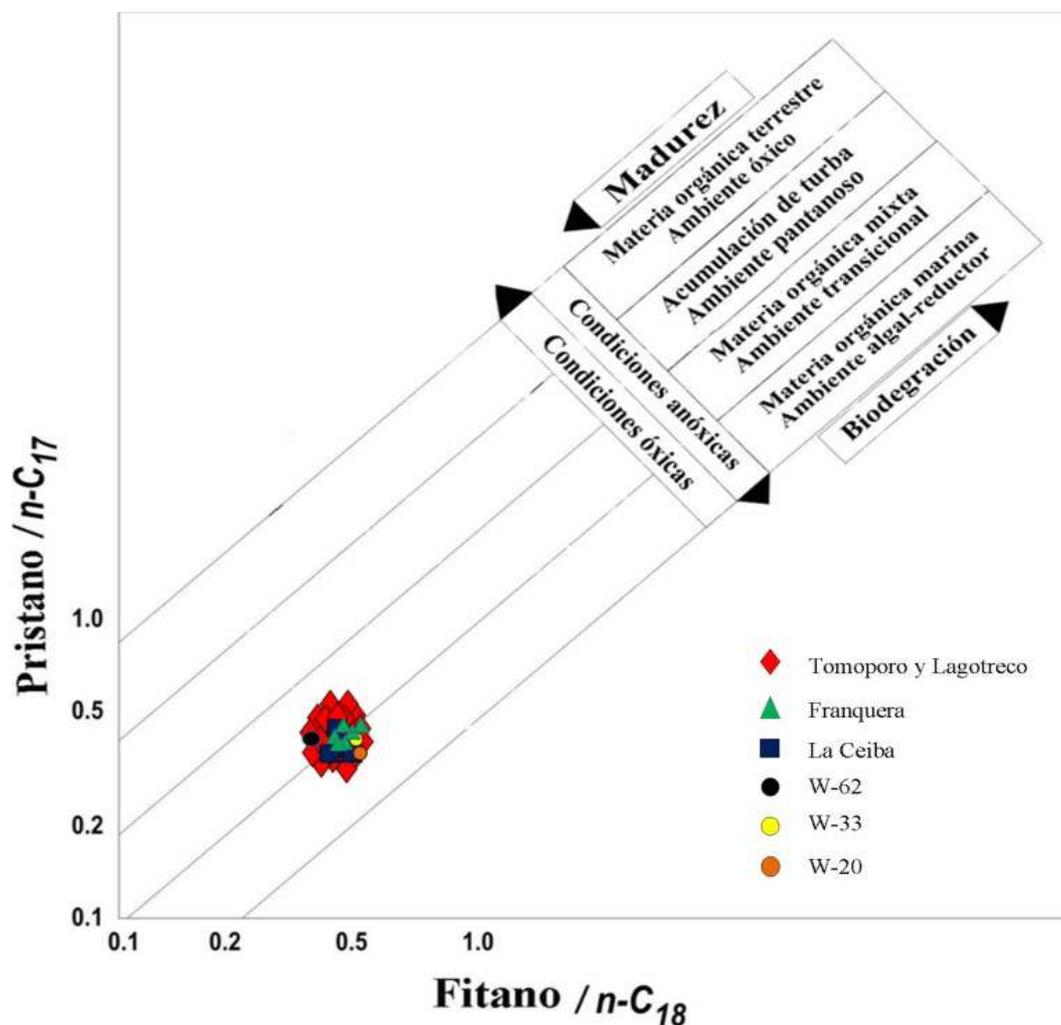


Figura 18: Relación Pr/n-C₁₇ vs. Ph/n-C₁₈

Además, los C₁₉-C₄₅ terpanos tricíclicos son moléculas altamente recalcitrantes y permanecen sin alterar incluso cuando los hopanos son removidos (Moldowan et al., 1983; Wenger et al., 2002), por lo que son de gran utilidad para evaluar el origen de los crudos alterados por procesos de biodegradación (Seifert et al., 1984). En estos crudos, la alta abundancia de tricyclopoliprenanos podría explicarse tanto por un elevado nivel de madurez térmica del segundo pulso como por el significativo grado de biodegradación de la primera carga (Peters et al., 2005). Según Palacas (1983), las

relaciones entre las concentraciones de los triciclopiprenanos C_{22}/C_{21} y C_{24}/C_{23} contribuyen a soportar la idea de que la(s) roca(s) madre(s) de los crudos objeto de estudio eran calcáreas (Figura 19A). A su vez, las relaciones C_{26}/C_{25} -terpanos tricíclicos y $C_{31}R/C_{30}$ -hopanos (Fig. 19B) son utilizadas para distinguir crudos marinos (Peters et al., 2005; Hays et al., 2012), apoyando de nuevo en este caso un origen marino para los crudos bajo estudio (Anexo 8).

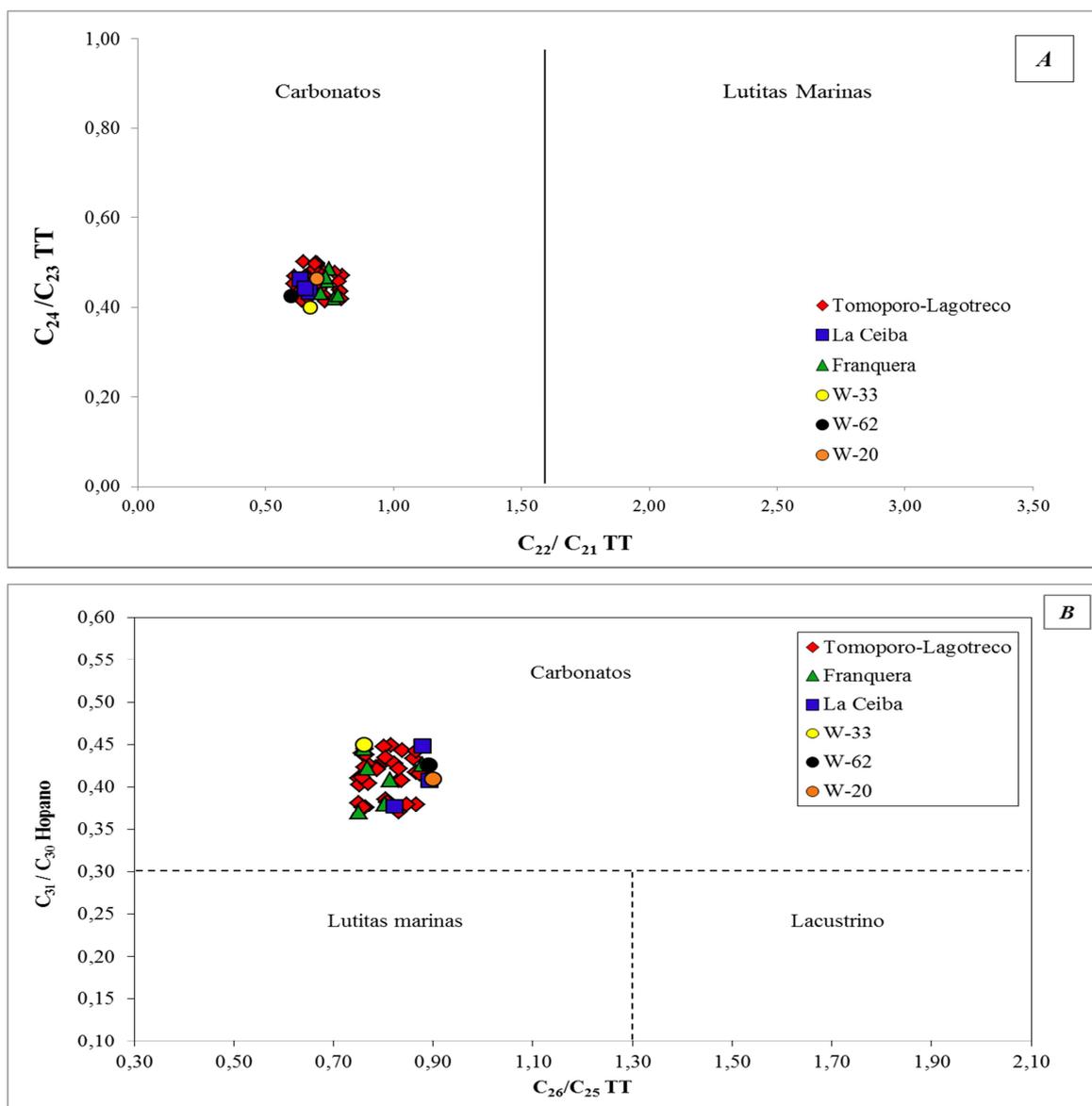


Figura 19: A) Ratio TT22/21 vs. TT24/23; B) gráfica TT26/25 vs. H31R/30

En cuanto a las señales de los hopanos regulares, destaca un predominio de C_{33} -hopano respecto a C_{34} y C_{35} hopanos, ambos en una proporción muy similar, debido a los diferentes tipos de aportes bacterianos (Peters et al., 2005). Por otro lado, se aprecia una

reducción progresiva en cuanto a la abundancia de los homohopanos de 31 a 34 carbonos, indicativa una vez más del carácter marino de la roca madre, así como de cierta madurez térmica (Killops y Killops, 2005). Asimismo, los crudos evaluados presentan una alta relación C_{35}/C_{34} S-hopano ($> 0,8$; ver Anexo 8), combinada con elevadas relaciones C_{29}/C_{30} -hopano ($> 0,6$; ver Anexo 8). Estos valores son característicos de rocas madres carbonáticas (Chakhmakhchev et al., 1996; Peters et al., 2005). Adicionalmente, la ausencia de gammacerano excluye la posibilidad de un medio hipersalino y, por tanto, la posibilidad de rocas evaporíticas (Mello et al., 1988).

En el fragmentograma del ión m/z 412 de cada crudo analizado (Anexo 5) es posible observar 18α (H)-oleanano (O), biomarcador característico de plantas con flores del Cretácico Tardío o de una edad más joven, el cual indica la existencia de aporte de materia orgánica terrígena (Zhou et al. 2003). Sin embargo, los bajos valores ($< 0,19$; ver Anexo 8) de la ratio oleanano/ C_{30} -hopano podrían asociarse a una facies más continental dentro de la formación calcárea que constituye la roca madre, probablemente La Luna (Alberdi y López, 2000). No obstante, y puesto que los resultados del análisis isotópico (Fig. 16) denotan el carácter esencialmente marino de la materia orgánica precursora de estos crudos, cabe atribuir este porcentaje ($< 19\%$) muy probablemente a una contaminación durante la migración y acumulación de crudo en la unidad almacén, la Fm. Misoa.

Otra herramienta geoquímica para inferir la litología de la roca madre es el uso de la representación de la ratio de dibenzotiofeno (DBT) a fenantreno (P) en función de la concentración de azufre total (Figura 20A). En esta figura todos los crudos se sitúan dentro de la zona correspondiente a valores asociados a carbonatos marinos-mezcla marina, donde puede existir cierto aporte siliciclástico (Hughes, 1984). Además, si se representan los valores de la ratio DBT/P frente a la relación Pr/Ph, se obtiene una gráfica (Figura 20B) que permite identificar la litología y el ambiente deposicional de una roca madre.

Todos los crudos analizados se sitúan en la zona del diagrama que confirma anteriores evidencias de una litología calcárea de origen marino (Hughes et al., 1995).

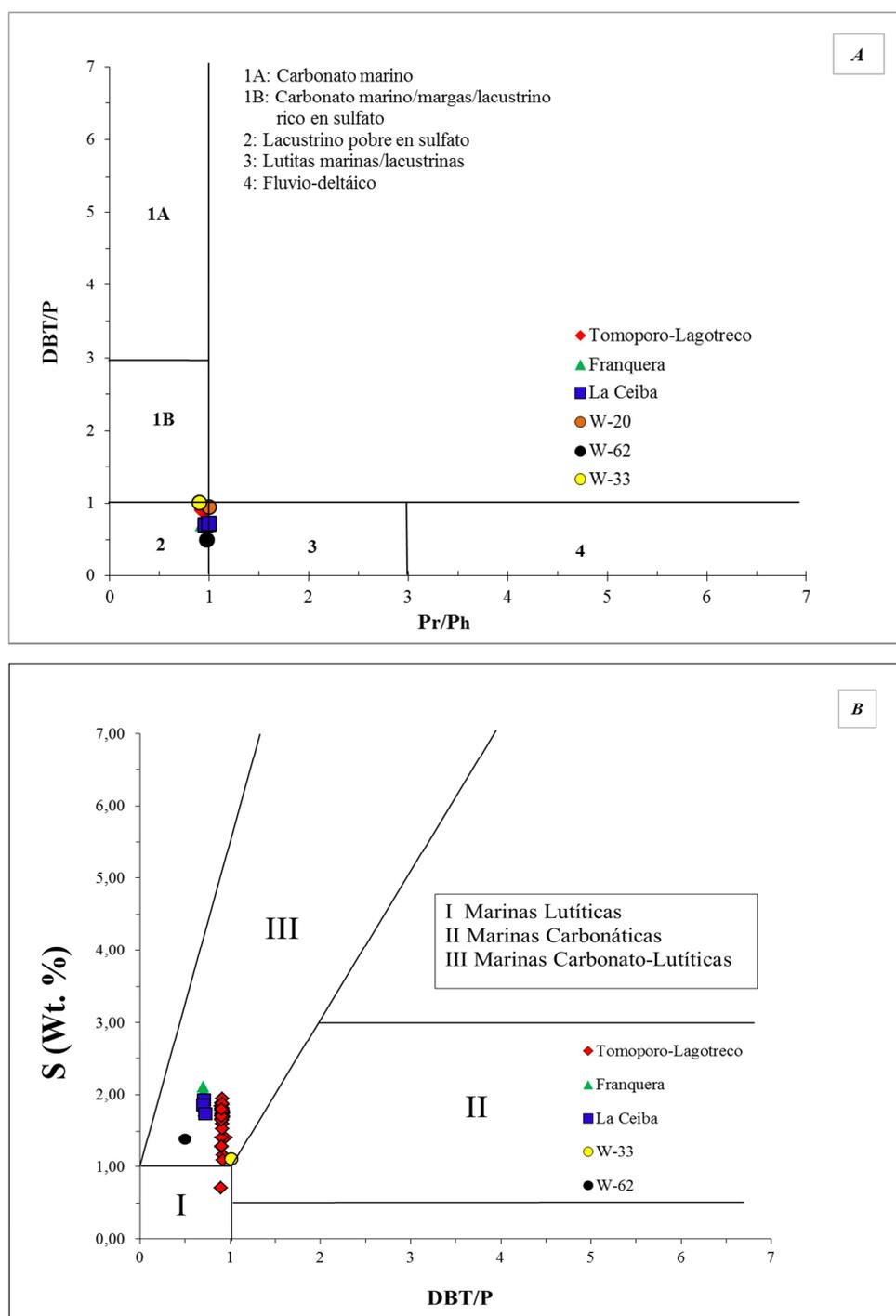


Figura 20: A) Gráfica DBT/P vs. % S; B) Representación DBT/P vs. Pr/Ph

El fragmentograma correspondiente al ion m/z 217 muestra una mayor concentración de C_{27} esteranos (St27) con respecto a los C_{28} y C_{29} , siendo esta observación otra evidencia del origen marino de la materia orgánica (Peters et al., 2005). Además, los porcentajes de C_{27} , C_{28} y C_{29} esteranos regulares (m/z 217; Anexos 8 y 9) para los crudos analizados se representaron gráficamente mediante en un diagrama ternario (Fig. 21). Los crudos bajo estudio se agrupan en la zona central del triángulo, lo cual permite inferir que la

materia orgánica precursora es principalmente marina con mezcla de fitoplancton y algas (Moldowan et al., 1985). Sin embargo, no se suele utilizar este diagrama para discriminar ambientes deposicionales debido a la existencia de solapamientos, pero sí es muy útil para correlacionar crudos y rocas madres (Grantham et al., 1988).

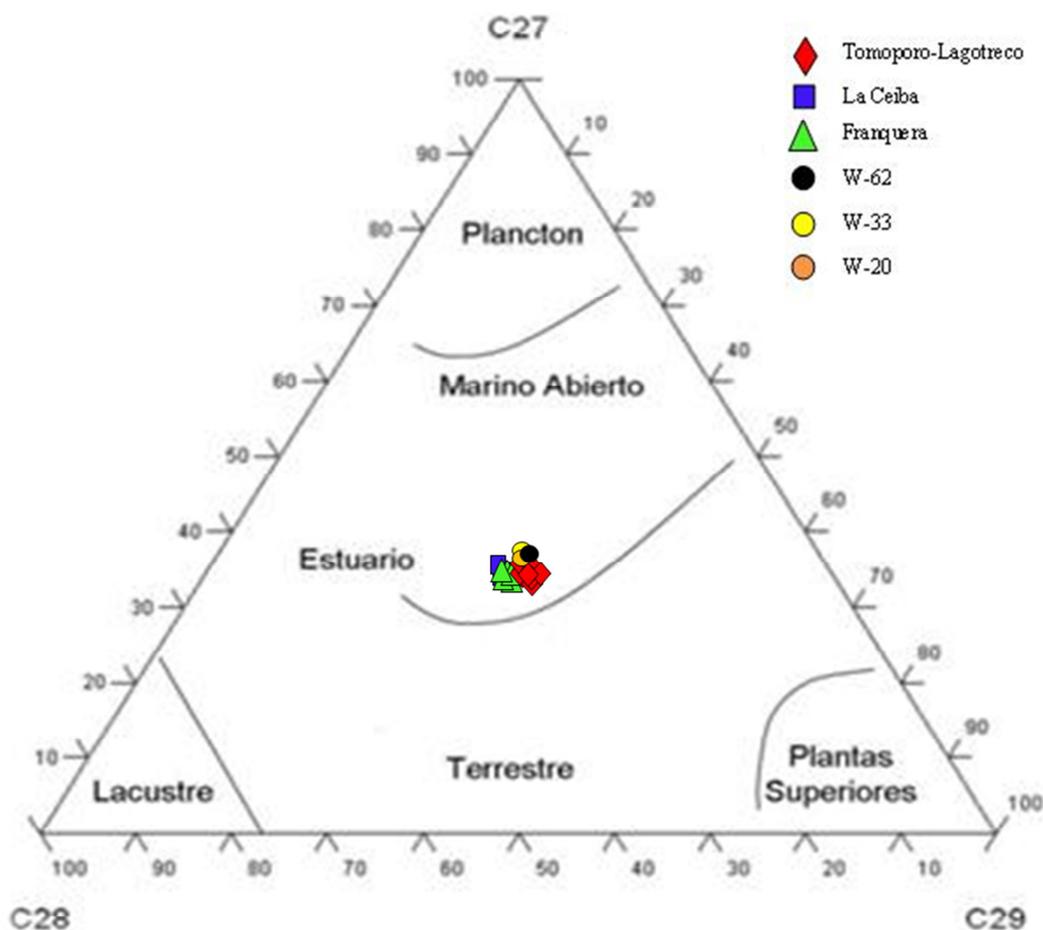


Figura 21: Diagrama ternario de esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉ para los crudos estudiados

La ratio de 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) a 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) también indica el tipo de roca madre. Valores de Ts superiores a Tm son habituales en crudos que derivan de rocas madre depositadas en ambientes óxicos, mientras que valores de Ts inferiores a Tm lo son en rocas madre, sobre todo carbonáticas, depositadas en ambientes reductores (McKirdy et al., 1984, Rullkötter et al., 1985; Price et al., 1987). En la línea de lo observado con otros biomarcadores, los ratios Ts/Tm son menores que uno en todos los crudos estudiados, promediando un valor de 0,45 (Anexo 10).

Adicionalmente, se ha calculado la ratio de diasteranos (m/z 217) a esteranos normales para los crudos estudiados (Anexo 8). Aunque esta relación se ve incrementada tanto por el aumento nivel de madurez térmica de los crudos (Sajgó, 2000), como por la creciente distancia de migración de los mismos (Philp y Gilbert, 1986); los valores obtenidos para los crudos analizados son bajos, en promedio 0,26, dada la baja proporción de diasteranos (Dia) como consecuencia de un limitado aporte de terrígenos correspondientes a arcillas sobre la roca madre, lo cual apunta a una roca madre carbonática de origen marino (Hakimi et al., 2011), depositada en condiciones pobres en oxígeno molecular (Killops y Killops, 2005).

Por último, observando los fragmentogramas relativos a los metildibenzotiofenos (ión m/z 198) para todos los crudos bajo estudio, se puede apreciar una distribución en “escalón” (Anexo 11) significativamente distinta a la distribución tipo “valle” reportada en la literatura para una roca madre carbonática de origen marino (Hughes, 1984). Esta reducción de la señal del 1-metildibenzotiofeno (1-MDBT) con respecto a las de sus homólogos podría ser explicada por un valor de la madurez térmica superior a 0,8 % para la segunda carga de crudo inalterado (Radke, 1988) y, si se considera que estos compuestos sulfúreos han sido alterados a una rata similar a la de los metilfenantrenos en el petróleo del primer pulso (Budzinski et al., 1998), en parte por un proceso selectivo de biodegradación superficial del 1-metildibenzotiofeno (Galarraga et al., 2010). Tampoco debe descartarse que cierto cambio lateral de facies de La Luna, implicando una mayor contribución relativa de minerales de arcilla a la roca madre del segundo pulso, pudiese explicar parcialmente el patrón en “escalón” antes mencionado.

5.4. Madurez térmica

Para determinar la madurez térmica de los crudos estudiados han sido utilizados en esta investigación varios parámetros indicadores, algunos de los cuales se enumeran a continuación: relación T_s/T_m , % 22S, % 20S, % $\beta\beta$, MPR, MPI1 y ratio TA; sin embargo, es importante destacar que estos biomarcadores son influenciados por el tipo de ambiente en que fue depositada la materia orgánica precursora, así como por el grado de biodegradación que presentan dichos crudos (Hunt, 1996). En el Anexo 10 se presentan los valores de varios parámetros de madurez térmica, exceptuando la ratio T_s/T_m , para los crudos procedentes de los pozos señalados en la Figura 13. De acuerdo

a los valores obtenidos, se ha determinado que los crudos analizados son maduros, y que los mismos fueron generados y expulsados por la roca madre (probablemente la Fm. La Luna) en la fase principal de expulsión de la ventana de petróleo.

Primeramente, los valores del índice preferencial de carbono (IPC) son muy próximos a la unidad (0,99 de media; Anexo 10) para todos los crudos bajo estudio, reflejando la falta de predominio de las *n*-parafinas de número par de carbonos sobre aquellas de número impar de carbonos y viceversa. Este resultado, unido al hecho de que el crudo paleobiodegradado del primer pulso habría alcanzado un nivel de biodegradación PM próximo a 6 incompatible con la presencia de *n*-parafinas (Wenger et al., 2002), apunta hacia una segunda carga de crudo con una considerable madurez térmica (Killops y Killops, 2005).

La mayor abundancia del estereoisómero “S” sobre su homólogo “R” (forma biológica) en los dobletes correspondientes a los homohopanos también indica que la roca madre alcanzó la madurez térmica suficiente para la génesis de crudo (Seifert and Moldowan, 1978). Asimismo, los moretanos son menos estables térmicamente que los correspondientes hopanos normales, por lo que la ratio de C₃₀-moretano (M) a hopano C₃₀ (H₃₀) disminuye con la madurez térmica (Peters y Moldowan, 1991); si bien esta relación depende fuertemente del tipo de roca madre y el paleoambiente deposicional (Killops y Killops, 2005). Por tanto, la relación C₃₀-moretano/C₃₀-hopano presenta valores de aproximadamente 0,8 para muestras inmaduras, decreciendo a 0,15 en muestras maduras, hasta un mínimo de 0,05 (Peters et al., 2005). Los crudos analizados en esta investigación presentan valores entre 0,08 y 0,16 (Anexo 10), lo que permite aseverar que todos los crudos pueden considerarse como maduros.

El compuesto 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) es térmicamente más estable que el 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm), por lo que la relación Ts/Tm es usada como parámetro de madurez, considerándose que las muestras que presenten valores mayores a la unidad para dicha relación han alcanzado la ventana de petróleo (Peters et al., 2005). Los valores de Ts/Tm varían entre 0,38 y 0,63 (ver Anexo 10), lo que indica aparentemente que los crudos presentan baja madurez térmica, es decir, todavía no han entrado en ventana de generación de hidrocarburos. No obstante, los crudos provenientes de rocas madre carbonáticas presentan valores de Ts/Tm anormalmente

bajos comparados con aquellos generados por lutitas (McKirby et al., 1983); de manera que la madurez térmica evaluada utilizando este parámetro para los crudos bajo estudio, puede encontrarse subestimada debido a que han sido originados muy probablemente de una roca madre carbonática (¿La Luna?). A más, diversos autores (e.g., Bakr y Wilkes, 2002) reportaron que dicha relación presenta variaciones dependiendo principalmente de las facies orgánicas. En cuanto a los procesos de biodegradación, la relación T_s/T_m sólo se ve afectada por este proceso secundario a niveles extremos (Peters et al., 2005).

El parámetro % 22S es determinado a partir del par de enantiómeros “R” y “S” del bishomohopano en el fragmentograma m/z 191. Se observa que los valores de % 22S (ver Anexo 10), medidos considerando el C_{32} -hopano, se encuentran entre 56 y 61 %; lo que indica que todas las muestras están ubicadas en ventana de generación y que las mismas ya han alcanzado al equilibrio para este primer parámetro (que se corresponde con una reflectancia de la vitrinita del 0,6 %). Por su parte, los indicadores % 20S y el % $\beta\beta$ son parámetros medidos en el fragmentograma del ión m/z 217. Los resultados del parámetro % 20S para los crudos estudiados (ver Anexo 10), correspondiente a la isomerización del estigmastano regular, están en el intervalo 43-51 %, confirmando la madurez de las muestras, ya que estas habrían alcanzado (W-20) o estarían próximas a alcanzar el equilibrio para este otro parámetro (que se corresponde con una reflectancia de la vitrinita del 0,8 %). Sin embargo, debe señalarse que este último parámetro presenta una evidente limitación a la hora de obtener el nivel de madurez particular tanto de la carga de crudo paleobiodegradado (Eoceno) como del pulso de crudo inalterado (Neógeno-Cuaternario); lo cual se explica por el hecho de que los esteranos regulares empleados para obtener dicho parámetro no han sido removidos por la biodegradación del primer pulso de crudo.

En cambio, los valores del parámetro % $\beta\beta$ para los crudos bajo estudio se encuentran en el intervalo 43-69 % (ver Anexo 10), indicando que la reacción de isomerización entre isosteranos (St) y esteranos regulares de 29 átomos de carbono aún no ha alcanzado el equilibrio, excepto en el caso del crudo W-20. Este último valor sugeriría que el crudo inalterado del segundo pulso (representado por la muestra W-20) fue generado y expulsado de la roca madre en la fase principal de la ventana de petróleo a una madurez equivalente o superior al 0,9 % de reflectancia de la vitrinita; mientras que el crudo de la primera carga se correspondería con una reflectancia de la vitrinita en el

intervalo 0,6-0,8 % (equilibrios para los parámetros % 22S y % 20S). A más, el crudo W-62, que representa una mezcla con una contribución muy elevada del pulso de crudo paleobiodegradado (nivel PM~6), posee un valor de aproximadamente 0,43 para % $\beta\beta$ y % 20S, es decir, fue generado por una roca madre asociada a un nivel de madurez temprana en el momento de la expulsión del petróleo ($R_c \sim 0,63$ %).

También debe tenerse en cuenta que no se puede descartar completamente la posibilidad de que los esteranos regulares en los crudos estudiados puedan estar alterados por la paleobiodegradación del primer pulso; lo que supondría, a su vez, unos valores modificados de % 20S y % $\beta\beta$ como consecuencia de la remoción selectiva del estero regular 20R (Seifert et al., 1984). Por tal motivo, y además de la evaluación de la madurez térmica utilizando indicadores basados en el porcentaje de isomerización de esteranos, se calcula la reflectancia de la vitrinita para los crudos analizados mediante algunos biomarcadores de la fracción aromática, los cuales son más resistentes al proceso de biodegradación (Radke y Willsch, 1994).

A partir de los fragmentogramas correspondientes a los metilfenantrenos (m/z 192; Anexo 12) derivados del análisis de la fracción aromática de cada crudo objeto de estudio, fue posible identificar la presencia de los cuatro homólogos que aparecen comúnmente en crudos, es decir, los dos isómeros termodinámicamente más estables, 2- y 3-fenantrenos metilados, así como los respectivos isómeros 1- y 9- (Radke et al., 1986; Budzinski et al., 1995). La determinación de las abundancias relativas de estos cuatro isómeros en todas las muestras, mezclas casi todas ellas de una carga biodegradada y otra inalterada, permitió obtener unos valores de la ratio de metilfenantrenos (MPR) muy próximos a 1,2 (Anexo 10), lo que se corresponde con unos valores muy similares de la reflectancia de la vitrinita ($R_c \sim 0,94$ %) para todos los crudos (Radke et al., 1982). Este único valor del parámetro MPR para todas las muestras podría deberse a que los metilfenantrenos isómeros 2- y 1- (2-MP y 1-MP) son, generalmente, menos recalcitrantes que sus otros homólogos (Cassani y Eglinton, 1991; Bennett y Larter, 2008), de manera que los isómeros 2- y 1- habrían sido removidos del crudo paleobiodegradado del primer pulso (Eoceno) previamente a la aparición de los 25-norhopanos (Volkman et al., 1984), reflejando por tanto la madurez térmica de la segunda carga (Neógeno-Cuaternario), la cual fue generada por una roca

madre que se encontraba en el momento de la expulsión en el punto máximo de generación de hidrocarburos.

Otro parámetro molecular muy utilizado para calcular la madurez térmica, definido también a partir de los compuestos de la serie de los fenantrenos, es el denominado índice de metilfenantrenos (MPII; Radke et al., 1982), el cual tiene una correlación lineal con la reflectancia de la vitrinita ($R_c = 0,6 \text{ MPII} + 0,4$ para $R_c < 1,35 \%$; Radke y Welte, 1983). El Anexo 10 también muestra unos valores del índice MPII para los crudos en cuestión entre 0,55 (W-62) y 0,9 (W-20), teniendo la mayoría valores próximos a 0,8 ($R_c \sim 0,88 \%$). Estos valores ligeramente inferiores en comparación con el crudo del pulso del Neógeno-Cuaternario (W-20), se explicarían por el hecho de que en el crudo biodegradado de la carga del Eoceno predominaría el 9-metilfenantreno, más recalcitrante que sus tres isómeros (Huang et al., 2004), disminuyendo así el valor del índice MPII. Los valores de dicho indicador equivaldrían a unas reflectancias de la vitrinita en el intervalo 0,73-0,94 %. En tal sentido, merece comentario la diferencia existente entre el nivel de madurez térmica para el crudo W-62 obtenida mediante el índice MPII ($R_c \sim 0,73 \%$) y aquel otro determinado a partir de otros indicadores ($R_c \sim 0,63 \%$); resultado que podría explicarse por el hecho de que el tipo II de materia orgánica y/o la litología carbonática de la probable roca madre (La Luna) se relacionan con la alteración de los valores del índice de metilfenantrenos a niveles de madurez térmica característicos del inicio de la ventana de petróleo (Cassani et al., 1988b).

Para finalizar, y considerando que los crudos analizados han sido generados por la misma roca madre (Formación La Luna), los valores determinados mediante la ratio de triaromáticos (TA) corroboran los resultados obtenidos mediante otros parámetros (ver Anexos 10 y 13). La ratio TA ha sido reportada como un excelente índice de madurez a lo largo de la ventana de petróleo (Palacas et al., 1986). En concreto, los crudos evaluados presentan valores de la ratio TA entre 31 (W-62) y 62 % (W-20). A modo de resumen, la Tabla 6 presenta los valores de varios parámetros de madurez térmica para un crudo representativo de cada uno de los tres grupos antes referidos (W-78, F-3W y LC-1), así como para los crudos W-20, W-33 y W-62; visualizándose con claridad el incremento del valor de la madurez térmica conforme aumenta la contribución a las mezclas finales del crudo maduro correspondiente al segundo pulso.

Tabla 6: parámetros de madurez para los 6 grupos de crudos bajo estudio

	MPR	ratio TA	% 20S	Ts/Tm	% $\beta\beta$	% 22S	MPI1
W-62	1,15	0,31	43	0,38	43	59	0,55
F-3W	1,13	0,36	48	0,50	48	61	0,77
LC-6	1,20	0,37	47	0,46	50	56	0,78
W-78	1,18	0,41	48	0,48	49	60	0,80
W-33	1,16	0,51	51	0,55	55	58	0,82
W-20	1,20	0,62	50	0,63	69	59	0,90

5.5. Correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre

Los anteriores apartados del presente Capítulo han sido dedicados a la discusión de los 48 crudos recolectados del yacimiento del Eoceno (Miembro B-4 de la Fm. Misoa) en el Área Ceuta Sureste dentro de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Este apartado, en cambio, se dedica en primer lugar a integrar la información obtenida a partir de la caracterización geoquímica de las muestras de crudo, con el propósito de establecer correlaciones crudo-crudo.

Una correlación crudo-crudo se ha definido como el establecimiento de nexos genéticos entre muestras de crudos procedentes de distintos yacimientos o compartimentos (Hunt, 1996). La revisión de la literatura en geoquímica orgánica ha permitido extraer una serie de parámetros geoquímicos aplicables a este fin (ratio V/Ni, huella isotópica del carbono, composición SARA y parámetros moleculares), cuyos valores para los crudos bajo estudio son objeto de consideración en este apartado. En este caso particular, todos los valores de estos parámetros (Anexo 2) denotan una excelente correlación entre todos los crudo producidos en los campos Lagotreco, Tomoporo de tierra, Franquera y La Ceiba. Los crudos bajo estudio habrían sido generados por la misma roca madre de litología fundamentalmente carbonática, a partir de una materia orgánica precursora de tipo marino depositada con toda probabilidad en condiciones anóxicas. La buena correlación isotópica entre dichos crudos también está en consonancia con un origen común de los mismos. Además, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados se corresponden con el rango isotópico de petróleos generados a partir de rocas madre del Cretácico.

En tal sentido, se procedió a realizar el correspondiente análisis “cluster” o taxonomía, numérica usando el software estadístico *SPSS 19.0*, con la finalidad de clasificar los

crudos estudiados en uno o varios grupos tales que los crudos pertenecientes a un mismo grupo sean muy similares entre sí (Romesburg, 1984). Aunque existen diversas definiciones del “clustering”, se puede afirmar sin dar lugar a controversia alguna que su objetivo es agrupar las muestras de una base de datos en grupos naturales. Para aclarar el concepto de grupo natural se suele recurrir al concepto de similaridad. Cada grupo o clúster generado por un proceso de “clustering” debe ser homogéneo, y a su vez, los “clústeres” deben ser heterogéneos entre sí (Everitt, 1993). Se eligieron las siguientes 22 variables: gravedad API, % S, $\delta^{13}\text{C}$ del crudo total, porcentajes y $\delta^{13}\text{C}$ de las tres fracciones malténicas, V/Ni, % 20S, % 22S, % $\beta\beta$, MPR, ratio TA, Ts/Tm, Pr/Ph, DBT/P, norPr/TT23, BP/TA28R, Pr/n-C₁₇ y Ph/n-C₁₈.

En este caso concreto, el correspondiente dendrograma ha sido elaborado haciendo uso del método de mínima varianza (Ward, 1963), utilizando la distancia euclídea como escala para representar la disimilitud entre los crudos. Actualmente, el método de varianza mínima es uno de los más eficientes en la práctica, siendo capaz de ajustarse igual o mejor en una clasificación que cualquier otro (Kuiper y Fisher, 1975).

El agrupamiento de objetos es resultado de una interpretación basada en el establecimiento de un corte o “cut-off” de forma arbitraria en la escala de disimilitud (distancia euclídea). Para ello se analizó la muestra del pozo W-78 por sextuplicado para determinar estadísticamente el error instrumental o “cut-off” analítico.

El Anexo 14 muestra el dendrograma obtenido del análisis de agrupamiento basado en la similitud de las variables consideradas para los mencionados crudos extraídos de uno de los yacimientos del Eoceno (Miembro B-4 de la Fm. Misoa). El valor de “cut-off” obtenido (distancia euclídea igual a 0,01) refleja una buena reproducibilidad de la técnica analítica. Este análisis resulta en la conformación de cinco clústeres significativamente diferentes: uno que abarca la gran mayoría de los pozos ubicados en el Campo Lagotrecó y la totalidad de los pozos del Campo Tomoporo de tierra; otro que reúne a todos los seis pozos ubicados en el Campo Franquera; un tercero incluyendo los tres pozos situados en el Campo La Ceiba y, por último, los dos “casos raros” determinados en el transcurso de esta investigación (W-62 y W-33), separadamente.

El establecimiento de la correlación crudo-roca madre para los crudos bajo estudio es el otro propósito fundamental de este apartado. Para ello debe tenerse en cuenta una serie de características geoquímicas (V/Ni, huella isotópica del carbono, composición SARA y parámetros moleculares) para los crudos analizados, y que han sido utilizadas tradicionalmente en correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, junto con el conocimiento previo de la geoquímica orgánica de la principal roca madre (Fm. La Luna) en el sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo (e.g., Talukdar et al., 1987; Ascue, 2007; Grobas, 2008).

La existencia de patrones muy similares en la distribución de biomarcadores, huellas isotópicas del carbono y ratios V/Ni para los crudos estudiados y los correspondientes extractos de la roca permiten afirmar que la unidad generadora de los crudos estudiados en este trabajo de investigación es casi con total probabilidad una sola, la Formación La Luna del Cretáceo de esta cuenca.

5.6. Compartimentación de reservorios

En este apartado se hace uso de la denominada “geoquímica de producción” con el propósito de determinar la compartimentación lateral de las arenas del Eoceno B-4 (Fm. Misoa) en la área Ceuta Sureste dentro de la Cuenca del Lago de Maracaibo, utilizando las huellas digitales (“fingerprinting”) de los crudos bajo estudio a partir de sus fracciones ligeras (C₁₅-). Adicionalmente, se investiga la capacidad de sello de las fallas que separan al yacimiento en los campos Franquera y La Ceiba, así como en el área correspondiente a los campos Lagotreco y Tomoporo de tierra, dividida a su vez en cinco subáreas (ver Figura 6).

Partiendo del principio básico según el cual dentro de un yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad (sellos, fallas, diferencias petrofísicas, etc.) ocurrirá una homogeneización composicional de los crudos y, por tanto, en cualquier parte del yacimiento se presentará la misma composición (huella digital); por el contrario, y en la medida que existan diferencias composicionales (sutiles o notorias) en los crudos, éstas podrán ser atribuidas al efecto de compartimentación, el cual evitaría la homogeneización del crudo en el yacimiento.

Primeramente, la evaluación de continuidad o discontinuidad en el yacimiento del Eoceno B-4 (Fm. Misoa) en el área Ceuta Sureste se ha realizado mediante la técnica de la “huella digital” (“fingerprinting”). Para ello se han identificado secuencialmente para cada muestra todas las señales obtenidas por cromatografía de gases en crudo total (“whole-oil”) desde $n\text{-C}_5$ hasta $n\text{-C}_9$, la zona donde se han observado pares de picos potencialmente útiles para establecer diferencias entre los crudos estudiados, una vez que sean calculadas las relaciones entre las alturas o áreas correspondientes a dichos pares de picos (Kaufman et al., 1990), obteniéndose valores entre 0 y 3. Asimismo, el tratamiento de los datos cromatográficos obtenidos (“fingerprinting”) se realizó por separado para los campos de Franquera, La Ceiba, Tomoporo de tierra y Lagotreco.

Los resultados obtenidos (Anexo 15) de la aplicación de la técnica de la “huella digital” a los crudos objeto de este trabajo de investigación sólo han permitido diferenciar dos grupos representados cada uno de ellos por un diagrama polar característico (Anexo 15 y Fig. 22): el primero correspondiente a los seis crudos de Franquera, con muy alta compatibilidad entre sí y una excelente conectividad entre los respectivos pozos; y el segundo compuesto por los restantes 42 crudos analizados. Este resultado podría deberse tanto al hecho de que las huellas digitales de la mayoría de fluidos bajo estudio sería la correspondiente al crudo inalterado de la segunda carga, puesto que los hidrocarburos pertenecientes al intervalo $n\text{-C}_5$ a $n\text{-C}_9$ han sido removidos del crudo del pulso paleobiodegradado, como a un probable fraccionamiento evaporativo del petróleo en Franquera, tal y como indican para estos 6 crudos unos valores de tolueno/ n -heptano y n -heptano/metilciclohexano cercanos a 0.8, a diferencia de los valores de ~ 0.6 para los otros crudos estudiados (Thompson, 1987). Los valores de las ratios relativas a los 12 pares de picos seleccionados se enumeran en el Anexo 15.

Si bien en base a las diferencias composicionales a nivel de la fracción ligera, los crudos bajo estudio se dividen en los dos grupos diferenciados referidos en el párrafo anterior, indicando una conectividad aparente entre los pozos W-33, W-62 y los otros pozos del Campo Lagotreco, un conjunto de resultados geoquímicos previos (composición SARA, gravedad API y parámetros moleculares) ha puesto en evidencia que los crudos W-33 y W-62 tienen ambos unas características geoquímicas significativamente diferentes al resto de crudos procedentes de Tomoporo, lo que es indicativo de la existencia de sub-compartimentación probablemente debida a sellos o a diferencias petrofísicas en el

cuerpo arenoso B-4. Algo muy similar cabe decirse en relación con los tres crudos del Campo La Ceiba, aunque en este caso la(s) discontinuidad(es) sería(n) posiblemente debida(s) a las numerosas fallas presentes en esta última subárea.

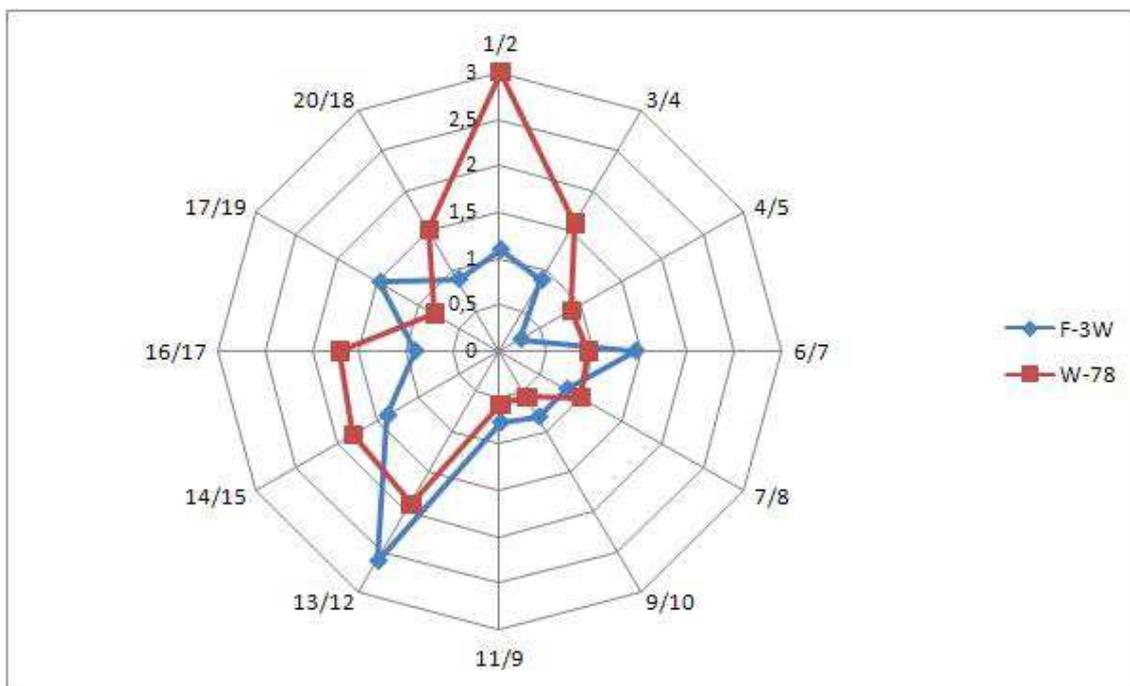


Figura 22 : Huellas digitales de los crudos de Franquera y del resto

Comoquiera que la aplicación de la técnica de la “huella digital” en el Ceuta Sureste no ha resultado muy eficaz a la hora de determinar sub-compartimentos y discontinuidades en el yacimiento del Eoceno B-4 (Fm. Misoa), al igual que en otros casos reportados en la literatura (Permanyer et al., 2007), se ha hecho uso también de la espectroscopía infrarroja (IR) en el estudio de la compartimentación del yacimiento B-4. El Anexo 16 presenta los valores de cuatro ratios, normalizadas entre 0 y 1, entre las áreas de varias bandas en el infrarrojo medio muy características en los espectros IR de crudos de petróleo.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante esta última técnica (Anexo 16 y Fig. 23), estas ratios entre áreas de bandas del espectro IR indicarían que el cuerpo arenoso B-4 en el área Ceuta Sureste se configura formado por tres compartimentos (Franquera, La Ceiba y un tercero que engloba Tomoporo de agua y de tierra); pudiendo definirse, a su vez, varios subcompartimentos tanto en el Campo La Ceiba (LC-5, de una parte, y

los otros dos de otra) como en Lagotreco (W-62, W-33 y un tercero que incluye los restantes 37 pozos).

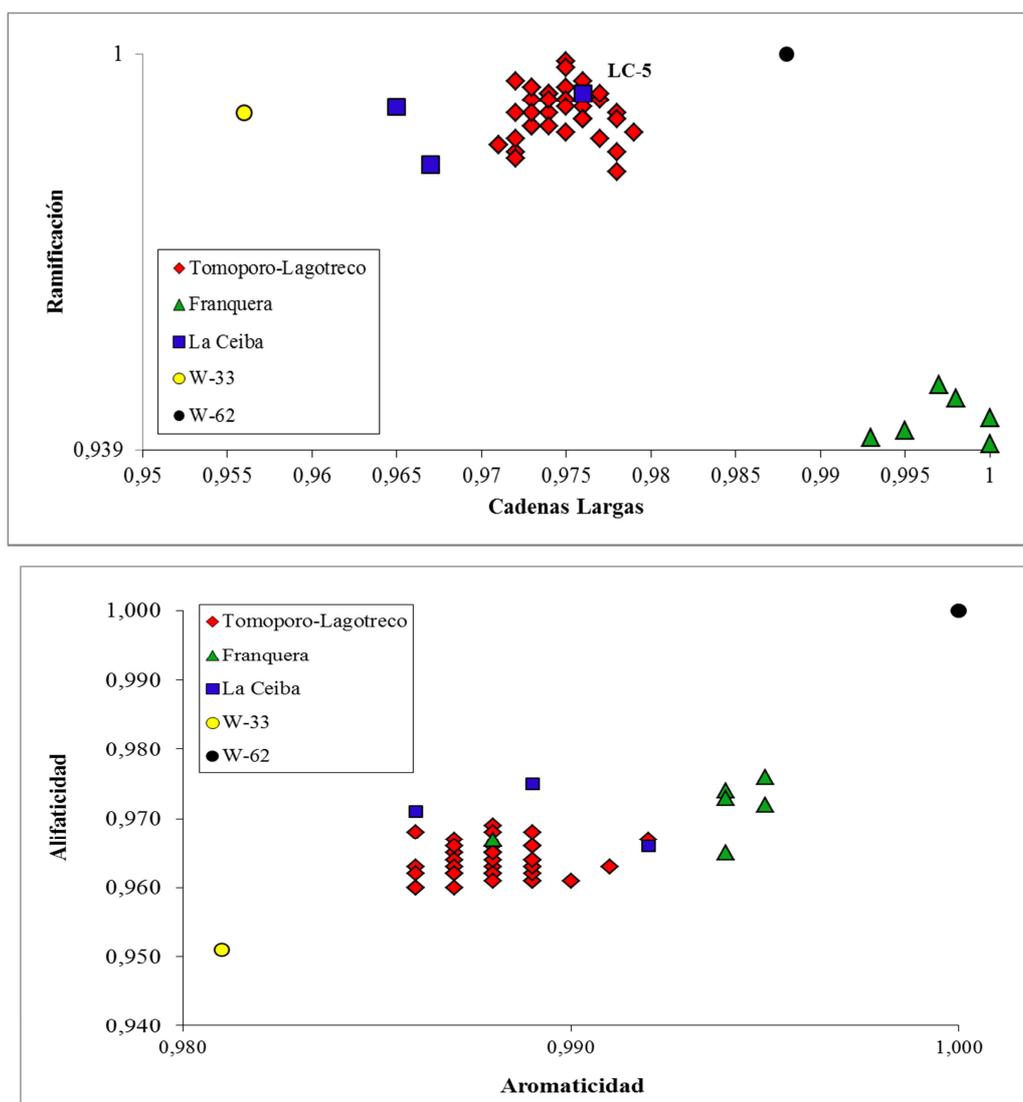


Figura 23: Representación gráfica de los valores de los índices FTIR

Con respecto a los dos “casos raros” mencionados anteriormente (W-62 y W-33), ambos podrían indicar la existencia de dos subcompartimentos de B-4 en las subáreas B y C del Campo Lagotreco, respectivamente, que podrían haber sido afectados por procesos de re-migración del petróleo.

Una segunda posibilidad sería una variante de la anterior, con la diferencia de que en este caso, por variaciones petrofísicas y/o sellos sobrevenidos en el cuerpo B-4 dentro de la subárea C (B), el crudo paleobiodegradado (inalterado) del primer (segundo) pulso

se hubiese mezclado parcialmente con el fluido final de la unidad B-4 correspondiente a los restantes 38 pozos de los campos Lagotreco y Tomoporo de tierra.

Otra explicación para ambos crudos anómalos (“vagrants”), bastante improbable, se basaría en el hecho de que los posibles subcompartimentos de B-4 antes referidos contendrían bien crudo paleobiodegradado del primer pulso (Eoceno) con poca o nula contribución de la segunda carga (post-Oligoceno) en el caso del pozo W-62, bien lo contrario (W-33); mezclándose uno y/u otro crudo durante su producción, debido a fenómenos de corrosión de tuberías o a fallos importantes de cementación, con un fluido procedente de un nivel estratigráfico distinto (unidad B-1) para dar lugar a la producción final de W-62 y/o W-33.

Un cuarto escenario, también poco probable, a considerar sería que un subcompartimento de B-1 correspondiente a W-62 (W-33) almacenaría crudo del primer (segundo) pulso con poco o nulo aporte de la segunda (primera) carga; existiendo durante la producción mezcla de uno y/u otro crudo con el fluido procedente de B-4.

Una última hipótesis que no puede ser completamente descartada, aunque resultaría casi imposible, estaría asociada a un triple muestreo erróneo para W-62 y/o W-33, de manera que el fluido muestreado sería el resultado de la producción conjunta (“commingled”) de las unidades B-1 y B-4.

Asimismo, los resultados geoquímicos obtenidos mediante la técnica de la “huella digital” y por espectroscopía infrarroja pueden ser integrados junto con la información geológica-estructural disponible, con la finalidad de establecer la compartimentación geoquímica areal en el yacimiento del Eoceno B-4 (Fm. Misoa) en el área Ceuta Sureste; además de suministrar unos conocimientos muy valiosos acerca de la capacidad sellante de las principales fallas que dividen al yacimiento en siete subáreas. En detalle, se ha determinado para la unidad B-4 en el área Ceuta Sureste, de acuerdo con la similitud composicional (desde $n\text{-C}_5$ hasta $n\text{-C}_9$) existente o no entre los crudos analizados, lo siguiente: *a*) la continuidad lateral existente en las sub-áreas A, D y E; *b*) el carácter comunicante, hacia el oeste del área objeto de estudio, de la falla R3 que separa la subárea A de las B y C; *c*) la falla R5 que separa las sub-áreas C y E resulta ser comunicante; *d*) con respecto a las fallas R2, límite entre las subáreas B y D, y R4 que

separa la subárea C de las B y D, al menos una de ellas es comunicante; e) el carácter sellante de las falla Corredor 1 que separa los campos Franquera y Tomoporo; f) la existencia de continuidad lateral en la subárea del Campo Franquera; g) el carácter sellante de la falla R3 hacia el este, separando los campos Franquera y La Ceiba; h) la probable discontinuidad lateral existente en la subárea del campo La Ceiba.

5.7. Geoquímica de rocas y modelización térmica 1D

En el presente apartado se presentan y discuten los resultados geoquímicos relativos a la cantidad (% COT), la calidad (índices de hidrogeno y de oxígeno) y la madurez de la materia orgánica (temperatura de máxima generación de hidrocarburos, reflectancia de la vitrinita e índice de producción) en 9 muestras de canal tomadas en el pozo LC-1 y otras tantas en el pozo W-53; ubicados uno y otro en la Cuenca del Lago de Maracaibo, al sur y hacia el noroeste, respectivamente, del Área Ceuta Sureste (ver Figura 13).

Los resultados derivados de la geoquímica de las muestras de rocas estudiadas, así como algunos datos preexistentes (Rodríguez et al., 1997; Grobas, 2008), han permitido realizar una modelización matemática 1D para determinar los tiempos de generación, expulsión, migración y acumulación de petróleo a partir de la principal roca madre del área (La Luna). Se mostrarán los diagramas de soterramiento para cada pozo estudiado, así como sus tiempos de generación y expulsión con el objetivo de obtener la temporalización de los eventos principales.

5.7.1. Parámetros Rock-Eval y carbono orgánico total

Las muestras de rocas de los pozos W-53 y LC-1 fueron analizadas para determinar el contenido de carbono orgánico total (% COT) y algunos parámetros Rock-Eval. Los resultados se muestran en las Tablas 7 y 8, e incluyen intervalos que abarcan desde el Mioceno (Fm. La Rosa) hasta el Cretácico (Fm. La Luna), esto con la finalidad de tener un perfil de madurez lo más completo posible en términos de temperatura máxima de pirólisis (T_{max} en °C) y reflectancia de la vitrinita (% R_o).

En las Tablas 7 y 8 se muestran además la cantidad de hidrocarburos libres en la roca (S1, mg HC/g roca seca), la cantidad de hidrocarburos pirolizables (S2, mg HC/g roca seca), el oxígeno presente en el querógeno (mg de CO y CO₂/g roca seca) y el índice de

producción (PI), discriminando los niveles estratigráficos de la roca madre (La Luna) y el almacén (Misoa) para ambos pozos. De igual manera se presentan los valores de los índice de hidrogeno (IH) y oxígeno (IO) calculados para cada muestra de roca.

Tabla 7: % Ro y parámetros Rock-Eval para las muestras de rocas del pozo LC-1

Profundidad	Formación	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP	%Ro
4420	La Puerta	0,60	0,07	0,71	0,41	434	142	59	0,09	0,55
4621	La Puerta	0,51	0,07	0,74	0,33	437	160	49	0,11	0,56
5425	Lagunillas	0,94	0,10	0,88	0,32	439	97	34	0,11	0,57
5508	Misoa	0,74	0,11	0,86	0,22	439	125	29	0,11	0,57
5779	Misoa	0,66	0,12	0,83	0,27	440	139	41	0,11	0,57
5947	Misoa	0,81	0,13	0,80	0,29	441	98	35	0,11	0,57
6096	Colón	0,79	0,22	1,35	0,29	445	172	46	0,14	0,70
6437	La Luna	2,19	1,83	4,07	0,84	459	228	36	0,31	1,15
6468	La Luna	2,21	2,05	4,37	0,93	460	218	42	0,32	1,20

Nota: profundidad en metros

Tabla 8: % Ro y parámetros Rock-Eval para las muestras de rocas del pozo W-53

Profundidad	Formación	COT	S1	S2	S3	Tmax	IH	IO	IP	%Ro
2774	La Puerta	0,48	0,03	0,57	0,53	432	115	177	0,05	0,47
2996	Lagunillas	0,83	0,10	0,84	0,29	438	102	35	0,11	0,59
3453	Misoa	0,25	0,10	0,63	0,13	441	255	50	0,13	0,67
3926	Misoa	0,34	0,15	0,86	0,15	446	255	49	0,15	0,76
4429	Misoa	0,24	0,16	0,57	0,31	449	238	21	0,22	0,81
4618	Colón	0,78	0,21	0,58	0,44	455	105	46	0,27	0,96
4831	Colón	0,81	0,33	0,62	0,47	462	97	50	0,35	1,26
5090	La Luna	2,24	4,10	6,11	0,98	469	208	38	0,40	1,39
5273	La Luna	2,08	2,23	4,64	0,94	471	217	44	0,41	1,44

Al comparar para ambos pozos los valores que sirven para evaluar tanto la madurez térmica, como las zonas de generación de petróleo, se tiene que tanto los valores de Tmax como los de Ro para ambos pozos coinciden en que los niveles post-Cretácicos de

las secciones estratigráficas analizadas se encuentran en la parte inicial de la ventana de petróleo (valores de R_o y T_{max} ligeramente más altos que 0,5 % y 435 °C) y en el pico de generación de hidrocarburos líquidos (valores de R_o y T_{max} de ~0,9 % y ~450 °C); mientras que las formaciones del Cretáceo (Colón y La Luna) se sitúan hacia el final de la ventana de petróleo (valores de R_o y T_{max} superiores a 1,1 % y 460 °C). Estos resultados son coherentes con aquellos otros reportados previamente en la literatura para las referidas unidades estratigráficas en el sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo (Talukdar et al., 1986; Murillo, 2008).

Asimismo, valores del parámetro IP por debajo de uno para la Fm. La Luna indican que la capacidad generadora de hidrocarburos a partir del querógeno correspondiente no ha sido agotada (Peters, 1986); mientras que los resultados del índice de oxígeno (IO) únicamente superan el valor de 50 mg de CO y CO₂/g de roca seca (materia orgánica inmadura) en el caso de la Formación La Puerta (Espitalié et al., 1977).

Con los valores obtenidos a partir de la pirólisis Rock Eval también cabe evaluar el tipo de querógeno asociado a la roca madre (La Luna) y al almacén (Misoa) en ambos pozos, para lo cual se representa el gráfico IH (mg HC/g COT) vs. IO (mg de CO y CO₂/g COT), o diagrama de Van Krevelen modificado (Hunt, 1996; Pepper y Corvi, 1995) en la Figura 24A; así como el gráfico IH vs. T_{max} (Arfaoui et al., 2007) en la Figura 24B. Como era de esperar, estos diagramas confirman que las formaciones Misoa y La Luna se relacionan con materia orgánica de tipo III y II, respectivamente.

Sin embargo, la credibilidad de la información de estas últimas gráficas puede verse afectada por varios aspectos: *a*) que la señal S2 sea en parte derivada, además de la pirólisis del querógeno, del craqueo del bitumen presente en la roca madre o de las fracciones pesadas del crudo acumulado en rocas almacén (Tarafa et al., 1983; Wilhelms et al., 1991); *b*) que la cantidad de crudo producido por pirólisis (S2) puede ser afectada por la cantidad original de materia orgánica en la roca (Espitalié et al., 1980; Horsfield y Douglas, 1980); *c*) que el rendimiento de los hidrocarburos producidos por la pirólisis (S2) sean independientes de la matriz mineral asociada (Katz, 1983); *d*) que la muestra presente valores anormales de madurez térmica (Peters, 1986).

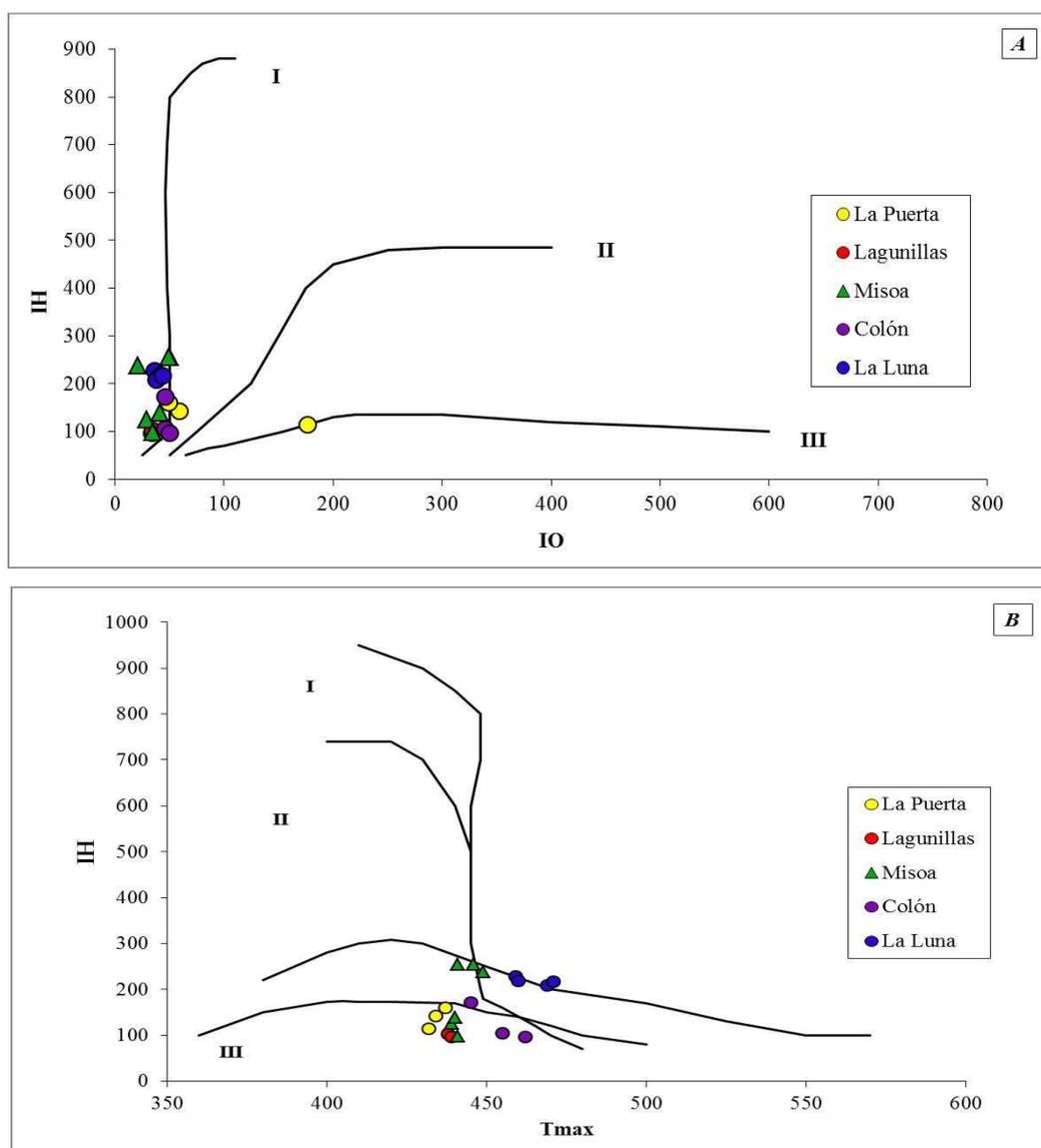


Figura 24: A) Diagrama de Van Krevelen modificado; B) gráfico IH vs. Tmax

Asimismo, la Figura 25 combina la temperatura máxima de pirólisis y el índice de producción, para cada formación muestreada en los pozos W-53 y LC-1, con el fin de establecer si los respectivos querógenos son inmaduros, maduros y sobremaduros (Bannejee et al., 1998).

No obstante, la gráfica Tmax (°C) vs. Índice de producción (IP) representa además dos aspectos que en ocasiones pueden restar utilidad a la misma: la presencia de materia orgánica inerte (querógeno oxidado/inertinita) y la posible contaminación por bitumen migrado o aditivos de perforación (Sonibare et al., 2005).

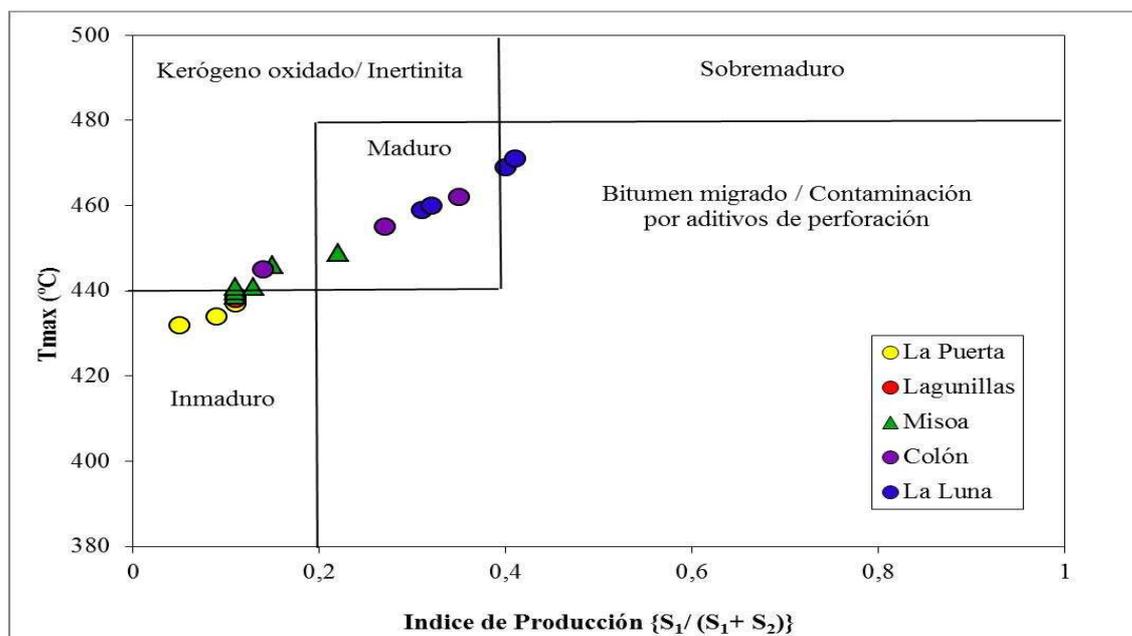


Figura 25: Gráfica Tmax vs. IP

5.7.2. Modelización térmica 1D

Con la finalidad de evaluar la madurez de la roca madre (La Luna) y la historia de soterramiento, así como los procesos de generación y expulsión de petróleo para el Área Ceuta Sureste, se ha realizado una modelización térmica 1D de dicha área utilizando el software *BasinMod*.

La modelización térmica y de enterramiento está fundamentada en el modelo TTI o de índice de tiempo y temperatura, que permite una aproximación real de la evolución térmica de una cuenca petrolera (Lopatin, 1971). En este caso, la modelización térmica se realiza en base al método de “back-stripping”, que consiste en ir descomponiendo cada una de las unidades estratigráficas hacia atrás en el tiempo (Steckler y Watt, 1978), para lo cual es necesario el conocimiento de la litología y edades de las unidades estratigráficas para cada uno de los pozos (LC-1 y W-53), los hiatos y las erosiones, etc.

La aplicación del método requiere la construcción de una curva de enterramiento de la zona de estudio basada en la edad y profundidad actual de los materiales. La curva de subsidencia se sobrepone a una representación gráfica de isotermas a lo largo del tiempo para cada uno de los dos sondeos considerados. En ambos casos, el punto de intersección entre la curva de subsidencia con las isotermas define los intervalos de tiempo-temperatura usados para el cálculo de la madurez térmica (Waples, 1980). Para

la reconstrucción del soterramiento se ha hecho uso de todos los datos geológicos y parámetros geoquímicos orgánicos posibles (gradiente geotérmico, flujo de calor, porosidad, características del querógeno, grado de maduración, etc.). En el modelo 1D utilizado, la temperatura a una determinada profundidad depende del flujo de calor en superficie y de una determinada conductividad térmica (Allen y Allen, 1990).

A partir de la integración de la información geológica (Alcalá, 2013), petrofísica (Rodríguez et al., 1997) y los resultados geoquímicos del apartado anterior, se logró la introducción de datos en el software *BasinMod* para las posteriores simulaciones. Se ha supuesto una temperatura de superficie de 27 °C en el área Ceuta Sureste y una conductividad térmica de 2 W/m·K para la columna sedimentaria estudiada, así como una radioactividad litosférica promedio (Williams y Anderson, 1990) y unos gradientes geotérmicos para los pozos LC-1 y W-33 de 23 y 27 °C/km, respectivamente (Grobas, 2008). Como resultado, los valores de BHT para los sondeos LC-1 y W-33 fueron 176 y 170 °C, respectivamente. Asimismo, se estimaron las respectivas temperaturas de enterramiento (151 y 165 °C) a partir de los valores de la reflectancia de la vitrinita (Estupiñan, 2005), de acuerdo con lo propuesto por Barker y Pawlewicz (1994).

Las calibraciones fueron realizadas con los valores de % Ro, Tmax y BHT (temperatura del fondo) en los pozos LC-1 y W-53 (ver Tablas 7 y 8), con las tendencias calculadas por simulación, obteniendo buenas correlaciones. Para lograr obtener el mejor ajuste del modelo a los datos medidos, se utilizó un flujo de calor variable, sobre la base de la evolución tectónica del área de estudio (Mann et al., 2006) y el denominado modelo del “rifting” enfriado (McKenzie et al., 1978; Kuznir et al., 1995).

Los valores del flujo de calor se determinaron en base a una serie de premisas (Parnaud et al., 1995): *a*) incremento durante el Jurásico hasta 70 mW/m² y disminución durante el Cretáceo; *b*) ligero aumento (50 a 58 mW/m²) del Paleoceno al Eoceno como consecuencia de una fase extensional ocasionada por la interacción entre la Placa del Caribe con la Placa Sudamericana, lo cual creó flexura cortical y permitió el escape de calor a lo largo de las fallas preexistentes; *c*) ligera disminución del flujo de calor (58 a menos de 50 mW/m²) del Oligoceno hasta el Mioceno, permaneciendo el flujo de calor aproximadamente constante durante los últimos 15 Ma (Rodríguez et al., 1997).

En la construcción del modelo geológico se consideraron dos erosiones relativas al Área Ceuta Sureste, una principal durante el Eoceno con espesores erosionados que varían entre 750 y 1800 m, observándose los mayores espesores hacia la zona más meridional, y una erosión más pequeña en el reciente con un espesor constante de ~150 m. Una tercera erosión fue considerada hacia el área de La Ceiba, específicamente en el Paleoceno, con un espesor erosionado de aproximadamente 300 m (Rodríguez et al., 1997).

En consonancia con lo reportado previamente en la zona sur-suroeste del Lago de Maracaibo (Talukdar y Marcano, 1994), las modelizaciones 1D para los pozos LC-1 y W-53 permitieron corroborar la existencia de dos pulsos principales de generación y expulsión en relación con el área bajo estudio: una primera carga generada en el Eoceno (46-39 Ma), localizada al noreste del área Ceuta Sureste, y una segunda pulsación durante el Neógeno-Cuaternario (18-0 Ma), al sur de dicha área. Como se ha evidenciado en la presente investigación, estas dos pulsaciones de generación y expulsión de petróleo están directamente relacionadas con los distintos grupos de crudos estudiados en dicha área.

Los gráficos de la geohistoria de enterramiento para los pozos LC-1 y W-53 son muy similares (Fig. 26), indicando que un primer “momento crítico” (Magoon y Dow, 1994) en el área bajo estudio comenzó en el Eoceno (~45 Ma), específicamente hacia el noreste de zona de Ceuta, donde el soterramiento era mayor en ese tiempo y las altas temperaturas y presiones permitieron que la roca madre (Fm. La Luna) alcanzara el grado de madurez necesario para la generación y expulsión de petróleo ($R_o \sim 0,63$ %). Los hidrocarburos expulsados durante este primer pulso, migraron hacia los reservorios del Eoceno (Formación Misoa).

Un segundo evento importante de expulsión y migración de hidrocarburos ha venido ocurriendo desde el Mioceno (~15 Ma) hasta la actualidad, como consecuencia del levantamiento de Los Andes; lo que ha producido a su vez el basculamiento de la cuenca y el soterramiento de la zonas más someras al sur del área estudiada, permitiendo que la roca madre alcanzará y superará ($R_o \sim 0,94$ %) el grado de madurez necesario para la generación, expulsión y migración del petróleo. De igual modo que en

el caso del primer “momento crítico”, ya estaba depositada la Formación Misoa que actúa como reservorio principal.

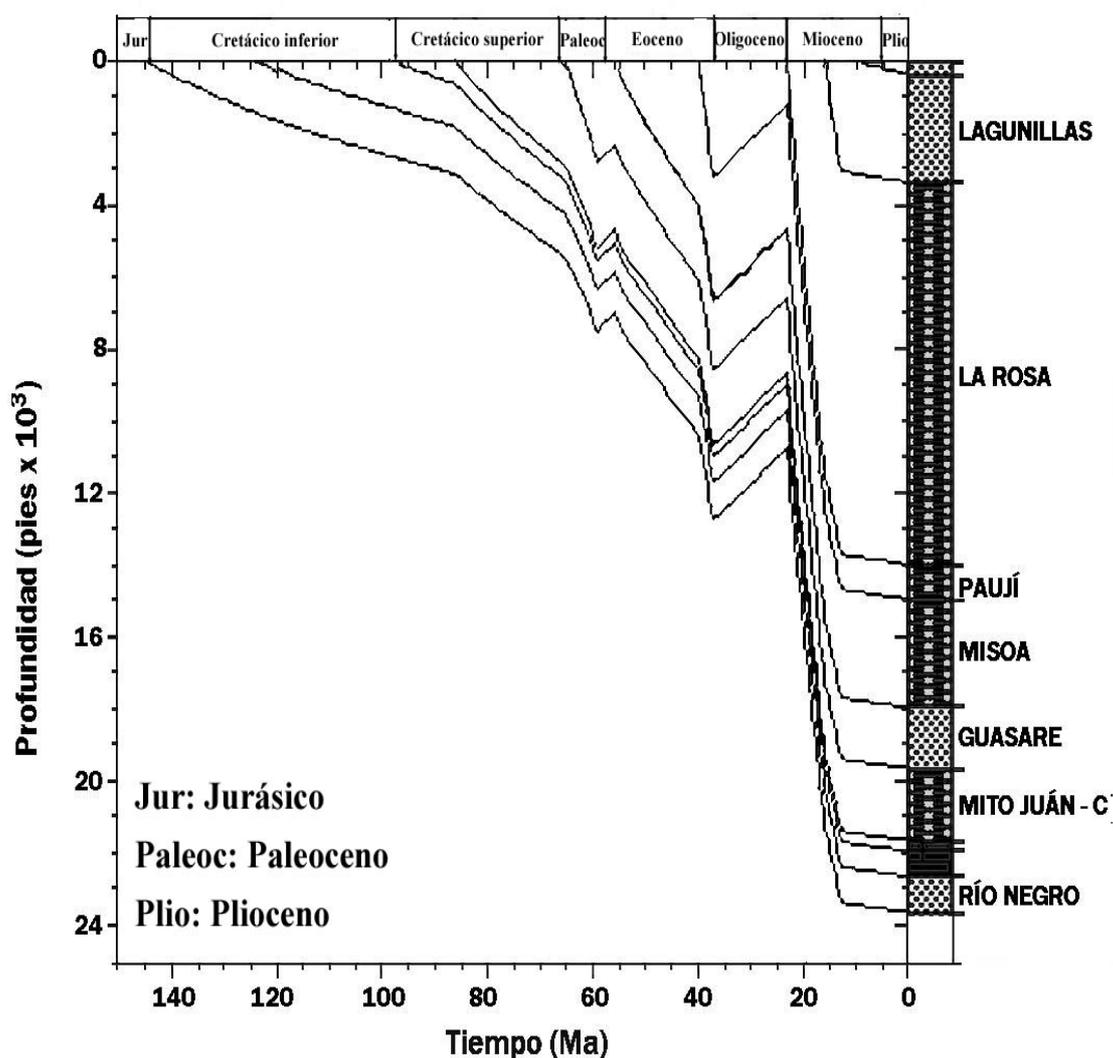


Figura 26: Gráfico de la geohistoria de enterramiento de LC-1 y W-53

Por último, al representar gráficamente las relaciones $20S/20R$ y $\beta\beta/\alpha\alpha$ relativas a C_{29} esteranos (Gratzer et al., 2011), se observa que los 48 crudos del Área Ceuta Sureste probablemente migraron desde la roca madre al reservorio a través de fallas (ver Anexo 10 y Fig. 27), lo que está de acuerdo con lo reportado por Talukdar et al. (1986); por el contrario, el crudo W-20 habría sido alterado por geocromatografía durante el proceso de migración secundaria. Las principales rutas de migración (sistema de fallas) en el área estudiada tienen buena conexión desde la roca madre hasta los reservorios y, para cada una de las pulsaciones registradas, estuvieron activas (Benkovics et al., 2000), por lo que se puede decir que hay sincronía en el sistema petrolero del área estudiada

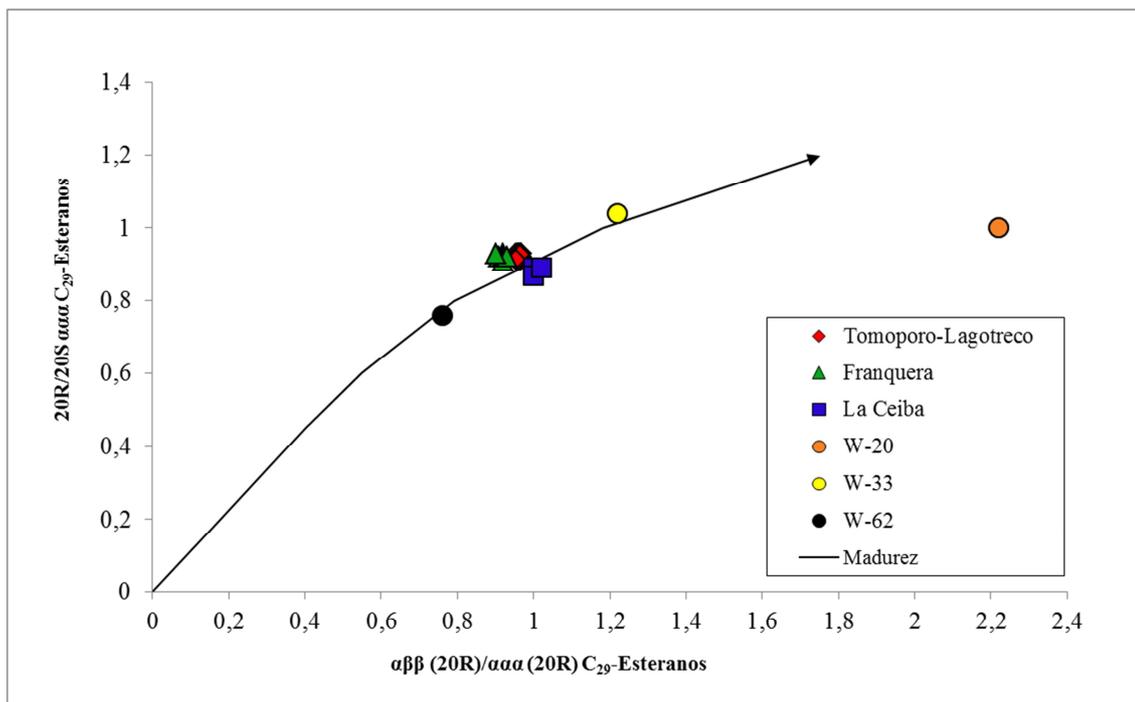


Figura 27: Gráfico 20S/20R vs. $\beta\beta/\alpha\alpha$ para los crudos objeto de estudio

CONCLUSIONES

De la integración de los resultados obtenidos a partir de la caracterización geoquímica de un conjunto de crudos del yacimiento Eoceno B-4 (Fm Misoa) y muestras de rocas objeto de estudio en el Área Ceuta Sureste de la costa oriental del Lago de Maracaibo, es posible alcanzar una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

1) Se demuestra la existencia de un solo tipo genético de crudo en el Área Ceuta Sureste; siendo numerosos los indicadores geoquímicos que apoyan esta conclusión: las distribuciones de *n*-parafinas, esteranos y terpanos; la relación entre los metales vanadio y níquel; la huella isotópica del carbono o la ratio entre los hidrocarburos isoprenoides fitano y pristano, entre otros parámetros.

2) La materia orgánica precursora de los crudos analizados representa un paleoambiente deposicional marino, sin mayor influencia de materiales de origen continental; el medio de sedimentación ha sido determinado como de carácter fuertemente reductor, con una columna de agua anóxica suprayacente, y asociado con el depósito de lodos calcáreos. Este hecho recibe apoyo, entre otros, de un patrón común de distribución de *n*-alcanos, ratios de fitano a pristano próximas a uno; concentraciones elevadas de azufre y metales traza, predominancia del C₂₃ triciclopiliprenano y distribución de esteranos C₂₇-C₂₈-C₂₉.

3) Considerando que los resultados obtenidos a partir de los crudos bajo estudio (V/Ni, distribuciones de *n*-alcanos, esteranos y terpanos, huellas isotópicas del carbono, etc.) son muy similares a los datos característicos de los extractos de la Formación La Luna previamente reportados en la literatura; se concluye que esta unidad del Cretácico Tardío es la principal roca madre de los crudos analizados.

4) El estudio sobre diversos parámetros moleculares de madurez térmica para los crudos estudiados (relaciones isoméricas de esteranos y homohopanos, índice y ratio de metilfenatrenos, etc.), indican que la materia orgánica parental de los mismos presentaría una madurez térmica intermedia, con niveles equivalentes a condiciones de zona máxima de ventana de petróleo ($R_o \sim 0,8-0,9 \%$), a excepción de los crudos W-62 ($R_o \sim 0,63 \%$) y W-20 ($R_o \sim 0,94 \%$).

5) Basándose tanto en las características generales (gravedad API y composición SARA) como en determinados parámetros moleculares (norPr/TT23, BP/TA28R o Ts/Tm), cinco grupos de crudos fueron identificados sin tener en cuenta el crudo W-20: los crudos localizados en los campos Lagotreco y Tomoporo, excepto los derivados de los pozos W-33 y W-62, a su vez diferentes entre sí; los tres crudos procedentes del Campo La Ceiba y, finalmente, los seis crudos correspondientes al Campo Franquera.

6) La presencia conjunta de 25-norhopanos, *n*-parafinas y hopanos regulares en todos los crudos bajo estudio exceptuando la muestra W-20, entre otras evidencias, indica que los crudos de La Ceiba, Tomoporo, Lagotreco y Franquera son el resultado de la mezcla de una primera pulsación de crudo paleobiodegradado, que fue generado y expulsado por la Fm. La Luna en la fase inicial de la ventana de petróleo ($R_o \sim 0,63 \%$), con una segunda carga de crudo inalterado que se generó a partir de la misma roca madre, asimismo, cuando ésta hubo alcanzado el pico de generación de petróleo ($R_o \sim 0,94 \%$).

7) La integración de los resultados geoquímicos obtenidos mediante la técnica de la “huella digital” y por espectroscopía infrarroja con la información geológica-estructural preexistente permitió estudiar la compartimentación lateral dentro del yacimiento B-4 en el área Ceuta Sureste, la cual estaría asociada a efectos de las estructuras (fallas) que dividen al yacimiento en los diferentes bloques o subáreas y, probablemente, a diferencias petrofísicas dentro de las subáreas B y C. En detalle, existe continuidad lateral entre las sub-áreas A, B, C, D y E, así como dentro de cada una de ellas, salvo los subcompartimentos correspondientes a los pozos W-62 y W-33. Por el contrario, la falla Corredor 1 separa los campos Franquera y Tomoporo; mientras que la falla R3, sellante sólo hacia el este, separa los campos Franquera y La Ceiba. Asimismo, se concluye la existencia de continuidad lateral dentro de la subárea de Franquera; no así en el caso del Campo La Ceiba, donde el pozo LC-5 parece estar relacionado con un subcompartimento distinto al de los pozos LC-4 y LC-6.

8) Los análisis de muestras de rocas permitieron evaluar las diferentes formaciones que atravesaron los pozos W-53 y LC-1, determinando los niveles de madurez térmica actual para cada una de ellas en el Área Ceuta Sureste; de manera que mientras las formaciones superiores (Mioceno y Eoceno) se encuentran entrando en ventana de

petróleo, la Formación La Luna se encuentra entre 1,1 y 1,4 % (% Ro medida), lo que permite inferir que la madurez térmica de esta roca madre se encuentra en el final de ventana de petróleo y comienzo de ventana de gas. Adicionalmente, los porcentajes de carbono orgánico total en el rango 2-3 %, obtenidos para esta última Formación, son considerados como normales a buenos para la generación de petróleo.

9) La modelización 1D realizada para la zona de estudio confirma la doble cocina (Eocena y post-Oligocena) previamente reportada hacia el sur de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Al menos dos eventos de generación y expulsión fueron identificados: uno en el Eoceno (46-39 Ma), localizado al noreste, y otro durante el Neógeno-Cuaternario (15-0 Ma), ubicado al centro-oeste sur del Área Ceuta Sureste, luego del levantamiento de Los Andes que produjo, a su vez, el basculamiento de la cuenca provocando la expulsión y migración de hidrocarburos hacia el sur de dicha área. Asimismo, estas pulsaciones estarían directamente relacionadas con los grupos de crudos antes referidos; notándose en algunos casos (crudos W-62 y W-33) una clara predominancia de uno u otro pulso. En concreto, los pozos W-62 y W-33 parecen estar relacionados con sendos subcompartimentos correspondientes al Miembro Misoa B-4 que, por re-migración del petróleo, variaciones petrofísicas y/o sellos sobrevenidos en dicho yacimiento en el Campo Lagotrecó, habrían acumulado petróleo paleobiodegradado del primer pulso (Eoceno) con poca o ninguna contribución de la segunda carga (Neógeno-Cuaternario) o, en el caso del pozo W-33, crudo inalterado de la segunda pulsación con escasa contribución del primer pulso.

REFERENCIAS

Acevedo, S., Gutiérrez, L.B., Escobar, G. (1982). "Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco." *Acta Cient. Venez.*, vol. 33, 440- 444.

Alberdi, M., Lafargue E. (1993). "Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group _Upper Cretaceous., Interior Mountain Belt, Eastern Venezuela". *Organic Geochemistry*, vol.20, 425–436.

Alberdi, M., López, C. (1996). "Biomarker 18 α (H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems". *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 13, 751-759

Alberdi, M., López, L. (2000). "Biomarker 18 α (H)-oleanane: A geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems". *Journal of South American Earth Sciences* 13, 751-760.

Alberdi, M., Tocco, R. (1999). "Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Aptian–Albian) and La Luna Formation (Cenomanian–Campanian), Venezuela". *Chemical Geology*, vol.160, 19–38.

Alberdi, M., Toro, C. (1993). "Caracterización isotópica preliminar de $\delta^{13}\text{C}$ en crudos y rocas madres de las cuencas marinas Apure-Lago de Maracaibo. Los Teques". Reporte interno PDVSA Intevep, N° Int. 02719.

Alcalá, M. (2013). "Evaluación de la unidad petrolífera b1 de la formación Misoa entre las áreas de Franquera y La Ceiba occidente". Trabajo de Grado. Universidad de Zulia, Venezuela.

Aldershoff, W.G. (1953). "Crude oil studies in Western Venezuela - the establishment of a genetical relation between oil source beds and crude oil by means of tracers (vanadium, nickel, porphyrins)", Caracas, Maraven S.A., EPC Report n° 24968, Informe interno, pp.40.

Alexander, M. (1981). "Biodegradation of chemicals of environmental concern". *Science*, vol. 211, 132–138.

Ali, M.F. y Abbas, S. (2006). "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils". *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, 573-584.

Allen y Allen, (1990). "Basin Análisis Principles and Applications". Blackwell Sciences LTD, pp. 451.

Al-Shrahistani, H., Al-Sthyia, M.J. (1972). "Vertical migration of oil in Iraqi oil fields. Evidence based on vanadium and nickel concentrations". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 36, 929-938.

Ambrose, W.A., Ferrer, E.R., Dutton, S.P., Wang, F.P., Padron, A., Carrasquel, W., Yeh, J.S., Tyler, N. (1995). "Production optimization of tide-dominated deltaic reservoirs of the lower Misoa Formation (Lower Eocene), LL-652 Area, Lagunillas Field, Lake Maracaibo, Venezuela". University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Report of Investigations, vol. 226, 46.

Anderson, T.W. (1984). "An introduction to multivariate statistical analysis". John Wiley & Sons.

Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle A., Connan, J., Albrecht, P. (1983). "Ocurrente and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum". *Advences in Organic Geochemistry 1982*, 659-676.

Arfaousi A., Montacer M., Kamoun F. and Rigane, A. (2007). "Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Y presian source rocks in central-northern Tunisia". *Marine Petroleum Geology*, vol. 24, 566-578.

Ascue, C.A. (2007). “Aplicación de parámetros geoquímicos y fisicoquímicos en correlaciones crudo-roca madre: Formación La Luna-crudos del Campo Centro lago”. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Audemard, F.E., (1991). “Tectonics of western Venezuela”. Ph.D Thesis. Houston,Rice University, pp. 245.

Audemard, F.E., Audemard, F.A. (2002). “Structure of the Mérida Andes, Venezuela: Relations with the South America-Caribbean geodynamic interaction”. *Tectonophysics*, vol. 354, 299- 327.

Azpiritxaga, I. (1991). “Carbonate Depositional Styles Controlled by Siliciclastic Influx and Relative Sea Level Changes, Lower Cretaceous, Central Lake Maracaibo, Venezuela”. PhD Tesis. University of Texas at Austin. Texas, EEUU, 151 p.

Babb S., Mann, P. (1999). “Structural and sedimentary development of a Neogene transpressional plate boundary between the Caribbean and South American plates in Trinidad and the Gulf of Paria”, en Mann, P., ed., *Caribbean basins: Sedimentary basins of the world*, vol. 4, Amsterdam, Netherlands, Elsevier Science B.V., 495–557.

Bailey, N.J.L., Evans, C.R., Mimer, C.W.D. (1974). “Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from western Canada basin”. *A.A.P.G Bull.*, vol. 58, 2284-2294.

Bakr, M.M.Y., Wilkes, H., (2002). “The influence of facies and depositional environment on the occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in crude oils: a case study from the Gulf of Suez, Egypt”. *Organic Geochemistry*, vol. 33, 561-580.

Bannerjee, A., Sinha, A.K., Jain, A.K., Thomas, N.J., Misra, K.N., Chandra, K. (1998). “A mathematical representation of Rock-Eval hydrogen index vs. Tmax profiles”. *Organic Geochemistry*, vol. 28, 43-55.

Barakat, A.O., El-Gayar, M.S., Mostafa, A.R. (1997). "An organic geochemical investigation of crude oils from Egypt". *Fuel Processing Technology*, vol. 51, 127-135.

Barker, C.E., Pawlewicz, M.J., (1994). "Calculation of vitrinite reflectance from thermal histories a peak temperatures: A comparison methods". *Geological Surveys*, vol. 1, 1-13.

Bartok, P. (1993). "Prebreakup geology of the Gulf of Mexico-Caribbean: its relation to Triassic and Jurassic rift Systems of the region". *Tectonics*, vol. 12, 441-459.

Bartok, P., Reijers, T. J. A. Juhasz, I. (1981). "Lower Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo basin, Venezuela, Sedimentology, Diagenesis and Petrophysics". *A.A.P.G Bull.*, vol. 65, 1110-1134.

Behar, F., Beaumont, V., Penteadó, H.L. (2001). "Rock-Eval 6 technology: Performances and developments", *Oil & Gas Sci. Technol., Rev. IFP*, vol. 56, 111-134.

Benkovics, L., León, F., Sarzalejo, S., Luna, F., Peña, A., Díaz, J., Sornes, G., Quintero, J., Morales, J., León, K., Helwig, J. (2000). "Geologic structure and deformation sequence of the Barúa-Motatan area, eastern margin of Maracaibo basin, Zulia Oriental, northern Venezuelan Andes". *Sociedad Venezolana de Geólogos, Caracas, Mem. VII Simposio Bolivariano. Exploración Petrolera de las Cuencas Subandinas*, 150-160.

Bennett, B., Larter, S. (2008). "Biodegradation scales: Applications and limitations". *Organic Geochemistry*, vol. 39, 1222-1228.

Bennett, P.C., Siegel, D.E., Baedeker, M.J., Hult, M.F. (1993). "Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer". *Hydrogeology and inorganic geochemistry: Applied. Geochemistry.*, vol. 8, 529-549.

Berg R.R. (1975). "Capillary pressures in stratigraphic traps". A.A.P.G Bull., vol. 59, 939-956.

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.

Bockmeule, H., Baker, C., Dickey, P.A. (1983). "Geology and geochemistry of crude oils, Bolivar Coastal fields, Venezuela". A.A.P.G Bull., vol. 67, 242 – 270.

Boesi, T., Galea, F., Rojas, G., Lorente, M.A., Duran, I., Velásquez, M. (1988). "Stratigraphic study of the North Andean Flank". III Bolivarian Symposium: Petroleum Exploration of the Sub-Andean Basin. Caracas, March 13-16, 1-41 pp

Boettcher, S., Jackson, J., Quinn, M., Neal, J. (2003). "Lithospheric structure and supracrustal hydrocarbon systems, offshore eastern Trinidad", in C. Bartolini, R. Buffler, y J. Blickwede, eds., The circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics. A.A.P.G Memoir, vol. 79, 97– 100.

Bonilla, J.V., Engel, M.H. (1988). "Chemical alteration of crude oils during migration through quartz and clay minerals", in Mattavelli L. and Novelli L., eds., Advances in Organic Geochemistry 1987, Organic Geochemistry., vol. 13, 503-512.

Bonilla, J.V., 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, Organic Geochemistry., vol. 10, 181-190.

Bordenave, M.L. (1993). "*Applied Petroleum Geochemistry*" Paris, Editions Technip, 524p.

Bracho, E. (2010). "Geoquímica de crudos cretáceos del Lago de Maracaibo". Tesis de Maestría. Universidad de Zulia, Maracaibo.

Bralower, T.J. y Lorente, M.A. (2003). "Paleogeography and stratigraphy of the La Luna Formation and related Cretaceous anoxic depositional systems". *Palaios*, vol.18, 301-304.

Brodjick, J.F. (1967). "Contribuciones de la Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía y Petrología". Maracaibo basin Eocene nomenclature Committee III, The Misoa Trujillo Formation. Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía y Petrología, Boletín informativo, vol. 1, 1-19.

Budzinski, H., Garrigues, Ph., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J.L. (1995). "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, 2043-2056.

Budzinski, H., Raymond, N., Nadalig, T., Gilewicz, M., Garrigues, P., Bertrand, J.C., Caumette, P. (1998). "Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community". *Organic Geochemistry*, vol. 28, 337-348.

Cabrera, L.M. (1986). "Estudio de las características generadora de hidrocarburos de la Formación La luna mediante hidropirolisis". Caracas, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias y Facultad de Ingeniería, Post-Grado en Geoquímica, Tesis de Grado de maestría, 137 p.

Cassani, F., Eglinton, G. (1991). "Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils 2". Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology*, vol. 91, 315-333.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., De Toni, B. (1988a). "Geoquímica orgánica de los crudos venezolanos. Simposio Bolivariano: Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas". Memoria, Tomo II, 613-637.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U. (1988a). "Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin". *Organic Geochemistry*, vol. 13, 73–80.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U. (1988b). "Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin". *Organic Geochemistry*, vol. 13, 73-80.

Castillo, M.V. (2001). "Structural analysis of Cenozoic fault systems using 3D seismic data in the southern Maracaibo Basin, Venezuela". Unpublished PhD dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, 189.

Castillo, M., Mann P. (2006). "Cretaceous to Holocene structural stratigraphic development in south Lake Maracaibo, Venezuela, inferred from well and three-dimensional seismic data". *A.A.P.G. Bull*, vol. 90, 529-565.

Chakhmakhchev, A.R, Suzuki, N, Suzuki, M, Takayama, K. (1996). "Biomarker distributions in oils from the Akita and Niigata Basins, Japan". *Chemical Geology*, vol. 133, 1-14.

Chakhmakhchev, V.A., Punanova, S.A., Zharkov, N.I. (1983). "Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies)". *Intern. Geol. Rev.*, vol.25, 1223-1228.

Chedid,R., Abreu,A., Yoris, F. (2002). "Detecting non drained sand bodies in mature oil field, Tia Juana, Zulia State, Venezuela". XVI World petroleum Congress, CD Memoir.

Clark, J.P., Philp R.P. (1989). "Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin", Alberta. *Canadian Petroleum Geologist Bulletin*, vol. 37, 401-416.

Cohem, M. (1998). "Geología Básica". Ediciones FLSTP, Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

Coney, P.M., Lorente, M.A. (2009). "A structuring event of Campanian age in western Venezuela, interpreted for seismic and paleontological data". Geological Society, London, Special Publications, vol. 328, 687-703.

Connan J., Cassou A.M. (1980). "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels": *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, 1-23.

Connan, J.,(1984). "Biodegradation of crude oils in reservoirs", in Brooks J. and Welte D.H., (eds.) *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 1, 299-305.

Cooney, P.H., Lorente, M. A. (1997). "Implicaciones tectónicas de un evento estructural en el Cretácico Superior (Santoniense–Campaniense) de Venezuela Occidental". *Memorias del VIII Congreso Geológico Venezolano, Isla de Margarita. Sociedad Venezolana de Geólogos, I*, 195–204.

Cooper, M. A., Addison, F. T., Álvarez, R., Coral, M., Graham, R. H., Hayward, A. B., Howe, S., Martinez, J., Naar, J., Peñas, R., Pulham, A. J., Tabor A. (1995). "Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera and Middle Magdalena Valley, Colombia", *A.A.P.G Bull*, vol. 79, 1421–1443.

Creek, J.L., Schrader, M.L., (1985). "East Painter reservoir, an example of a compositional gradient from a gravitational field", in, *Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE*, paper No. 14411, Las Vegas.

Crowley, S., Warwick, P., Ruppert, L., Pontolillo, J. (1995). "The origin and distribution of HAP elements in relation to maceral composition of the A1 lignite bed (Paleocene, Calvert Bluff Formation, Wilcox Group)", *Calvert Mine Area, East-Central Texas. USGS Open-File Report 95-595*, 1–10.

Curiale, JA. (1984). "Distribution and occurrence of metals in heavy crude oils and solid bitumens: implications for petroleum exploration. Exploration for heavy crude oil and bitumen". A.A.P.G Research Conference, 40.

Davis, JC. (1973). "Statistics and data analysis in geology. New York: Wiley.

De Toni, B., Loureiro, D., Coletta, B., Roure, F., Gou, Y., Márquez, C. (1994). "Análisis geológico integrado de las Cuencas de Barinas y Maracaibo, Síntesis estructural." Informe Técnico. Los Teques, INTEVEP S.A.

Dengo, C., Covey, M. (1993). "Structure of the Eastern Cordillera of Colombia: Implications for Traps and Regional Tectonics". A.A.P.G Bull, vol. 77, 1315-1337.

Di Croce, J., Bally, A.W., Vail, P. (1999). "Sequence stratigraphy of the Eastern Venezuelan Basin". En Mann, P. Ed., Caribbean Basins: Sedimentary Basins of the World, vol. 4, 417-474, Elsevier, Amsterdam.

Díaz de Gamero, M. L. (1996). "The changing course of the Orinoco River during the Neogene a review". Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, vol. 123, 385-402.

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, 216 - 222.

Dill, H., Teschner, M., 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". Chemical Geology, vol. 67, 307-325.

Donnelly, T.W. (1989). "Geologic history of the Caribbean and Central America". En: Bally, A.W y Palmer, A.R., eds. An Overview. The geology of North America. Geological Society of America Boulder, C.O, 299-321.

Donnelly, T. W. (1989). "Geologic history of the Caribbean and Central America". In: BALLY, A. W. & PALMER, A. R. (eds) An Overview. The Geology of North America, A. Geological Society of America, oulder, CO, 299–321.

Dow, W.G. (1977). "Kerogen studies and geological interpretations", J. Geochemistry Exploration, vol. 7, 77 – 89.

Durand B. (2003). "A history of organic geochemistry", Oil & Gas Sci. Technol., vol. 56, 203-231.

Durand, B. (1980). "Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks", Paris, Editions Technip, pp.512.

Eglinton, G., Hajibrahim, S.K., Maxwell, J.R., Quirke J.M.E. (1980). "Petroporphyrins: Structural elucidation and the application of HPLC fingerprinting to geochemical problems", in Douglas A.G. and Maxwell J.R., eds., Advances in Organic Geochemistry 1979. Oxford, Pergamon Press, 193-203.

Eisma, E., Gransch, J.A. (1955). "Geochemical aspects of the occurrence of porphyrins in West Venezuela mineral oils and rock", Caracas, Maraven S.A., Expl. Rep. N° 1403, Informe interno, pp. 27.

Ekweozor, C.M., Okogun, J.I., Ekong, D.E.U., Maxwell, J.R. (1981). "C₂₄–C₂₇ Degraded triterpanes in Nigerian petroleum: novel molecular markers of source/input or organic maturation?". Journal of Geochemical Exploration, vol. 15, 653-662.

Erlich R.N., Palmer-Koleman S.E., Antonieta Lorente, M. (1999). "Geochemical characterization of oceanographic and climatic changes recorded in upper Albian to

lower Maastrichtian strata, western Venezuela”. *Cretaceous Research*, vol. 20, 547–581.

Erlich, R.N., Barrett, S.F. (1992). “Petroleum geology of the Eastern Venezuela Foreland Basin. Foreland Basins and Fold Belts”. *A.A.P.G Memoir*, vol. 55, 341-362.

Escalona, A., Mann, P. (2006b). “Sequence-stratigraphic analysis of Eocene clastic foreland basin deposits in central Lake Maracaibo using high-resolution well correlation and 3-D seismic data”: *A.A.P.G Bull.*, vol. 90, 581– 623.

Escalona, A. (2003). “Regional tectonics, sequence stratigraphy and reservoir properties of Eocene clastic sedimentation, Maracaibo Basin, Venezuela”. Ph.D. dissertation, University of Texas at Austin, Austin, Texas, 222 p.

Escalona, A., Mann, P. (2003). “Paleogene Depocenter along the Northeast Margin of the Maracaibo Basin: Structure along an Exhumed, Eocene Age Lateral Ramp Fault in the Maracaibo Basin, Western Venezuela”. Adapted from “extended abstract” for presentation at the A.A.P.G Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, 7p.

Escalona, A., Mann, P. (2006). “Geologic-tectonic synthesis for the northern margin of South America from the late Cretaceous to Recent”, SOVG (expanded abstract).

Escalona, A., Mann, P. (2003b). “Three-dimensional architecture and evolution of the Eocene pull-apart basin, Central Maracaibo basin, Venezuela”. *Marine and Petroleum Geology*, vol. 20, 141-161.

Escalona, A., Mann, P. (2006a). “Tectonic controls of the right-lateral Burro Negro tear fault on Paleogene structure and stratigraphy, northeastern Maracaibo Basin”. *A.A.P.G Bull.*, vol. 90, 479– 504.

Escalona, A., Mann, P. (2006c). “An overview of the petroleum system of Maracaibo Basin”, *A.A.P.G Bull.*, vol. 90, 653– 674.

Escalona, A., Mann, P., Bolivar Group (2004). "Tectonic reconstructions of sedimentary basins associated with the proto-Maracaibo and proto-Orinoco rivers: New constraints from BOLIVAR and GULFREX seismic data". AGU Annual convention, San Francisco, poster presentation.

Escobar, M. (1987). "Geoquímica Orgánica del Petróleo en la Región Nor-central de la Costa Occidental del Lago de Maracaibo", Caracas, Universidad Central de Venezuela, Tesis Doctoral, 380 p.

Escobar, M. (1983). "Caracterización geoquímica de los crudos en la costa occidental del Lago de Maracaibo". Caracas, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Instituto de geoquímica, Tesis de Maestría, 129 p.

Escobar, M., Márquez, G., Azuaje, V., Da Silva, A., Tocco, R. (2012). "Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela". *Fuel*, vol. 97, 186–196.

Escobar, M., Márquez, G., Inciarte, S., Rojas, J., Esteves, I., Malandrino, G. (2011). "The organic geochemistry of oil seeps from the Sierra de Perijá eastern foothills, Lake Maracaibo Basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, vol. 42, 727-738.

Escobar, M., Pasquali, J. (1985). "Migración Secundaria y Acumulación de Crudos en el Yacimiento del Eoceno en el campo Boscán, Cuenca del Lago de Maracaibo". En: *Memorias VII Congreso Geológico Venezolano, Barquisimeto, Tomo 3*, 1472-1495.

Espitalié, J., Deroo G., Marquis, F., (1985a). "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications". Première partie. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, vol. 40, 563-579.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F. (1986): "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications". Troisième partie : *Rev. Inst. Fr. Pét.*, vol. 41, 73-90.

Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., (1985b): "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications". Deuxieme partie : Rev. Inst. Fr. Pét., vol. 40, 755-784.

Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B. (1980). "Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: Influence on petroleum generation and migration", A.A.P.G. Bull., vol. 64, 59-66.

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, 23-42.

Estupiñan, J. (2005). "Control diagenético sobre la calidad de los reservorios de las areniscas "U" y "T" de la Fm Napo del Cretácico de la Cuenca Oriente, Ecuador. Modelización térmica y su relación con la generación de hidrocarburos". Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Geología. Tesis Doctoral, pp. 244.

Eva, A., Burke, K., Mann, P., Wadge, G. (1989). "Four-phase tectonostratigraphic development of the southern Caribbean". Marine and Petroleum Geology, vol. 6, 9– 21.

Evans, C.R., Rogers, M.A., Bailey, N.J.L. (1971). "Evolution and alteration of petroleum in Western Canada", Chemical Geology., vol. 8, 147-170.

Everitt, B.S. (1993). "Cluster Analysis". En Edward Arnold ed. Multivariate statistics. London: Oxford University Press, 42-50.

Farrimond, P., Taylor, A., Telnaes, N. (1998). "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation". Organic Geochemistry, vol. 29, 1181-1197.

Fernández, E., Marcano, O. (2003). "Diseño de pruebas de inyección de agua en las arenas B-4 del yacimiento Eoceno B-Superior, Campo Ceuta". Tesis de Grado. Universidad del Zulia, Maracaibo.

Filby, R. (1994). "Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins", ed. Parnell, J. Geological Society Special Publication, 203-218.

Filby, R.H. (1975). "The nature of metals in petroleum", in Yen T.F., ed., *The Role of Trace Elements in Petroleum*: London, Ann Arbor Science Publishers Inc., 31-58.

Fiorillo, G. (1976). "Revisión Geológica del post-eoceno costa Bolivar, Campo Mene Grande". Informe privado, Maraven, S.A., 26 p.

Flory, D.A., Lichtestein, H.A., Biemann, K., Biller, J.E., Barker, C. (1983). "Computer Process Uses Entire GC-MS Data". *Oil & Gas Jour.*, vol. 81, 91-98.

Ford, A., Houbolt, J.J.H.C. (1963). "Las microfacies del cretáceo de Venezuela occidental". *International Sedimentary Petrographical Serie*, vol. 6, 59.

Frimmel, A., Oschmann, W. y Schwark, L. (2004). "Chemostratigraphy of the posidonia black shale, SW-Germany: I – Influence of sea level variation on organic facies evolution". *Chemical Geology*, vol. 206, 177-198.

Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J.F., Márquez, G. (2008). "V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 61, 9-14.

Galarraga, F., Urbani, F., Escobar, M., Márquez, G., Martínez, M., Tocco, R. (2010). "Main factors controlling the compositional variability of seepage oils from Trujillo State, Western Venezuela". *Journal of Petroleum Geology*, vol. 33, 255-268.

Galimov, E.M. (2006). "Isotope organic geochemistry". *Organic Geochemistry*, vol. 37, 1200-1262.

Galimov, E.M., Frik, M.G. (1985) "Isotopic method of detection of oil source deposits". *Geokhimiya*, vol. 10, 1474–1485.

Gallango, O., Cassani, F. (1992). "Biological marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from the Maracaibo Basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, vol. 18, 215–224.

Gallango, O., Chin-A-Lien, M., Talukdar, S. (1984). "Estudio Geoquímico Regional de la Cuenca de Maracaibo". Los Teques, Intevep S.A., Gerencia de Ciencias de La Tierra, INT- 00907,84, Informe interno, 190 p.

Gallango, O., Novoa, E., Bernal, A. (2002). "The petroleum system of the central Perijá fold belt, western Venezuela". *A.A.P.G Bull.*, vol. 86, 1263-1284.

Garner, A.H. (1926). "Suggested nomenclature and correlation on the geological formations in Venezuela". *American Institute Min. and Met. Eng. Trans. Petrol. Develop. and Techn.* 677-684.

Ghosh, S., Odreman, O. (1989). "Estudio sedimentológico-paleoambiental del Terciario en la zona del valle de San Javier". Caracas, Estado Merida. *Bol. SVG.*, vol. 31, 36-46.

Giunta, G., Beccaluva, L., Celtori, M., Siena, F., Vaccaro, C. (2002). "The southern margin of the Caribbean plate in Venezuela: tectono-magmatic setting of the ophiolitic unit and kinematic evolution. *Lithos*, vol. 63, 19-40.

Gleim, W.K.T, Gatsis, J.G, Perry, C.J. (1975). "The Occurrence of molybdenum in petroleum". En Yen TF, editor. *The role of trace metals in petroleum*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 161–166.

Goldschmidt, V.M. (1954). "Geochemistry". Clarendon Press, Oxford.

González de Juana, C., Iturralde, J. M., Picard, X. (1980). "Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas". Tomo II. Editorial Foninves, Caracas, Venezuela, 1031 p.

González Padilla, L., Ortíz, H. (1976). “Geología de la región de Machiques- río Negro, distrito Perijá, Estado Zulia”. Bol. Geol. Pub. Esp, vol. 7, 527-540.

Goossens, H., De Leeuw, J.W., Van de Graaf, B., Schenk, P.A. (1984). “Tocophenols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils”. Nature, vol. 312, 440-442.

Gough, M.A., Rowland, S.J. (1990). “Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbon in petroleum”. Nature, vol.344, 648-650.

Graf, C. (1969). “Estratigrafía cuaternaria del noroeste de Venezuela”. Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía y Petrología., Bol. Inform, vol.12, 393-416.

Grantham, P.J., Lijmbach, G.W.M., Posthuma, J. (1988). “Origin of crude oils in Oman”. Journal of Petroleum Geology, vol. 11, 61-80.

Gratzer R., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Linzer H.G., Reischenbacher D., Schulz H.M., (2011). “Oil–oil and oil-source rock correlations in the Alpine Foreland Basin of Austria: Insights from biomarker and stable carbon isotope studies”. Marine and Petroleum Geology, vol. 28, 1171–1186.

Greibrokk, T., Lundanes, E. Norli, H.R., Dyrstad, K., Olsen, S.D. (1994). “Experimental simulation of oil migration-distribution effects on organic compound groups and on metal/metal ratios”. Chemical Geology, vol. 116, 281-299.

Grobas, J. (2008). “Caracterización geoquímica y evolución del sistema petrolífero en el sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo”. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Guedez, V., (1985). Revisión geológica y evaluación exploratoria del sector de Monay-Carora. VI Congreso Geológico Venezolano., vol. 5, 3103-3127

Guliano M., Mille G., Kister J., Muller J.F. (1988): “ Étude des spectres IRTF de charbons français déminéralisés et de leurs macéraux”. *Journal of Chimie Physique*, vol. 85, 963-970.

Hakimi, M.H, Abdullaha, W. H., Shalabya, M.R., (2011). “Organic geochemical characteristics of crude oils from the Masila Basin, eastern Yemen”. *Organic Geochemistry*, vol. 42, 465–476.

Harding, T.P., Tuminas, A.C. (1989). “Structural interpretation of hydrocarbon traps sealed by basement normal faults at stable flank of foredeep basins and at rift basins”. *A.A.P.G Bull.*, vol. 73, 812-840.

Hawkins, R., Chigne, N. (1982). “Evolución tectónica y fracturamiento de las calizas cretácicas en la costa occidental del lago: Barinas”. *I Jornadas Técnicas Corpoven*, pp.15.

Hays L.E., Grice, K., Foster, C.B., Summons R.E. (2012) “Biomarker and isotopic trends in a Permian–Triassic sedimentary section at Kap Stosch, Greenland”. *Organic Geochemistry*, vol. 43, 67-82.

Hedberg, H. D. y Sass., L.C. (1937). “Sinopsis de las formaciones geológicas de la parte occidental de la cuenca de Maracaibo, Venezuela”, *Bol. Geol. y Min., Caracas*, vol. 1, 77-120.

Hedberg, H.D. (1931). “Cretaceous limestones as petroleum source rock in North-Western Venezuela”. *A.A.P.G Bull.*, vol. 15, 229-246.

Higgs, R. (1997). “Secuence stratigraphy and sedimentology of the Misoa Formation (Eocene), Lake Maracaibo, Venezuela, in Memoria, congreso Latinoamericano de Sedimentología (Porlamar, Venezuela). Caracas, Sociedad Venezolana de Geólogos, vol. 1, 325-334.

Hobson, G.D. (1975). "Modern Petroleum Technology", 4th edition, Applied Science Publishing Co.

Holba, A.G., Dzou, I.L., Hickey, J.J., Franks, S.G., May, S.J., Lenney, T. (1996). "Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation", *Organic Geochemistry*, vol. 24, 1179-1198.

Hood, A., Gutjahr, C.C.M., Heacock, R.L. (1975). "Organic metamorphism and the generation of petroleum", *A.A.P.G Bull.*, vol. 59, 986-996.

Horn, M. (2003). "Giant fields 1868-2003, data on a CD-ROM, in M. Halbouty, ed; Giant oil and gas fields of the decade 1990-1999". *A.A.P.G Memoir*, vol. 78, 340.

Horsfield, B., Douglas, A.G. (1980). "The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, 1110-1131.

Huang, H.P., Bowler, B.F.J., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R. (2004). "The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohé basin", NE China. *Organic Geochemistry*, vol. 35, 1619-1634.

Huc, A.Y. (2004). "Petroleum in the South Atlantic", *Oil&gas Sci. and Techn.*, vol. 59, 243-253.

Hughes, W. (1984). "Use of Thiophenic Organosulfur Compounds in Characterizing Crude Oils Derived from Carbonate Versus Siliciclastic Sources". In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonates Rocks*. Edited by Palacas, J.P. A.A.P.G, 181-196.

Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, I.P. (1995). "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*, vol. 59, 3581-3598.

Hunt, J.M. (1979). "Petroleum Geochemistry and Geology", San Francisco, Freeman and Company, pp. 617.

Hunt, J.M. (1996). "Petroleum Geochemistry and Geology (2nd Edition)", San Francisco, Freeman and Company, 617.

Hwang, R., Ahmed, A.S., Moldowan, J. (1994). "Oil composition variations and reservoir continuity, Unity Field, Sudan". *Organic Geochemistry*, vol. 21, 171-188.

Iturralde-Vinent, M.A. (2007). "Principales eventos tectónicos de la Placa del Caribe y su entorno". *Field Workshop of Caribbean Geology, 2da Convencion Cubana de Ciencias de la Tierra, Habana, Cuba. UNESCO/IUGS-IGCP Project 546, abstract GEO 10-01.*

Jacobson, S.R. (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, 8-10.

James, K.H. (2005b). "A simple synthesis of Caribbean Gology". *Transactions of 16th Caribbean Geological Conference, Barbados.*

Jolliffe, I.T. (1986). "Principal Component Analysis". Springer, New York.

Jones, R.W. (1981). "Some mass balance and geology constrains on migration mechanisms". *A.A.P.G Bull.*, vol. 65, 103-121.

Jones, B., Manning, D.A.C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, vol. 111, 111 – 129.

Jordán, N., Scherer, W. (1982). "Petrografía orgánica y maduración de la Formación La Luna en su sección tipo, Cretáceo de Venezuela Occidental" Rev. Tec. Intevep, vol. 2, 109-120.

Kartsev, A.A. (1964). "Geochemical transformations of petroleum", in Colombo U. and Hobson G.D., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1963*, 11-14. New York.

Katz, B.J. (1983). "Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter": *Organic Geochemistry*, vol. 4, 195-199.

Kaufman, R.L., Ahmed, A.S., Elsinger, R.J. (1990). "Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs", Application in the Gulf of Mexico, in Schumaker D and Perkins B.F., eds., *Gulf Coast Oils and Gases: Their Characteristics, Origin, Distribution, and Exploitation and Production Significance: Proc. 9th Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologist and Mineralogist*, 263-282.

Kerez, C.J., San Juan, J. (1964). "Compaction Structures in El Milagro Formation", *Asociación Venezolana de Geología. Mineralogía y Petrología.*, Bol. Inf. 7, 135-140.

Killops, S., Killops, V. (2005). "Introduction to Organic Geochemistry", 2a edición. Blackwell Publishing Ltd, pp. 393.

Killops, S.D., Killops, V.J. (1993). "An Introduction to Organic Geochemistry", New York, Longman, pp. 265.

Kiser, G. D. (1987). "Exploration results, the Machete area, the Orinoco Oil Belt, Venezuela". *Journal of Petroleum Geology*, vol. 10, 51-62.

Kister, J., Pieri, N., Landais, P., Germanaud, L. (1993). "FTIR (Fourier Transformed by Infrared Spectroscopy) monitoring of bitumen alteration by an automatic oxidation cell". *Fifth Eurobitume Congress, Stockholm*, vol. 1A, 56-60.

Kodina, L.A., Galimov, E.M. (1984). "Formation of carbon isotope composition of organic matter of "humic" and "sapropelic" types in marine sediments". *Geokhimiya*, vol. 11, 1742–1756.

Kuiper, F.K., Fisher, L., (1975). "A Monte Carlo Comparison of six Clustering Procedures". *Biometrics*, vol. 31, 777-783.

Kusznr, N.J., Roberts, A.M., Morley, C.K. (1995). "Forward and reverse modelling of rift basin formation". En Lambiase J.J. (ed.), *Hydrocarbon Habitat in Rift Basins: Geological Society, Special Publication*, 33-56.

Lafarge, E., Barker, C. (1988). "Effect of water washing on crude oil compositions", *A.A.P.G Bull.*, vol. 72, 236-276.

Larter, S., Aplin, A. (2003). "Mechanism of petroleum biodegradation and of caprock failure: New insights, applications of reservoir geochemistry", en J. Cubbitt, W. England, Larter, S., A. Wilhelms, I. Head, M. Koopmans, A. Aplin, R. Di Primio, C.Zwach, M. Erdmann, and N. Telnaes, 2003, "The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-Part I: biodegradation rates in petroleum reservoirs", *Organic Geochemistry*, vol. 34, 601-613.

Larter, S., di Primio, R. (2005). "Effects of biodegradation on oil and gas field PVT properties and the origin of oil rimmed gas accumulations". *Organic Geochemistry*, vol. 36, 299–310.

Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C., Fowler, M. (2006). "The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction", *A.A.P.G Bull.*, vol. 90, 921-938.

Larter, S., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M., Telnaes, N., (2003). "The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-Part I: biodegradation rates in petroleum reservoirs", *Organic Geochemistry*, vol. 34, 601-613.

Lazarde, N. (2000). "Estudio de Factibilidad para la Inyección de Agua en el Yacimiento Eoceno B-Superior VLG-3729 en el Campo Ceuta, Area 8 Sur, utilizando Simulación Numérico". Tesis Grado, UCV, Caracas, 2000.

León, H. (1975). "Intervalos productores del Cretácico, Campo Urdaneta Este, Lago de Maracaibo", *Jornadas Venezolanas de Geología, Mineralogía y Petrología*, 31.

Lewan, M. D., Maynard, J. B. (1982). "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, 2547-2560.

Lewan, M.D., (1984). "Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, 2231-2238.

Leythaeuser, D. y Rullkoter, J. (1985). "Advances in Organic Geochemistry", *Organic Geochemistry*, vol. 10, 261-279.

Leythaeuser, D., 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 I., eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 429-442, Oxford, Pergamon Press.

Linares, R. (2003). "Integración del yacimiento C-2/VLE-326/455 dentro del modelo geológico del bloque V Lamar, cuenca del Lago de Maracaibo, Edo.Zulia". Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M. (1994). "Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics": *Fluid Phase Equilibria*, vol. 102, 143-149.

Lopatin, N. V. (1971). "Temperature and geologic time as factors in coalification". *Izvstiya Akademii Nauk URSS, Seriya Geologicheskaya*, vol. 3, 95-106.

López, L., Lo Mónaco, S. (2004), "Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela". *Fuel*, vol. 83 365–374.

López, L., Lo Monaco, S., Richardson, M. (1998). "Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, vol. 29, 613-629.

Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F. y Huc, A.Y. (1998). "Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases". *Chemical Geology*, vol. 147, 240–264.

Lugo, J. (1991). "Cretaceous to Neogene tectonic control on sedimentation: Maracaibo basin, Venezuela". Unpublished PhD dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, pp. 219.

Lugo, J., Mann, P. (1995). "Jurassic- Eocene Tectonic evolution of Maracaibo basin, Venezuela". *A.A.P.G memoir*, vol. 62, 699-725.

Macellari, C.E. (1988). "Cretaceous paleogeography and depositional cycles of western South America". *J. South Am. Earth Sci.*, vol. 1, 373–418.

Macellari, C.E. (1995). "Cenozoic Sedimentation and Tectonics of the Southwestern Caribbean Pull-Apart Basin, Venezuela and Colombia", en A. J. Tankard, R. Suárez S.

and H. J. Welsink, Petroleum Basins of South America: A.A.P.G Memoir, vol. 62, 757-780.

Mackenzie, A.S. (1984). "Applications of biological marker in petroleum geochemistry". En Brooks, J. And Welte, D., eds., Advances in petroleum geochemistry vol. 1, 115-214.

Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eginton, G., Maxwell, J.R. (1982). "Chemical fossils: The geological fate of steroids". Science, vol. 217, 491-504.

Macsotay, O., Erlich, R., Peraza, T. (2003). "Sedimentary structures of the La Luna, Navay and Querecual formations, Upper Cretaceous of Venezuela". Palaios, vol. 18, 334– 348.

Magoon, L.B., Dow, W.G. (1994). "The Petroleum System – For Source to Trap". A.A.P.G Memoir, vol. 60, 3-24.

Maguregui, J. (1990). "Evolution and reservoir rock properties of middle Eocene tide-dominated deltaic sandstones in eastern Lagunillas field, Maracaibo Basin, Venezuela". M.Sc. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, 172p.

Mann, P. (1999). "Caribbean sedimentary basins: Classification and tectonic setting from Jurassic to present". Caribbean Basins. Sedimentary Basins of the World, Elsevier, vol. 4, 3–31.

Mann, P., Burke, K. (1984). "Neotectonics of the Caribbean". Reviews of Geophysics and Space Physics, vol. 22, 309-362.

Mann, P., Escalona, A., Castillo, M. (2006) "Regional geologic and tectonic setting of the Maracaibo supergiant basin, Western, Venezuela". A.A.P.G Bulletin vol. 90, 445-477.

Mansuy, L., Philp, R.P., Allen, J. (1997). "Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples". *Environmental Science and Technology*, vol. 31, 3417–3425.

Márquez, G., Escobar, M., Lorenzo, E., Gallego, J.R., Tocco, R. (2013). "Using gas geochemistry to delineate structural compartments and assess petroleum reservoir-filling directions: A Venezuelan case study". *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 43, 1-7.

Matheus J., Rosales M. (2004). *Evaluación de la Calidad de Roca e Intervalos de Flujo en el Campo Mara Este, Cuenca de Maracaibo, Estado Zulia. Trabajo Final de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes.*

Mathieu, X. (1989). "La Serrania de Trujillo-Ziruma aux confins du bassin de Maracaibo, de la Sierradu Falcon et de la Chaîne Wbe (Venezuela)". Unpublished Ph.D. Thesis, Universit de Bretagne Occidentale, France.

McKenzie, D.P. (1978). "Some remarks on the development of sedimentary basins". *Earth and Planet. Sci. Lett.*, vol. 40, 25-32.

McKirdy, D. M., Aldridge, A.K., Ypma, P. J. M., (1983). "A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks". En: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds). John Wiley & Sons, New York, 99-107.

McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K. y Aldridge, A. K. (1984). "Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of tge Eastern Officer Basin, South Australia". En: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (J. G. Palacas, ed.). A.A.P.G, 13-31.

Meckenstock, R.U., Morasch, B., Warthmann, E. (1999). “ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation”. *Environmental Microbiology*, vol. 1, 409–414.

Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R. (1988). “Organic geochemical characterization of depositional environment of source rocks and oils in Brazilian marginal basins”, in L. Matavelli and I. Novelli (eds.), *advances in Organic Geochemistry 1987 (Proceedings 13th International Meeting on Organic Geochemistry, Venice)*. Oxford, Pergamon Press, 31-46.

Mencher, E., Fichter, H.J., Renz, H.H., Wallis, W.E., Patterson, J.M., Robie, R.H. (1953). “Geology of Venezuela and its oilfields”. *A.A.P.G Bull*, vol. 37, 690-777.

Miller, J.B, Edward, K.L, Wolcott, P.P., Anisgard, H.W., Martin, R, Anderegg, H. (1958). “Habitat of oil in the Maracaibo Basin, Venezuela”. En: *Habitat of oil. A Symposium*, 601-640. *A.A.P.G Bull*, 1384 p.

Milner, C.D.W., Rogers, M.A., Evans, C.R. (1977). “Petroleum transformations in reservoirs”. *J. Geochemistry Exploration*, vol. 7, 101-153.

Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. (1983) “Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, 1531-1534.

Moldowan, J.M., Fago, F.J. (1986). “Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 50, 343-351.

Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J. (1985). “Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks”. *A.A.P.G Bull.*, vol. 69, 1255-98.

Mongenot, T., Tribovillard, N., Desprairies, A., Lallier-Vergès, E., Laggoun-Defarge, A. (1996): "Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rocks: the Cretaceous La Luna Formation of Venezuela". *Sedimentary Geology*, vol. 103, 23–37.

Mosticka, P. (1985). "Vulcanismo Mesozoico en el subsuelo de la faja petrolífera del Orinoco, Estado de Guarico, Venezuela". En: Rios, J.H y Pimental de Bellizia, N., eds, *Memoria, VI Congreso Geológico Venezolano, Sociedad de Venezolana de Geólogos*, vol.3,1929-1943.

Murillo, W.A. (2008). "Caracterización geoquímica de crudos y rocas de las formaciones La Luna, Misoa y Colón en la zona oriental del Estado Zulia". Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

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.

Olivares, C., Molina, A., Vargas, C., Espinoza, S., Hung, F. (2009). "Regional model of petroleum charge, timing and preservation in the southeast portion of the Maracaibo Basin", Venezuela. *Abstracts of 25th International Meeting on Organic Geochemistry*, Interlaken, 436.

Olsen, S.D, Filby, R.H, Brekre, T, Isaksen, G.H. (1995). "Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analyses". *Analyst*, vol. 120, 1379–1390.

Orr, W.L. (1986). "Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur—rich Monterey oils". *Organic Geochemistry*, vol. 10, 499–516.

Ostos, M., Yoris, F., Avé Lallemant, H. (2005). "Overview of the southeast Caribbean-South American plate boundary zone", in Avé Lallemant, H.G., and Sisson, V.B., eds., Caribbean-South American plate interactions, Venezuela: Geological Society of America. Special Paper 394, 53-90.

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1982). "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes". Trends in biochemical sciences, vol. 7, 236-239.

Palacas, J.G. (1983). "Carbonate rocks as sources of petroleum. Geological and chemical characteristics and oil-source correlations", Proceeding of the 11Th World Petroleum Congress, vol. 12, 31-33.

Palacas, J.G., Monopolis, D., Nicolaou, C.A., Anders, D.E. (1986). "Geochemical correlation of surface and subsurface oils, western Greece". Organic Geochemistry, vol. 10, 417-423.

Palacios, C. (2006). "Caracterización petrográfica de carbonatos del campo de Mara. Cuenca de Maracaibo, Estado de Zulia". Trabajo final de Grado. Universidad de Zulia, 181p.

Palmer, S.E. (1984). "Effect of water washing on C15 + hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines" A.A.P.G Bull., vol. 68, 137-149.

Parnaud, F., Capello, M., Gou, Y., Sanchez, A., Pascual, J.C., Truskowski, I., (1994). "Análisis geológico integrado de las cuencas de Barinas y Maracaibo". Síntesis Estratigráfica. Informe Técnico INT-02779,94, Los Teques, INTEVEP S.A.

Parnaud, F., Gou, Y., Pascual, J.C., Capello, M.A., Truskowski, I., Passalacqua, H, (1995). "Stratigraphic synthesis of Western Venezuela". En Tankard, A.J., Suárez Soruco, R., Welsink, H.J. (Eds.), Petroleum Basins of South America. A.A.P.G Memoir, vol. 62, 681-698.

Pepper A.S., Corvi, P. (1995). "Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen", *Marine Petroleum Geology*, vol. 12, 291–319.

Peralta, V.J.D. (1991). "Estudio estratigráfico del límite Cretácico-Terciario en Venezuela Occidental". Trabajo Especial de Grado, Escuela de Geología, UCV, 162 p.

Perdomo, M. (2012). "Caracterización geoquímica de petróleos presentes en los niveles B-1, B-4 y C-Superior, Ceuta, Lago de Maracaibo". Tesis de Grado. Universidad de Zulia, Maracaibo.

Pérez-Infante, J. V. (1996) "Global and local controls upon the deposition of organic-rich Cretaceous sequences of western Venezuela: a geochemical study". PhD Tesis, Universidad de Newcastle, 126-137.

Permanyer, A., Douifi, L., Lahcini, A., Lamontagne, J., Kister, J. (2002). "FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results". *Fuel*, vol. 81, 861-866.

Permanyer, A., Douifi-Dupuy, N., Lahcini, A., Kister, J. (2005). "FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies". Application to Western Mediterranean oils. *Fuel*, vol. 84, 159–168.

Permanyer, A., Rebufa, C., Kister, J. (2007). "Reservoir compartmentalization assessment by using FTIR spectroscopy". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 58, 464-471.

Pestman, P., Ghosh, S., Melendez, L., Lorente, M. A. (1998). "Marco tectonoestratigráfico y paleografía de la Cuenca de Maracaibo y áreas vecinas durante el Paleógeno". *Bol. Sociedad Venezolana de Geólogos.*, vol. 23, 28-45.

Peters, K.E y Cassa, M.R. (1994). "Applied source rock geochemistry". En *The Petroleum System- From Source to Trap* (L.B. Magoon y W.G. Dow, eds.), A.A.P.G, 93-117.

Peters, K.E. (1986). "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis". *A.A.P.G Bull.*, vol. 70, 318-329.

Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1991). "Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum". *Organic Geochemistry*, vol. 17, 47-61.

Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993). "The Biomarker Guide", New Jersey, Prentice Hall, 363 p.

Peters, K.E., Moldowan, J.M., Sundararaman, P. (1990). "Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters", *Monterey phosphatic and siliceous members: Organic Geochemistry*, vol. 15, 249-265.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2005). "The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History": New York, Cambridge University Press, 490 p.; *The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*: New York, Cambridge University Press, 700 p.

Phillippi, G.T. (1950). "Chemical studies of sedimentary rocks of Western Venezuela" Caracas, Maraven S.A., Geol. Report n° 22996, Informe interno, 1-38.

Philp, P., Gilbert, T.D. (1986). "Biomarkers distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material". *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Organic Geochemistry*, 73-84.

- Philp, R.P. (1985). "Biological markers in fossil fuel production", *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 4, 1-54.
- Pindell, J.L. (1993). "Regional synopsis of the Gulf of Mexico and Caribbean evolution". GCSSEOM Foundation 13th Annual Research Conference, 251-274.
- Pindell, J.L., Barrett, S.F. (1990). "Geological evolution of the Caribbean region: a plate-tectonic perspective". En Dengo, G., Case, J.E. (Eds.), *The Caribbean Region. The Geology of North America*, Geol. Soc. Am., vol. H, 405-432.
- Pindell, J.L., Dewey, J.F. (1982). "Permo-Triassic reconstruction of western Pangea and the evolution of the Gulf of Mexico/Caribbean region". *Tectonics*, vol. 1, 179-211.
- Pison, G., Rousseeuw, P., Filzmoser, P., Croux, C., (2003). "Robust factor analysis. J.Multivariate". *Analyst*, vol. 84, 145-172.
- Powell, T.G., McKirdy, D.M. (1973). "The effect of source material, rock type and on the n-alkane content of sediments. *Geochemica et Cosmochimica. Acta*, vol. 37, 623-633.
- Price, L.C. (1980). "Crude oil degradation as an explanation of the depth rule", *Chemical Geology*, vol. 28, 1-30.
- Radke, M. (1988). "Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils". *Marine and Petroleum Geology*, vol.5, 224-236.
- Radke, M., Welte, D.H. (1983). "The Methylphenantrene Index (MPI). A maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type", in Leythaeuser D. y Rullkotter J., eds, *Advances in Organic Geochemistry 1985: Organic Geochemistry*, vol. 10, 51-63.

Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1982). "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, 1-10.

Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1986). "Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type", in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry*, vol. 10, 51-63.

Radke, M., Willsch, H. (1994). "Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yield to petroleum formation" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, 5223-5244.

Reimann C., Filzmoser P. (1999). "Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the estatistical treatment of geochemical and enviromental data". *Enviromental Geology*, vol. 39 , 1001 – 1014.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. (2002). "Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities". *Applied Geochemistry*, vol. 17, 185-206.

Renz, O. (1959). "Estratigrafía del Cretáceo en Venezuela occidental". *Bol. Geol.*, vol. 5, 3-48.

Renz, O. (1981). "Venezuela" in R.A. Payment and P. Bengtson, edit. *Aspects of Mid-Cretaceous Regional Geology*. Academic Press, 197-229, London.

Rimmer, S.M. (2004) Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, vol. 206, 373 – 391

Rod, E., Maync, W. (1954). "Revisión of Lower Cretaceus Stratigraphy of Venezuela". *A.A.P.G. Bull.*, vol. 38, 193-283.

Rodríguez, I, Navarro, A., Ghosh, S. (1997). “Nueva Frontera Exploratoria en la Cuenca Petrolífera del Lago de Maracaibo: Zulia Oriental, Venezuela Occidental”. Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo. Memorias VI Simposio Bolivariano de Exploración de Cuencas Subandinas, Cartagena, 565-581.

Romesburg, H.C. (1984). “Cluster Analysis for researches”. Lifetime Learning Publications. Belmont, US.

Roure, F., Colleta, B., De Toni, B., Loureiro, D., Passalqua, H., Gou, Y. (1996). “Within plate deformations in the Maracaibo and East Zulia basins. Eastern Venezuela”. Marine and Petroleum Geology, vol. 2, 139-163.

Rowland, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I., Jones, D.M., Douglas, D.G. (1986). “Microbial degradation of aromatic components of crude oils: A comparison of laboratory and field observations”. Organic Geochemistry, vol. 9, 153-161.

Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A. (1985). “Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel”. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 49, 1357-1370.

Rullkotter, J., Wendisch, D. (1982). “Microbial alteration of 17 α (H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening”. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 46, 1543-53.

Sajgó, C.S. (2000). “Assessment of generation temperatures of crude oils”. Organic Geochemistry, vol. 31, 1301-1323.

Salvador, A. (1961). “Guidebook to the Geology of north-eastern Trujillo”. Sociedad de Geólogos Venezolana Occidental, Guía de Excursion N°3, 33 p.

Salvador, A., Hotz, E.E. (1963). “Petroleum occurrence in the Cretaceous of Venezuela”, Frankfurt, Proc. 6th World Petrol. Congress, vol. 1, 130-137.

Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., Di Primio, R., Welte, D.H. (1998). "Influence of maturity on distributions of benzo- and bibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils", Sonda de Campeche, Mexico, *Organic Geochemistry*, vol. 28, 423-439.

Sassen, R. (1980). "Biodegradation of crude and mineral deposition in a shallow Gulf Coast salt dome". *Organic Geochemistry*, vol. 2, 153-166.

Schoell, M. (1988). "Multiple origins of the methane in the Earth". *Chemical Geology*, vol.71, 1-10.

Schowalter, T.T. (1979). "Mechanisms of secondary hydrocarbons migration and entrapment". *A.A.P.G Bull.*, vol. 63, 723-760.

Seifert, W. K., Moldowan, J. M. (1979). "The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils". *Geochemical et Cosmochemica Acta.*, vol. 43, 111-126.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M, Demaison, G.J. (1984). "Source correlation of biodegraded oils". *Organic Geochemistry*, vol. 6, 633-643.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1978). "Application of steranes, terpanes and monoarómicos to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochemica et Cosmochimica Acta*, vol. 42, 77-95.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1986). "Use of biological markers in petroleum exploration", in Johns R.B., ed., *Methods in Geochemistry and Geophysics*, vol. 24, 261-290.

Silverman, S.R. (1965). "Migration and segregation of oil and gas", in Young A. and Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments*", Tulsa, A.A.P.G Memoir, vol. 4, 53-65.

Sofer, Z. (1984). "Stable carbon isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration". *A.A.P.G Bull*, vol.68, 31–49.

Sofer, Z. (1984). "Stable Carbon Isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration". *A.A.P.G Bull*, 68, 31-49.

Sonibare, O.O., Ehinola, O.A., Egashira, R., (2005). "Thermal and geochemical characterization of Lokpanta oil shales, Nigeria". *Energy Convers. Manage.*, vol. 46, 2335-2344.

Stahl, W.J. (1978). "Source rock—crude oil correlation by isotopic type curves" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.42, 1573–157.

Stauffer, K., (1984). " Depositional model of the Cogollo Group, Maracaibo basin, Venezuela", in Memoria, V Simposio Bolivariano, Exploración petrolera de las cuencas subandinas. Sociedad Venezolana de Geólogos, 174-189.

Stauffer, K.W., Betoret, C. (1979). "Evaluación del potencial petrolífero de la Cuenca de Maracaibo" Maracaibo, Corpoven S.A., Gerencia de Estudios Especiales e Investigación, pp. 69.

Steckler, M.S., Watts A.B. (1978). "Subsidence of the Atlantic-type continental margin of New York". *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 41, 1-13.

Stephan J.F. (1985). "Andes et Chaîne Caribe sur la transversale de Barquisimeto (Venezuela). evolution geodynamique". En Mascle, A. (Ed.), *Geodynamique des Caribes*. Editions Technip, 505–529.

Stigter J.B., de Haan, H.P.M., Daane, M.L. (2000). "Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes". *Environmental Pollution*, vol. 107, 451-464.

Sutton, F.A. (1946). "Geology of Maracaibo Basin, Venezuela". A.A.P.G. Bull., vol. 30, 1621–1741.

Sweeney, J., Talukdar, S., Burnham, A., Vallejos C. (1990). "Pyrolysis kinetics applied to prediction of oil generation in the Maracaibo Basin, Venezuela". Organic Geochemistry, vol. 16, 189-196.

Szenk, B. J. (1959). "The Lagunillas Formation in central Lake Maracaibo: Asociación Venezolana de Geología, Mineralogía, y Petrología., Boletín Informativo, vol. 2, 165–178.

Taboada, A., Rivera, A., Fuenzalida, A., Cisternas, H., Phillips, H., Bijward, H., Olaya, J., Rivera, C. (2000). "Geodynamics of the northern Andes: Subductions and intracontinental deformation (Colombia)". Tectonics, vol. 19, 787-813.

Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien M. (1986). "Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study". Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry, vol. 10, 261-279.

Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien M. (1986). "Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin, Venezuela: An Integrated Basin Study". Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry, vol. 10, 261-279.

Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien, M. (1985). "Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela". Bogotá, II Simposio Bolivariano: Exploración en las Cuencas Subadinas, pp. 43.

Talukdar, S., Gallango, O., Ruggiero, A. (1985). Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela como rocas madres de petróleo: Caracas, VI Congreso Geológico Venezolano, Mem., Tomo VI, 3606-3642.

Talukdar, S., Gallango, O., Vallejos, C., Ruggiero, A. (1987). "Observations on the primary migration of oil in the La Luna source rocks of the Maracaibo basin, Venezuela", in B. Doliguez, (ed.), Migration of hydrocarbons in sedimentary basins, Technip, 59-78.

Talukdar, S., Gallango, O., Vallejos, C., Ruggiero, A. (1987). "Observations on the primary migration of oil in the La Luna source rocks of the Maracaibo basin, Venezuela", in B. Doliguez, (ed.), Migration of hydrocarbons in sedimentary basins: Paris, Technip, 59-78.

Talukdar, S., Gallango, O., Vallejos, C., Ruggiero, A. (1988). "Observations on the primary migration of oil in the La Luna source rocks of the Maracaibo basin, Venezuela". Revue de L'Institut Francais du Petrole, vol. 43, 3.

Talukdar, S., Marcano, F. (1994). "Petroleum Systems of the Maracaibo Basin, Venezuela". En Magoon, L.B, y Dow, W.G. (eds.), The Petroleum System from source to trap: A.A.P.G Memoir, vol. 60, 463-481.

Talukdar, S.C., Marcano, F. (1994). "Petroleum System of the Maracaibo Basin, Venezuela". The Petroleum System form source to trap: A.A.P.G Memoir, vol. 60, 463-481.

Tannenbaum, Aizenshtat, Z., (1985). "Formation of immature asphalt from organic-rich carbonate rocks - I. Geochemical correlations", Organic. Geochemistry, vol. 8, 181-192.

Tarafa, M.E., Hunt, J.M., Ericsson, I. (1983). "Effect of hydrocarbon volatility and adsorption on source rock pyrolysis". Journal of Geochemistry Exploration., vol. 18, 75-85.

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". En Manning, D.C. _Ed., Organic Geochemistry Advances and Applications in Energy and the Natural Environment. Manchester Univ. Press, Manchester, 391-393.

Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damste, J.S. (1987). "Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator" *Nature*, vol. 330, 641-643.

Thompson, K.F.M. (1987). "Fractionated aromatic petroleums and the generation of gascondensates" *Organic Geochemistry*, vol. 11, 573-590.

Tissot, B.P., Welte, D. (1984), "Petroleum Formation and Occurrence (2nd Edition)", New York, Springer-Verlag, 699 p.

Tocco, R., Alberdi, M. (1999). "Geochemical study of Misoa Formation crude oils, Centro Lago field, Lake Maracaibo, Western Venezuela basin" *Marine and Petroleum Geology*, vol. 16, 135-150.

Tocco, R., Alberdi, M. (2002). "Organic geochemistry of heavy/extra heavy oils from sidewall cores, Lower Lagunillas Member, Tia Juana Field, Maracaibo Basin, Venezuela," *Fuel*, vol. 81, 1971-1976.

Tocco, R., Escobar, M., Ruggiero, A., Galarraga, F. (1995). "Geochemistry of oil seeps and rock samples of the Early Tertiary section from the Northandean Flank of the Venezuelan Andes". *Organic Geochemistry*, 311-327.

Tocque, E., Behar, F., Budzinski, H., Lorant, F. (2005). "Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system". *Organic Geochemistry*, vol. 36, 893-905.

Trolio, R., Grice, K., Fisher, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I. (1999). "Alkylbiphenyls and alkyldiphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation", *Organic Geochemistry*, vol. 30, 1241-1253.

Tukey, J.W. (1977). "Exploratory Data Analysis". Addison-Wesley Longman Co., Boston.

Tyson, R.V., 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, 1–24.

Ungerer, P., Espitalié, J., Béhar, F., Eggen, S. (1988). "Modélisation mathématique des interactions entre craquage thermique et migration lors de la formation du pétrole et du gaz", *C.R. Acad. Sc. Ser. II*, 927-934.

Urbina, E.R. (2001). "Determinación de registros pseudo sónicos a partir de registros de resistividad en los Campos Barúa, Motatán y Tomoporo". Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, 153 p.

Valkovic, V. (1978). "Trace elements in petroleum". Tulsa, Oklahoma: PPC Book, 269 p.

Van der Hilst, R.D., Mann, P. (1994). "Tectonic implications of tomographic images of subducted lithosphere beneath northwestern South America", *Geology*, vol. 22, 451–454.

Van Veen, F.R. (1972). "Ambientes sedimentarios de las formaciones Mirador y Misoa del Eoceno inferior y medio en la Cuenca del Lago de Maracaibo". IV Congreso Geológico. Venezolano, Memoria, bol. Geol, Publ. Esp, vol. 5, 1074-1104.

Vanderbroucke, M., Durand, B., 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*, Organic Geochemistry 147-155.

Vierma, L. (1985). "Correlación de crudo y rocas madres en una porción de la Cuenca de Maracaibo, Venezuela". Caracas, VI Congreso Geológico. Venezolano., Tomo IV, 2263-2280.

Vierma, L., (1981). "Evaluación geoquímica de la Formación la Luna en su sección tipo Machiques, Edo Zulia: Lo Teques", Intervep S.A., ICT-130, Informe interno, pp. 24.

Villalobos, C.K. (2012). "Geoquímica de los crudos del miembro B-6 (eoceno), campo Tía Juana lago, cuenca del Lago de Maracaibo". Tesis de Maestría. Universidad de Zulia.

Volkman, J.K., Robert, A., Robert, I.K, Woodhouse, C.W. (1983). "Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 47, 785-794.

Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland, S. J., Sheppard, P. N. (1984). "Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia". *Organic Geochemistry*, vol.6, 619-632.

Waples, D.W. (1980). "Time and Temperature in petroleum exploration: application of Lopatin's method to petroleum exploration". *A.A.P.G Bull.*, vol. 64, 916-926.

Waples, D.W. (1981). "Organic Geochemistry for Exploration Geologist", Minneapolis, Burgess Publishing Company, 151.

Ward, J. (1963). "Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function". *Journal of the American Statistical Association*, vol. 48, 236-244.

Wehner, H., Teschner, M., Bosecker, K. (1986). "Chemical reactions and stability of biomarkers and stable isotope ratios during in vitro biodegradation of petroleum", vol. 10, 463-471.

Wenger, L.M., Davis, C.L. y Isaksen, G.H. (2002). "Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality". *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, vol. 5, 375-383.

Whiticar, M. (1996). "Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases". *International Journal of Coal Geology*, vol. 32, 91-125.

Wilhelms, A., Larter, S.R., Leythaeuser, D. (1991). "Influence of bitumen-2 on Rock-Eval pyrolysis" *Organic Geochemistry*, vol. 17, 351-354.

Williams, C.F., Anderson, R.N. (1990). "Thermophysical properties of the Earth's crust: In situ measurements from continental and ocean drilling". *J. Geophys. Res.*, vol. 95, 9209-9236.

Winters J.C., Williams J.A. (1969). Microbiological alteration of crude oil in the reservoir: *Amer. Chem. Soc., Petrol. Chem. Div., New York Meeting Preprints*, vol. 14, E22-E31.

Yoris, F. (1992). Análisis de secuencias clásticas por métodos petrográficos y estradísticos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Tesis Doctoral, p. 1045.

Yoris, F. G. (1984). Definición de la Formación Chimana en la Serranía del Interior, Venezuela nororiental. XXXIV Conv. Anual ASOVAC, Cumaná. Resumen.

Yoris, F.G., Ostos, M., Zamora, L. (1997). "Petroleum Geology of Venezuela", En J.M. Singer (Ed.) *Well Evaluation Conference: Caracas, Schlumberger Surencó C.A.*, vol. 1, 1-46.

Young, A., Monaghan P., Schweisberger, R. (1977). "Calculation of ages of hydrocarbon oils—Physical chemistry applied to petroleum geochemistry I". *A.A.P.G Bulletin*, vol. 61, 573– 600.

Yurewicz, D., Advocate, D., Lo H., Hernandez, E. (1998). "Source rocks and oil families, southwest Maracaibo Basin (Catatumbo subbasin), Colombia" *A.A.P.G Bulletin*, vol. 82, 1329– 1352.

Zambrano, E., Vasquez, E., Duval, B., Latreille, M., Coffinieres, B., (1971). "Síntesis paleogeográfica y petrolera del occidente de Venezuela". Proc. 4th Congreso Geológico Venezolano, Spec. Publ., vol. 5, 483–552.

Zapata, I. (2001). "Interpretación sísmica estructural 3D y uso de atributos sísmicos en el cretácico. bloques IX y XIV del Lago de Maracaibo". Tesis Especial de Grado. pp.128.

Zapata, E., Padron, V., Madrid, I., Kertzus, V., Truskowski, I., Lorente, M. (2003). "Biostratigraphic, sedimentologic, and chemostratigraphic study of the La Luna Formation (late Turonian– Campanian) in the San Miguel and Las Hernandez sections, western Venezuela" *Palaios*, vol. 18, 367– 377.

Zengler, K., Richnow, H.H., Rossello-Mora, R., Michaelis, W., Widdel, F. (1999) "Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms" *Nature*, vol. 401, 266 - 269.

Zhao-An, F., Philp, R.P. (1987). "Laboratory biomarker fractionations y implications for migration studies": *Organic Geochemistry*, vol. 11, 169- 175.

Zhou, Y., Sheng, G., Fu, J., Geng, A., Chen, J., Xiong, Y., Zhang, Q. (2003). "Triterpane and sterane biomarkers in the YA13-1 condensates from Qiongdongnan Basin, South China Sea". *Chemical Geology*, vol. 199, 343-359.

ANEXOS

LISTADO DE ANEXOS

- Anexo 1: resultados y estadística sobre 11 metales en los 48 crudos de Ceuta Sureste.
- Anexo 2: SARA, °API, “footprints” y otros parámetros para los crudos estudiados.
- Anexo 3: cromatogramas de saturados para los 6 grupos de crudos analizados.
- Anexo 4: fragmentogramas m/z 177 de 6 crudos representativos del universo estudiado.
- Anexo 5: fragmentogramas m/z 191 y 412 representativos de los crudos analizados.
- Anexo 6: fragmentogramas del ión m/z 154 para los 6 grupos de crudos identificados.
- Anexo 7: fragmentogramas m/z 99 de 6 crudos representativos del conjunto estudiado.
- Anexo 8: Parámetros moleculares relativos a la génesis de los crudos bajo estudio.
- Anexo 9: fragmentogramas m/z 217 de 6 crudos representativos del universo estudiado.
- Anexo 10: parámetros indicadores de madurez y migración para los crudos bajo estudio.
- Anexo 11: fragmentogramas m/z 184+198 para los 6 grupos de crudos analizados.
- Anexo 12: fragmentogramas m/z 178+192 para los 6 grupos de crudos identificados.
- Anexo 13: fragmentogramas del ión m/z 231 para los 6 grupos de crudos identificados.
- Anexo 14: dendograma resultado del “clustering” de los 48 crudos de Ceuta Sureste.
- Anexo 15: resultados de la técnica “fingerprinting” para los 48 crudos de Ceuta Sureste.
- Anexo 16: ratios entre áreas de byas en el espectro IR para los crudos analizados.

Anexo 1

Concentraciones (ppm) de metales analizados en los 48 crudos objeto de estudio

	Fe	Mg	Mn	Cr	Ni	Sr	Co	Cu	Mo	Zn	V
W-33	9,40	0,86	-0,02	0,05	17,72	0,04	-0,01	0,08	0,05	8,10	151,99
LC-6	0,79	0,94	0,08	0,08	49,79	0,05	0,41	-0,13	0,05	2,96	375,17
LC-4	1,95	1,06	0,08	0,04	43,97	0,16	0,35	-0,29	0,06	1,14	334,80
LC-5	0,56	0,76	0,05	0,08	43,97	0,04	0,44	-0,24	0,10	1,97	336,44
W-62	2,31	2,33	-0,09	0,00	43,10	0,45	-0,36	-0,22	0,02	2,41	337,99
F-1W	1,17	1,09	0,05	0,10	53,42	0,03	0,50	-0,26	0,16	0,90	411,04
F-2W	0,92	0,28	0,06	0,08	50,64	0,03	0,50	-0,28	0,09	1,44	394,04
F-3W	0,91	0,81	0,06	0,06	45,64	0,04	0,53	-0,21	0,11	0,66	349,74
F-4W	0,76	1,13	0,08	0,08	46,24	0,05	0,39	-0,19	0,22	2,42	354,98
F-5W	0,89	1,07	0,07	0,08	41,43	0,05	0,54	-0,16	0,09	2,19	325,46
F-6W	0,49	0,80	0,06	0,06	43,97	0,07	0,25	-0,23	0,10	2,30	337,73
W-78	2,36	2,93	-0,07	-0,02	33,21	0,58	-0,36	-0,26	0,00	2,48	247,36
TM-7	36,32	39,47	0,65	1,49	19,28	1,42	0,45	0,88	0,45	5,03	142,15
TM-8	1,69	1,03	0,04	0,04	39,38	0,04	0,40	-0,29	0,13	1,07	297,30
TM-0	1,50	1,18	0,06	0,04	43,49	0,04	0,35	-0,31	0,10	0,50	325,47
TM-1	1,01	2,13	0,04	0,08	45,53	0,04	0,26	-0,24	0,13	0,25	339,50
TM-2	0,84	4,07	0,05	0,06	44,13	0,02	0,33	-0,28	0,12	0,69	326,72
TM-3	1,24	1,44	0,06	0,07	43,49	0,04	0,29	-0,16	0,09	1,12	329,74
TM-4	0,93	0,90	0,04	0,06	45,85	0,04	0,32	-0,28	0,11	0,94	338,73
TM-5	0,91	1,01	0,07	0,07	44,80	0,07	0,35	-0,23	0,14	5,01	338,53
W-29	2,32	6,22	-0,08	-0,03	33,26	0,94	-0,28	0,06	0,01	4,07	236,26
W-65A	0,58	1,14	-0,10	-0,05	39,88	0,00	-0,20	-0,12	0,01	2,84	301,93
W-83	1,53	0,98	-0,03	0,10	43,77	0,03	0,36	0,31	0,32	7,33	372,73
W-31	2,43	3,13	-0,04	0,06	26,61	0,80	0,33	0,15	0,32	7,72	227,96
W-32	1,16	0,53	-0,05	0,10	34,74	0,02	0,25	0,01	0,14	7,89	296,64
W-63	0,75	1,28	-0,02	0,06	39,73	0,03	0,35	-0,07	0,10	1,02	337,90
W-44	5,45	13,25	0,05	0,06	22,42	3,62	0,27	0,16	0,19	6,36	191,69
W-47	1,15	0,85	-0,03	0,14	41,73	0,05	0,36	0,27	0,17	9,28	363,09
W-48	3,00	3,68	-0,03	0,08	33,88	1,06	0,71	0,22	0,13	8,76	273,04
W-50	0,78	1,96	-0,12	-0,03	27,32	0,00	-0,35	-0,22	0,02	1,03	208,21
W-55	2,22	1,39	0,00	0,06	41,36	0,21	0,23	-0,03	0,01	0,90	355,91
W-57	0,98	1,75	-0,02	0,07	45,19	0,04	0,43	0,03	0,06	1,02	378,28
W-61	0,71	2,42	-0,03	0,06	33,74	0,04	0,34	0,06	0,00	1,02	285,96
W-65	1,64	1,79	0,03	0,09	42,52	0,06	0,36	0,03	0,07	0,75	354,53
W-66	1,05	0,96	-0,02	0,07	34,82	0,03	0,34	0,16	0,05	0,73	299,12
W-70	1,82	3,76	0,02	0,06	39,49	0,61	0,34	0,14	-0,02	1,50	329,06
W-73	1,07	0,87	-0,02	0,10	43,23	0,03	0,38	0,09	0,61	7,18	363,21

	Fe	Mg	Mn	Cr	Ni	Sr	Co	Cu	Mo	Zn	V
W-76	1,02	3,49	0,02	0,08	38,76	0,06	0,36	0,13	0,05	1,05	330,20
W-98	0,97	2,45	-0,01	0,09	39,53	0,04	0,34	-0,02	0,00	1,09	333,41
W-91	1,33	3,63	0,01	0,09	37,74	0,06	0,45	0,06	0,02	1,01	317,38
W-95	1,00	1,89	-0,09	-0,02	37,72	0,01	-0,01	-0,28	0,00	2,26	282,30
W-96	5,77	1,84	0,03	0,12	43,36	0,05	0,22	0,15	0,08	1,19	357,73
W-97	1,85	1,77	0,01	0,08	40,58	0,08	0,47	0,02	0,06	0,86	338,18
W-99	1,67	1,61	-0,01	0,08	45,86	0,05	0,35	0,01	0,04	0,83	381,92
W-00	1,47	1,77	0,02	0,09	41,20	0,17	0,42	0,04	0,16	0,54	342,00
W-01	1,24	2,39	0,11	0,07	35,80	0,07	0,28	-0,05	0,01	0,91	304,84
W-02	0,76	1,05	-0,03	0,09	37,61	0,02	0,40	-0,07	0,03	0,83	318,56
W-04	1,32	1,20	0,13	0,07	33,20	0,06	0,45	-0,05	0,03	0,88	306,75
LD*	1,00	0,10	0,20	0,40	0,10	0,07	0,10	0,10	0,20	0,50	0,10

*Límite de determinación

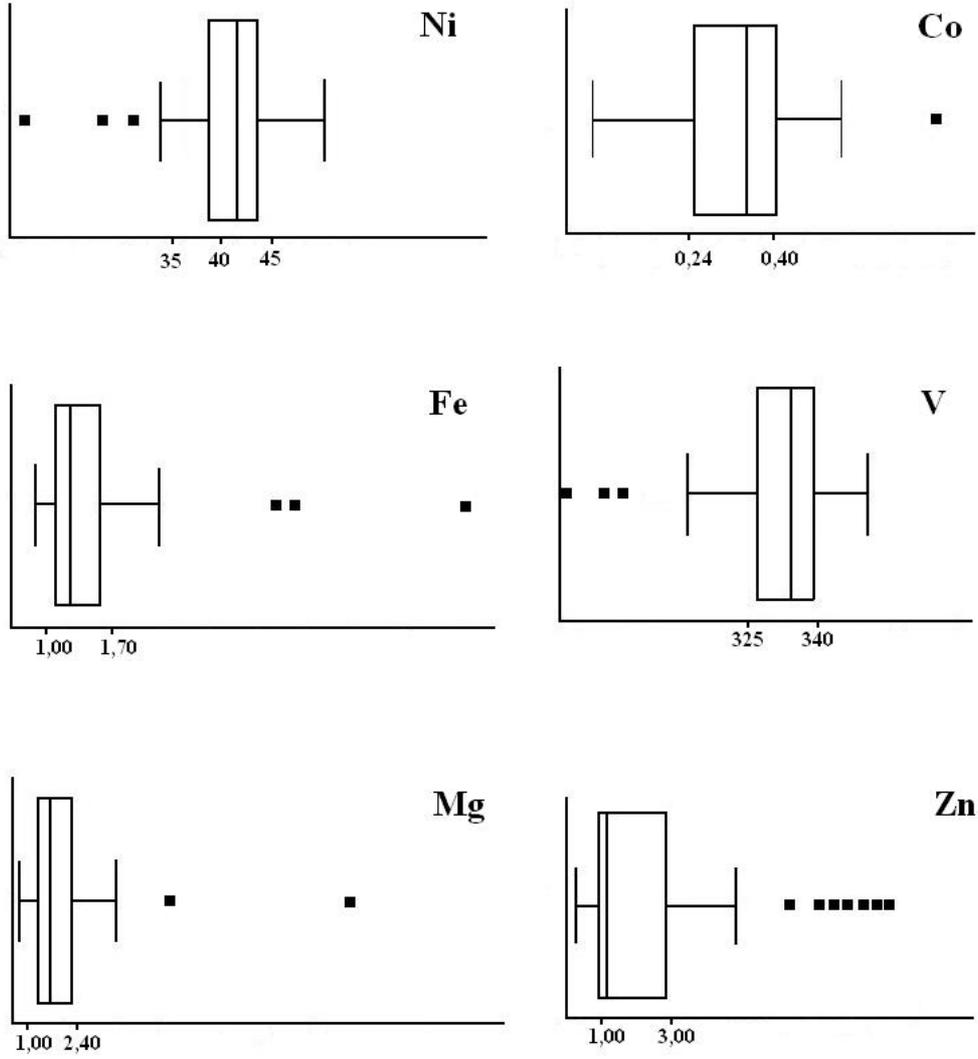
Tabla de valores (ppm) y variables depurados según los límites de determinación y profundidades de techo-muro de la unidad B-4 para cada pozo estudiado.

	Fe	Mg	Ni	Co	Zn	V	Profundidad (m)
W-33	9,40*	0,86	17,72*	(0,05)	8,10*	151,99*	4700-4807
LC-6	(0,50)	0,94	49,79	0,41	2,96	375,17	5247-5310
LC-4	1,95	1,06	43,97	0,35	1,14	334,80	5288-5323
LC-5	(0,50)	0,76	43,97	0,44	1,97	336,44	5220-5269
W-62	2,31	2,33	43,10	(0,05)	2,41	337,99	5032-5119
F-1W	1,17	1,09	53,42	0,50	0,90	411,04	4962-5084
F-2W	1,03	0,28	50,64	0,50	1,44	394,04	5019-5121
F-3W	1,01	0,81	45,64	0,53	0,66	349,74	4954-5072
F-4W	(0,50)	1,13	46,24	0,39	2,42	354,98	4965-5091
F-5W	1,00	1,07	41,43	0,54	2,19	325,46	4993-5102
F-6W	(0,50)	0,80	43,97	0,25	2,30	337,73	4921-5029
W-78	2,36	2,93	33,21	(0,05)	2,48	247,36	5011-5125
TM-8	1,69	1,03	39,38	0,40	1,07	297,30	4935-5060
TM-0	1,50	1,18	43,49	0,35	0,50	325,47	4945-5079
TM-1	1,01	2,13	45,53	0,26	(0,25)	339,50	4930-5007
TM-2	(0,50)	4,07	44,13	0,33	0,69	326,72	4990-5180
TM-3	1,24	1,44	43,49	0,29	1,12	329,74	4957-5055
TM-4	1,03	0,90	45,85	0,32	0,94	338,73	4977-5168
TM-5	1,01	1,01	44,80	0,35	5,01	338,53	4952-5059

	Fe	Mg	Ni	Co	Zn	V	Profundidad (m)
W-29	2,32	6,22*	33,26	(0,05)	4,07	236,26	4596-4726
W-65A	(0,50)	1,14	39,88	(0,05)	2,84	301,93	4658-4798
W-83	1,53	0,98	43,77	0,36	7,33*	372,73	4759-4964
W-31	2,43	3,13	26,61*	0,33	7,72*	227,96	4731-4873
W-32	1,16	0,53	34,74	0,25	7,89*	296,64	4561-4706
W-63	(0,50)	1,28	39,73	0,35	1,02	337,90	4771-4969
W-44	5,45*	13,25*	22,42	0,27	6,36*	191,69*	4762-4916
W-47	1,15	0,85	41,73	0,36	9,28*	363,09	4744-4921
W-48	3,00	3,68	33,88	0,71*	8,76*	273,04	5051-5190
W-50	(0,50)	1,96	27,32*	(0,05)	1,03	208,21*	4725-4867
W-57	1,00	1,75	45,19	0,43	1,02	378,28	4735-4881
W-61	(0,50)	2,42	33,74	0,34	1,02	285,96	4677-4775
W-65	1,64	1,79	42,52	0,36	0,75	354,53	5040-5122
W-66	1,05	0,96	34,82	0,34	0,73	299,12	4720-4870
W-70	1,82	3,76	39,49	0,38	1,50	329,06	4923-5048
W-73	1,07	0,87	43,23	0,38	7,18*	363,21	4720-4880
W-76	1,02	3,49	38,76	0,36	1,05	330,20	4646-4824
W-98	1,03	2,45	39,53	0,34	1,09	333,41	4690-4849
W-91	1,33	3,63	37,74	0,45	1,01	317,38	4722-4875
W-95	1,00	1,89	37,72	(0,05)	2,26	282,30	4792-4983
W-96	5,77*	1,84	43,36	0,22	1,19	357,73	4648-4799
W-97	1,85	1,77	40,58	0,47	0,86	338,18	4698-4844
W-99	1,67	1,61	45,86	0,35	0,83	381,92	4737-4900
W-00	1,47	1,77	41,20	0,42	0,54	342,00	4705-4876
W-01	1,24	2,39	35,80	0,28	0,91	304,84	4663-4814
W-02	(0,50)	1,05	37,61	0,40	0,83	318,56	4626-4767
W-04	1,32	1,20	33,20	0,36	0,88	306,75	4632-4789
Mediana	1,33	1,44	41,43	0,35	1,14	333,41	---
1er cuartil	1,16	1,20	37,74	0,25	0,94	325,46	
3er cuartil	1,67	2,39	44,80	0,41	2,84	339,50	
Intercuartil	0,51	1,19	7,06	0,16	1,90	12,27	
Varianza	2,43	4,12	7,36	54,17	6,76	3238,75	---

Notas: valores menores al límite de determinación entre paréntesis y anómalos con asterisco; siendo los anómalos aquellos valores inferiores (superiores) al primer (tercer) cuartil disminuido (aumentado) en la mitad del triple del rango intercuartílico

Gráficos de caja (“box-and-whiskers”) para las concentraciones (ppm) de Ni, Co, Ni, V, Fe y Zn (Tukey, 1977)



Anexo 2

Huella isotópica de carbono, composición SARA, °API, porcentaje de azufre, ratio V/Ni y otros parámetros para los crudos bajo estudio

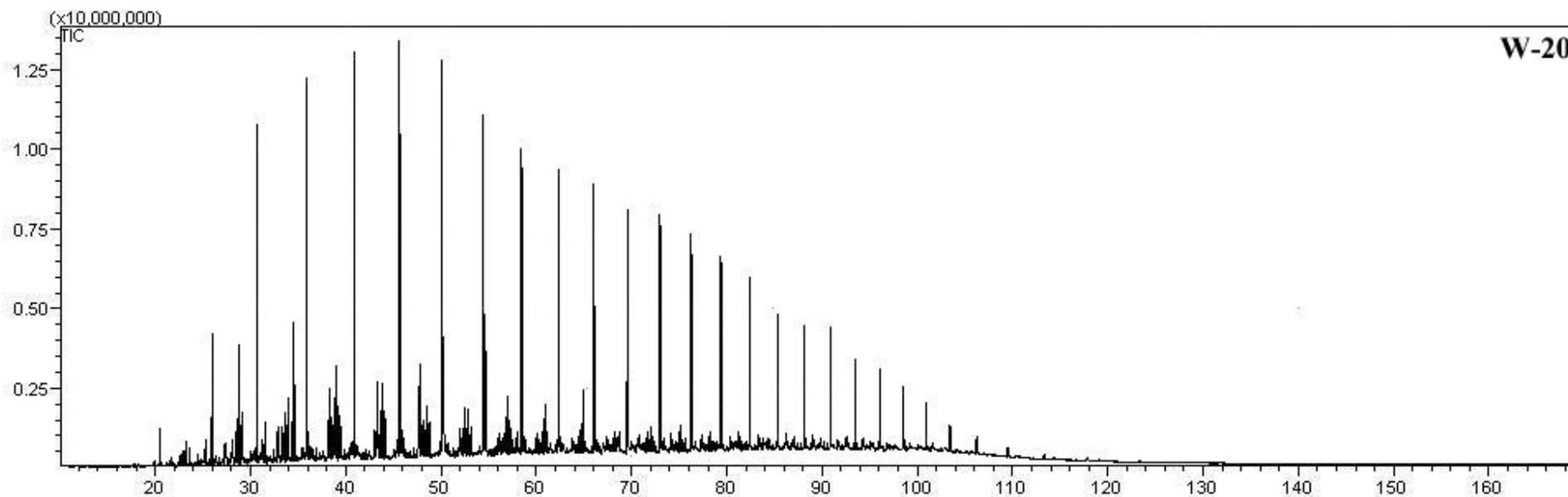
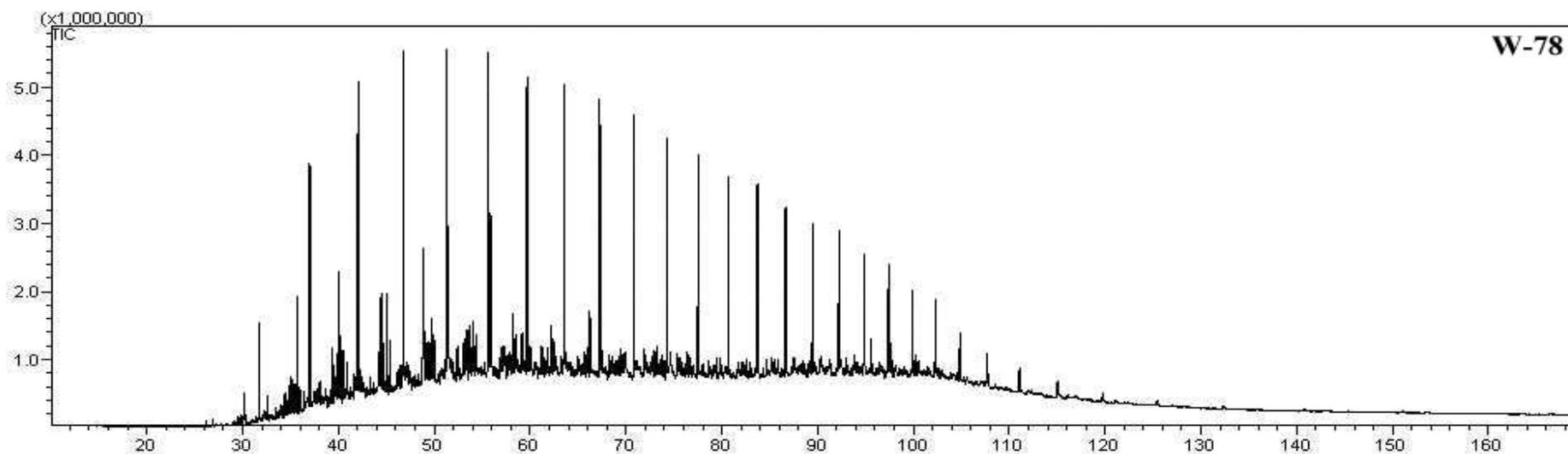
	%SAT	%ARO	% POL	SAT/ARO	°API	% S	V/Ni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{RES}}$	BP/TA28R	norPr/TT23
W-33	47	27	26	1,74	35	1,22	8,70	-26,48	-26,31	-26,79	-26,58	4,00	8,00
LC-6	34	36	30	0,94	24	1,93	7,53	-26,51	-26,37	-26,81	-26,60	1,50	2,80
LC-4	34	37	29	0,92	23	1,86	7,61	-26,68	-26,49	-26,80	-26,51	1,40	2,70
LC-5	33	40	27	0,83	22	1,74	7,65	-26,55	-26,49	-26,83	-26,60	1,60	2,90
W-62	24	34	42	0,71	21	1,39	7,18	-26,80	-26,50	-26,90	-26,70	0,20	0,10
F-1W	30	41	29	0,73	18	2,11	7,69	-26,48	-26,35	-26,72	-26,68	0,80	2,00
F-2W	31	42	27	0,74	20	2,04	7,78	-26,58	-26,36	-26,84	-26,65	1,10	2,10
F-3W	32	41	27	0,78	19	1,85	7,66	-26,63	-26,44	-26,81	-26,67	1,00	2,00
F-4W	33	41	26	0,80	18	2,02	7,68	-26,65	-26,31	-26,74	-26,57	0,90	2,10
F-5W	35	40	25	0,88	19	1,79	7,86	-26,55	-26,49	-26,71	-26,64	1,00	1,90
F-6W	35	40	25	0,88	19	1,83	7,68	-26,50	-26,50	-26,86	-26,60	1,00	1,90
W-20	77	18	5	4,28	43	---	7,45	-26,40	-26,30	-26,60	-26,40	9,00	9,96
W-78	37	31	32	1,19	29	1,40	7,45	-26,54	-26,31	-26,70	-26,66	2,50	4,50
TM-7	37	33	30	1,12	29	0,91	7,37	-26,69	-26,46	-26,74	-26,46	2,59	4,47
TM-8	36	33	31	1,09	30	1,75	7,55	-26,66	-26,45	-26,72	-26,67	2,46	4,54
TM-0	36	34	30	1,06	30	1,84	7,48	-26,60	-26,44	-26,69	-26,53	2,50	4,45
TM-1	34	32	34	1,06	28	1,78	7,46	-26,62	-26,41	-26,84	-26,57	2,45	4,57
TM-2	35	33	32	1,06	30	1,80	7,40	-26,57	-26,38	-26,82	-26,46	2,49	4,48
TM-3	37	36	27	1,03	29	1,81	7,58	-26,64	-26,32	-26,80	-26,61	2,48	4,41
TM-4	37	34	29	1,09	31	1,86	7,39	-26,53	-26,39	-26,66	-26,58	2,49	4,58
TM-5	36	31	33	1,16	29	1,79	7,56	-26,43	-26,39	-26,80	-26,46	2,43	4,45

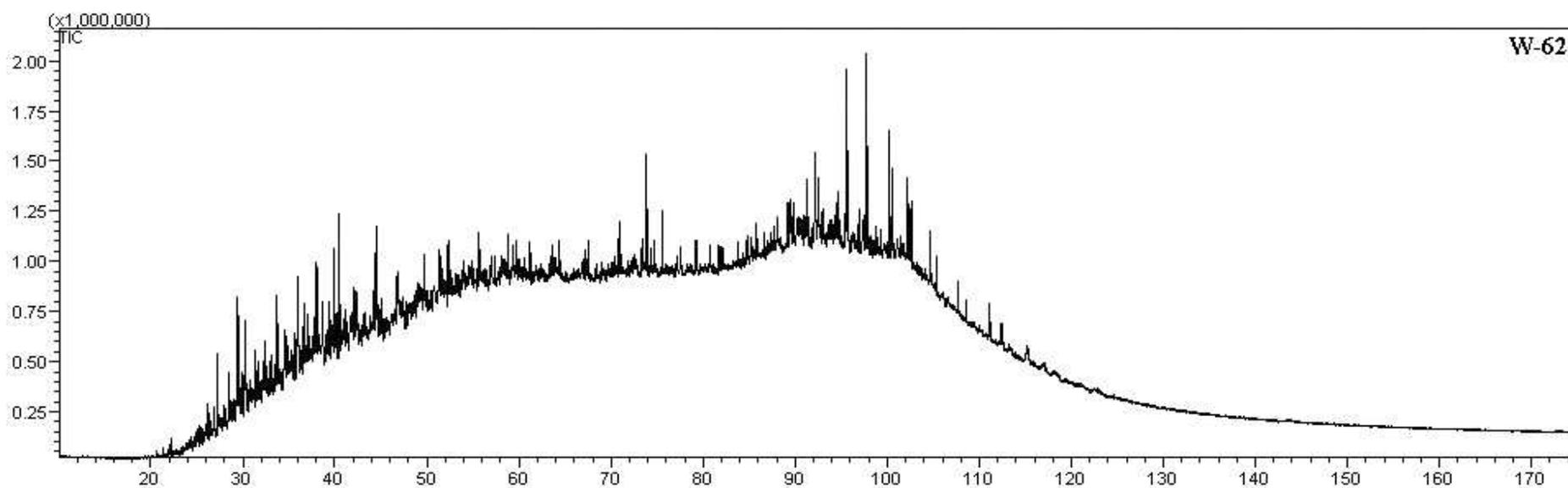
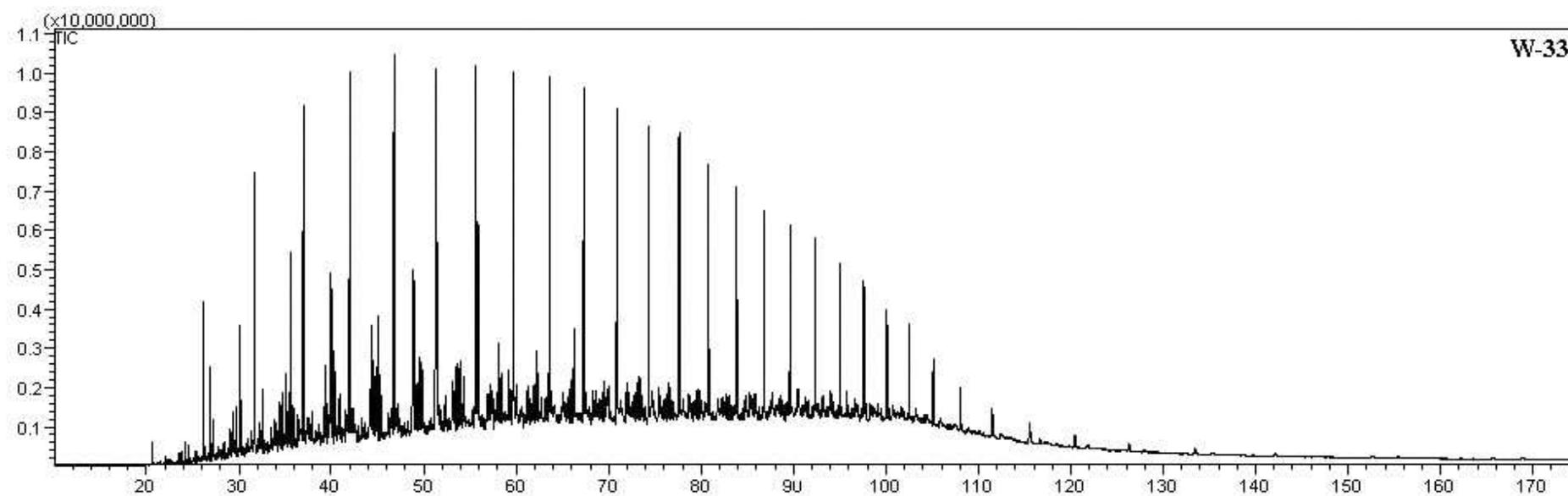
	%SAT	%ARO	% POL	SAT/ARO	°API	% S	V/Ni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{RES}}$	BP/TA28R	norPr/TT23
W-29	35	33	32	1,06	30	1,26	7,10	-26,63	-26,33	-26,79	-26,47	2,59	4,42
W-65A	37	34	29	1,09	28	1,60	7,57	-26,62	-26,42	-26,83	-26,51	2,50	4,60
W-83	34	34	32	1,00	30	1,82	8,52	-26,42	-26,31	-26,85	-26,69	2,57	4,42
W-31	36	33	31	1,09	28	1,27	8,57	-26,68	-26,48	-26,72	-26,49	2,57	4,57
W-32	35	35	30	1,00	28	1,65	8,54	-26,66	-26,39	-26,84	-26,59	2,46	4,54
W-63	34	33	33	1,03	28	1,74	8,51	-26,55	-26,35	-26,65	-26,46	2,45	4,42
W-44	35	34	31	1,03	28	1,20	8,55	-26,67	-26,35	-26,67	-26,68	2,45	4,51
W-47	34	31	35	1,10	28	1,89	8,70	-26,41	-26,38	-26,84	-26,51	2,42	4,50
W-48	35	32	33	1,09	28	1,41	8,06	-26,69	-26,45	-26,77	-26,56	2,58	4,48
W-50	34	31	35	1,10	29	1,29	7,62	-26,68	-26,31	-26,74	-26,55	2,50	4,42
W-55	36	35	29	1,03	30	1,95	8,60	-26,68	-26,40	-26,83	-26,54	2,56	4,51
W-57	34	31	35	1,10	30	1,81	8,37	-26,60	-26,39	-26,72	-26,63	2,44	4,53
W-61	36	31	33	1,16	30	1,71	8,48	-26,66	-26,48	-26,87	-26,61	2,58	4,50
W-65	35	32	33	1,09	29	1,88	8,34	-26,50	-26,44	-26,83	-26,47	2,51	4,52
W-66	36	33	31	1,09	30	1,70	8,59	-26,49	-26,31	-26,79	-26,63	2,52	4,49
W-70	35	35	30	1,00	28	1,70	8,33	-26,57	-26,31	-26,81	-26,47	2,44	4,48
W-73	34	34	32	1,00	30	1,79	8,40	-26,42	-26,50	-26,89	-26,64	2,48	4,43
W-76	36	31	33	1,16	28	1,76	8,52	-26,68	-26,35	-26,89	-26,48	2,48	4,43
W-98	34	34	32	1,00	30	1,67	8,43	-26,61	-26,49	-26,79	-26,66	2,48	4,41
W-91	36	31	33	1,16	29	1,74	8,41	-26,45	-26,40	-26,85	-26,53	2,41	4,57
W-95	35	34	31	1,03	30	1,53	7,48	-26,68	-26,40	-26,86	-26,58	2,42	4,56
W-96	34	32	34	1,06	28	1,69	8,25	-26,49	-26,48	-26,72	-26,67	2,47	4,43

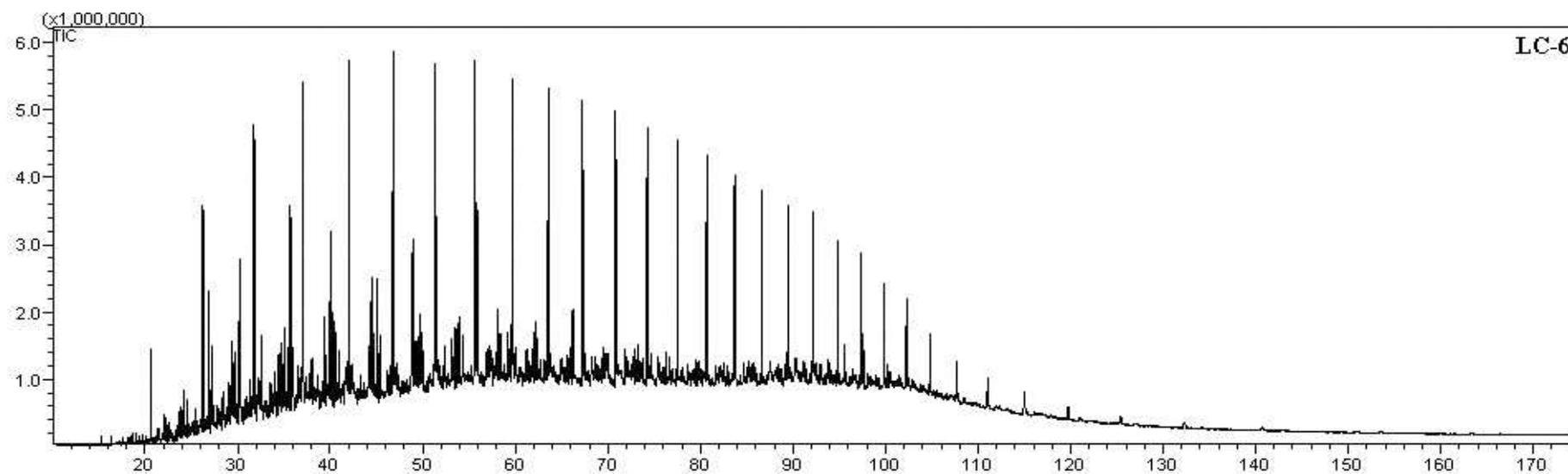
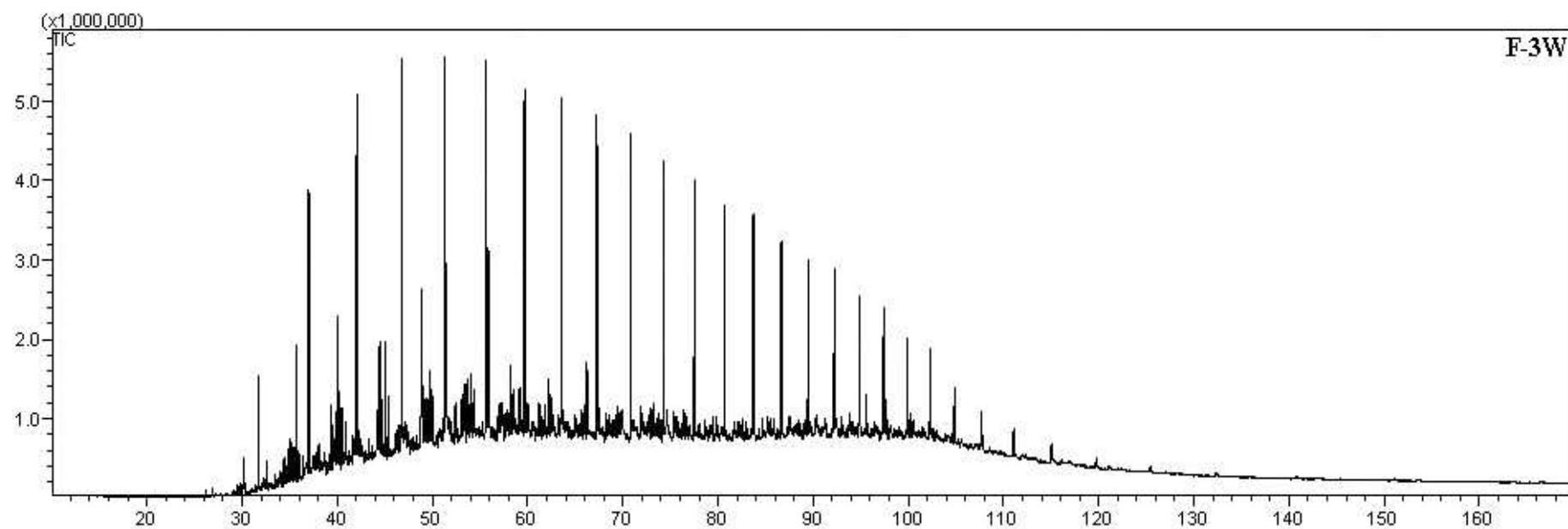
	%SAT	%ARO	% POL	SAT/ARO	°API	% S	V/Ni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{RES}}$	BP/TA28R	norPr/TT23
W-97	35	32	33	1,09	29	1,71	8,33	-26,50	-26,46	-26,79	-26,58	2,50	4,52
W-99	34	35	31	0,97	30	1,78	8,33	-26,52	-26,45	-26,75	-26,61	2,51	4,43
W-00	36	31	33	1,16	28	1,71	8,30	-26,44	-26,33	-26,72	-26,59	2,46	4,56
W-01	36	34	30	1,06	28	1,65	8,51	-26,51	-26,47	-26,90	-26,50	2,50	4,59
W-02	36	34	30	1,06	29	1,70	8,47	-26,49	-26,50	-26,80	-26,57	2,43	4,44
W-04	35	31	34	1,13	30	1,80	9,24	-26,45	-26,41	-26,70	-26,52	2,57	4,41

Notas: BP/TA28R= bifenilo/C₂₈-esteroide triaromático 20R; norPr/TT23= norpristano/C₂₃-tricyclopoliprenano; siendo el límite de determinación para el azufre de 2 ppm y no existiendo anómalos en relación con la variable % S.

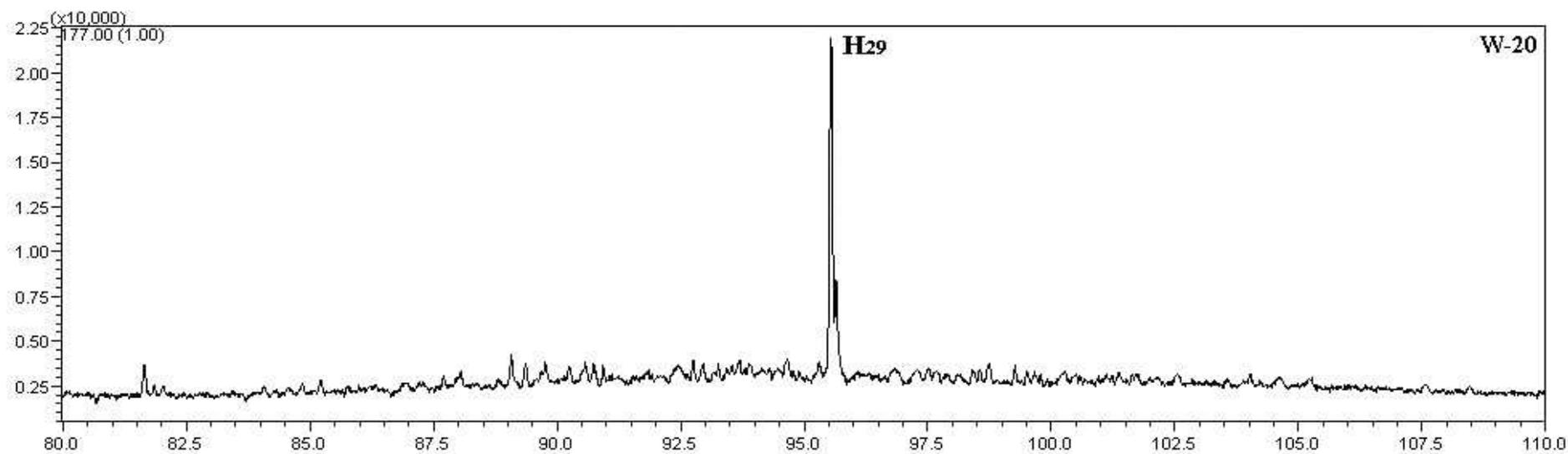
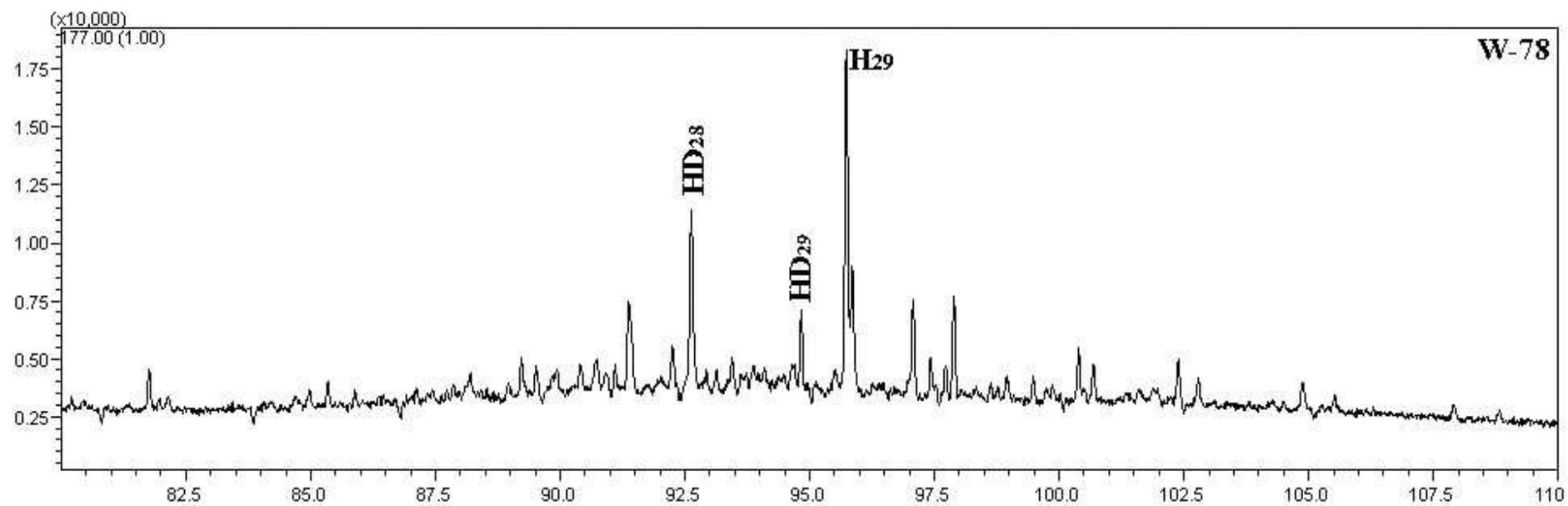
Anexo 3

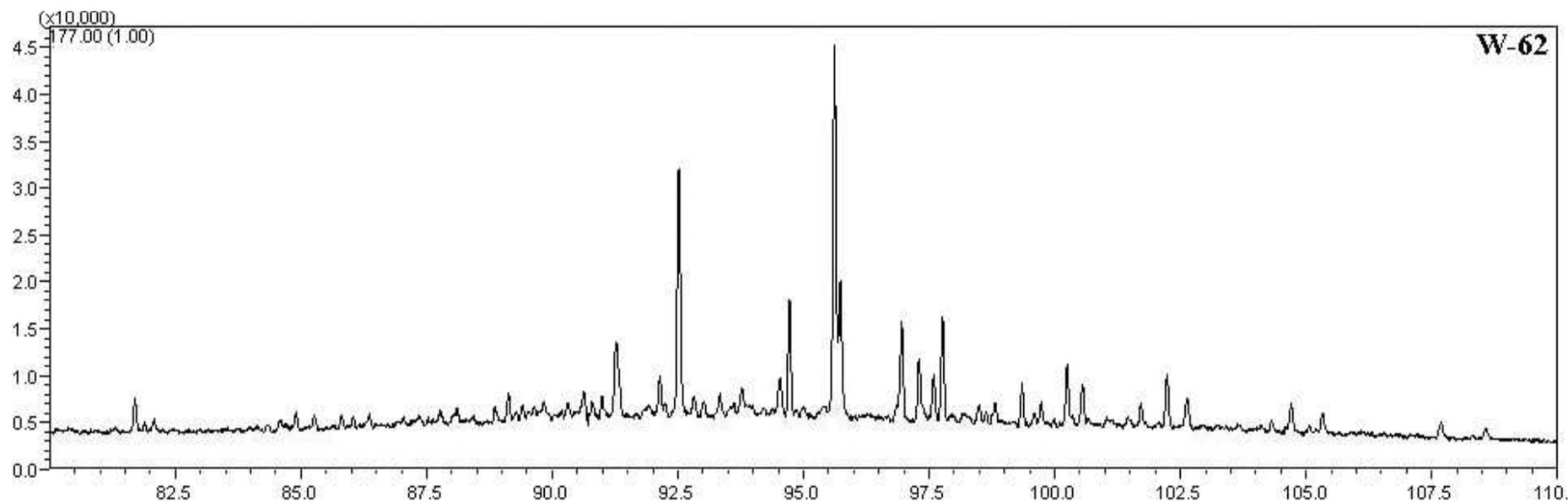
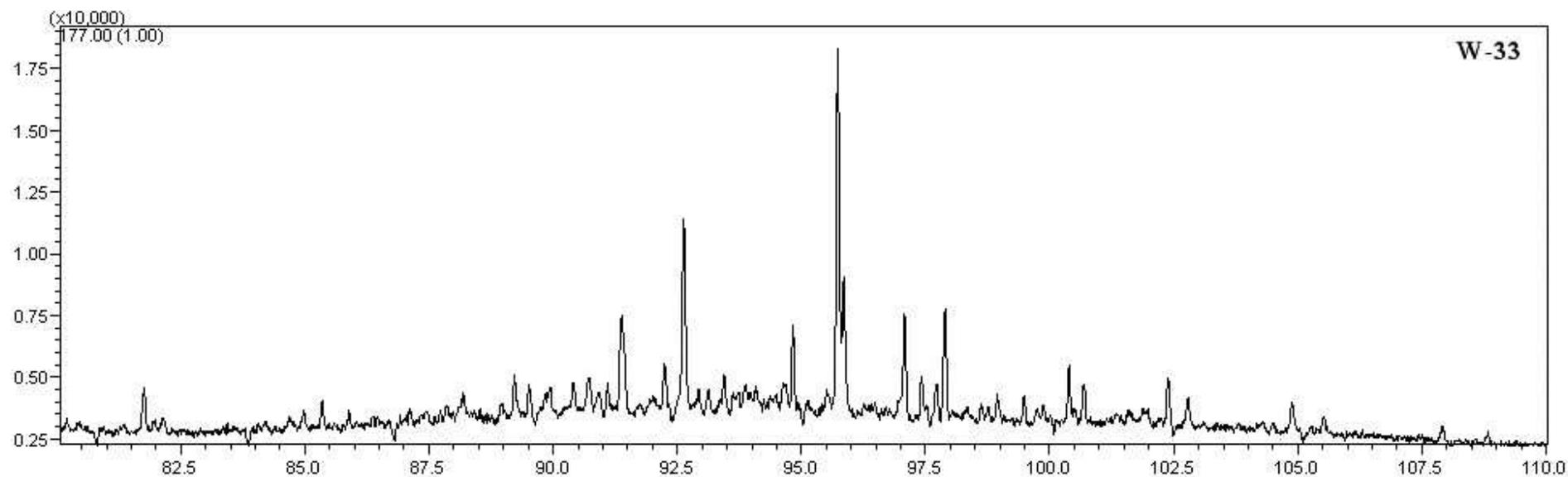


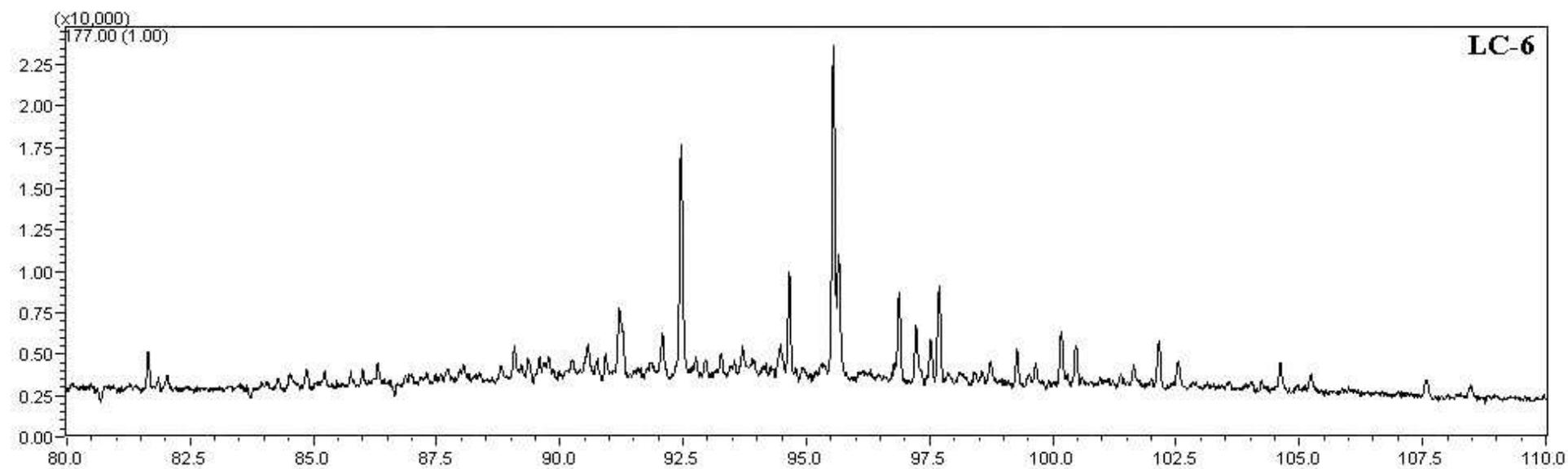
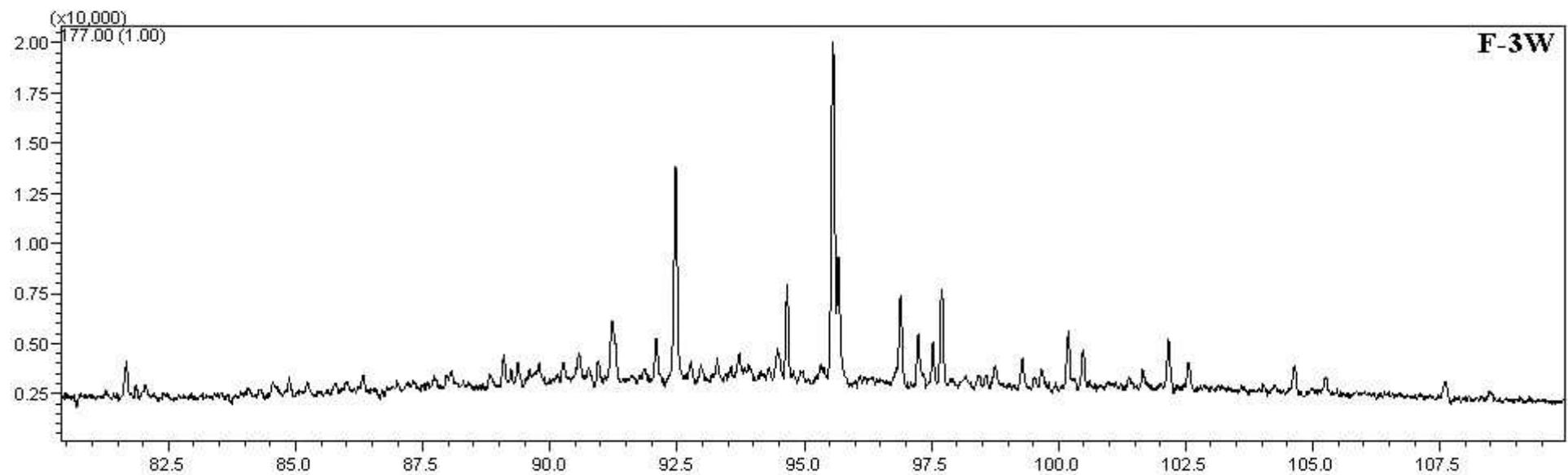




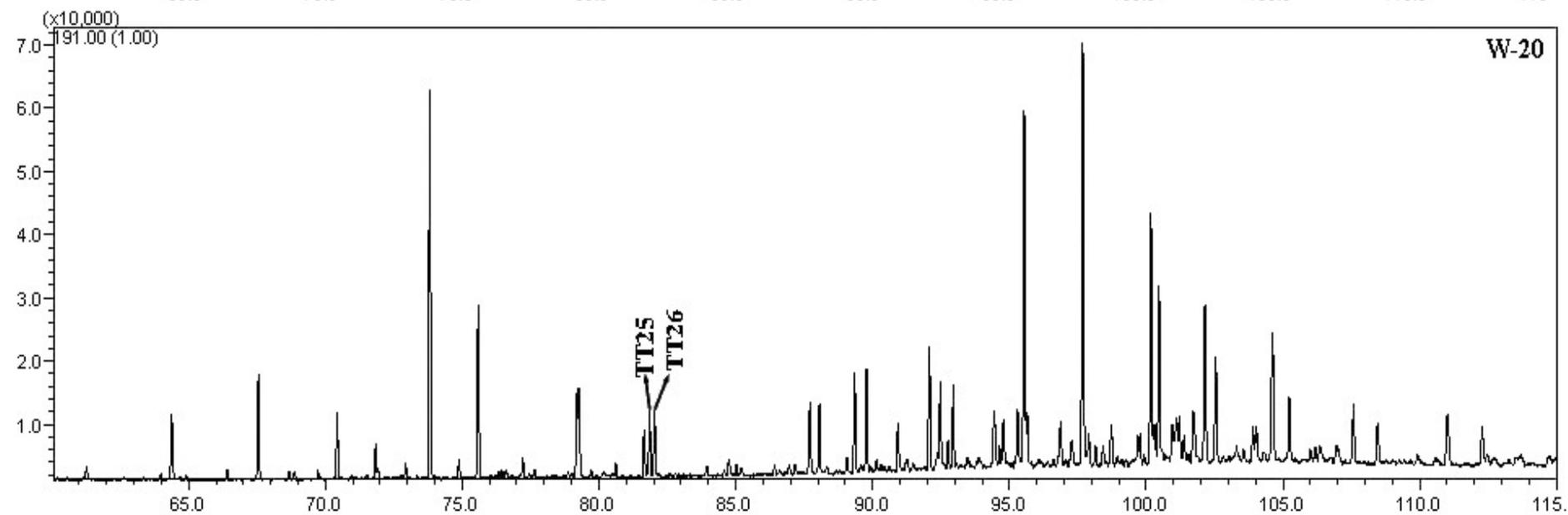
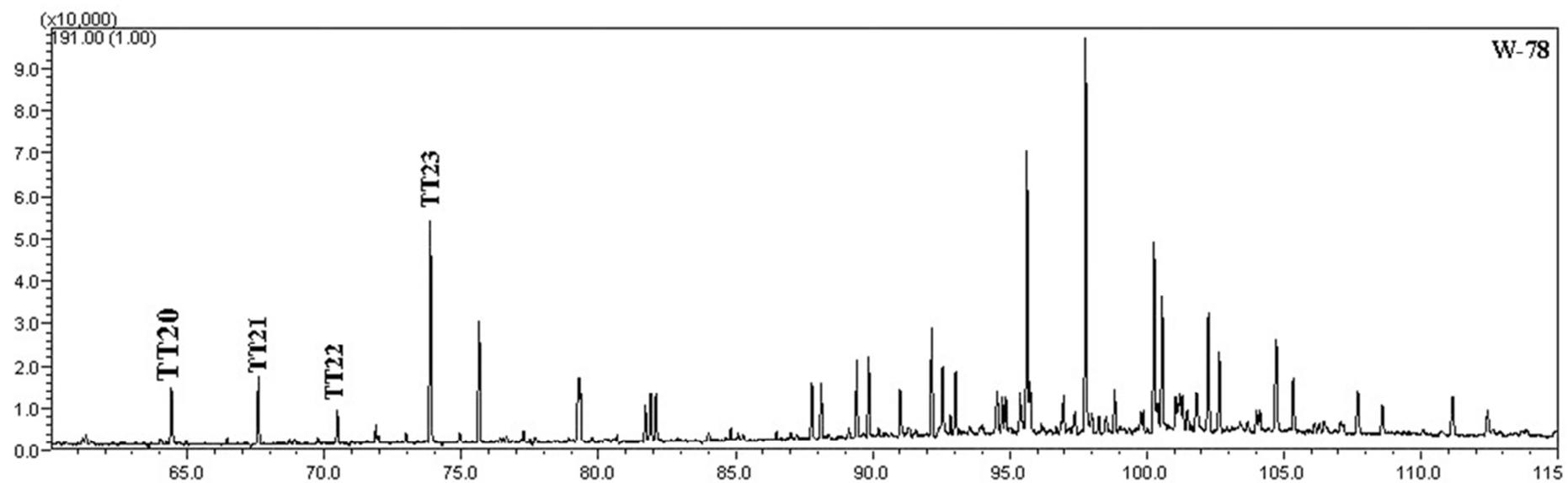
Anexo 4

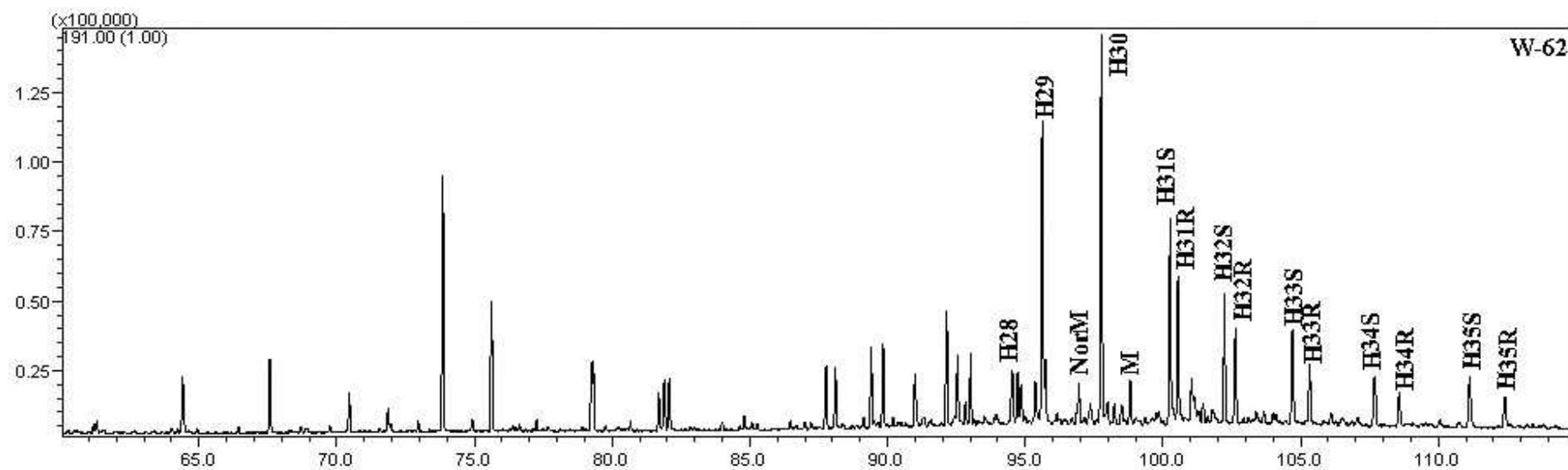
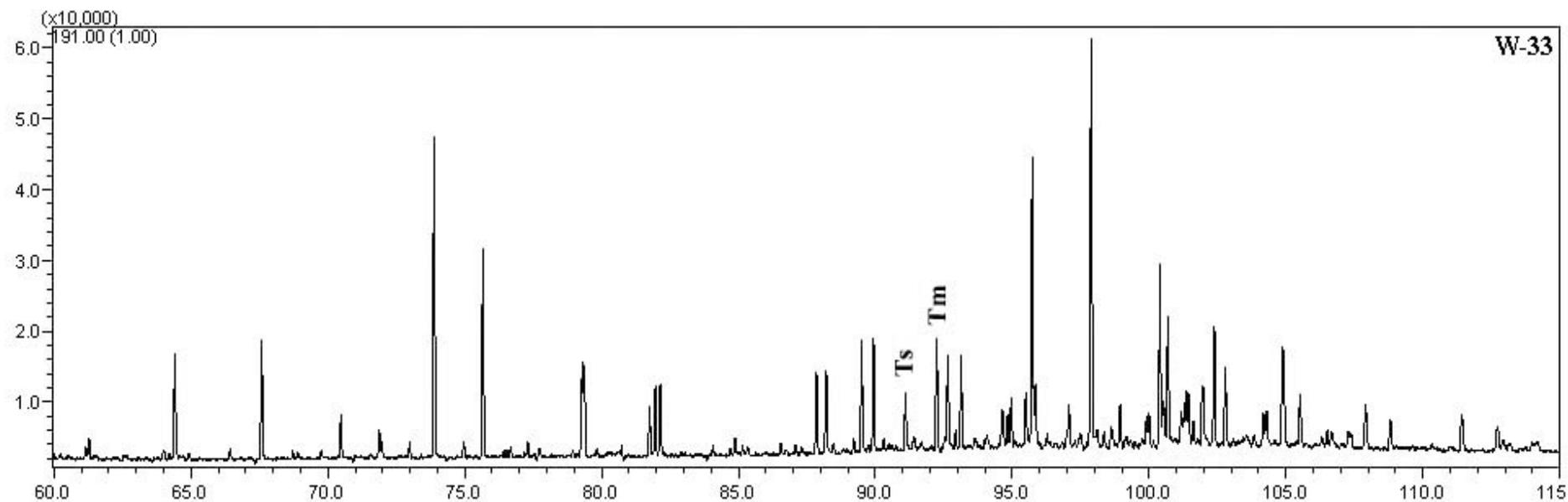


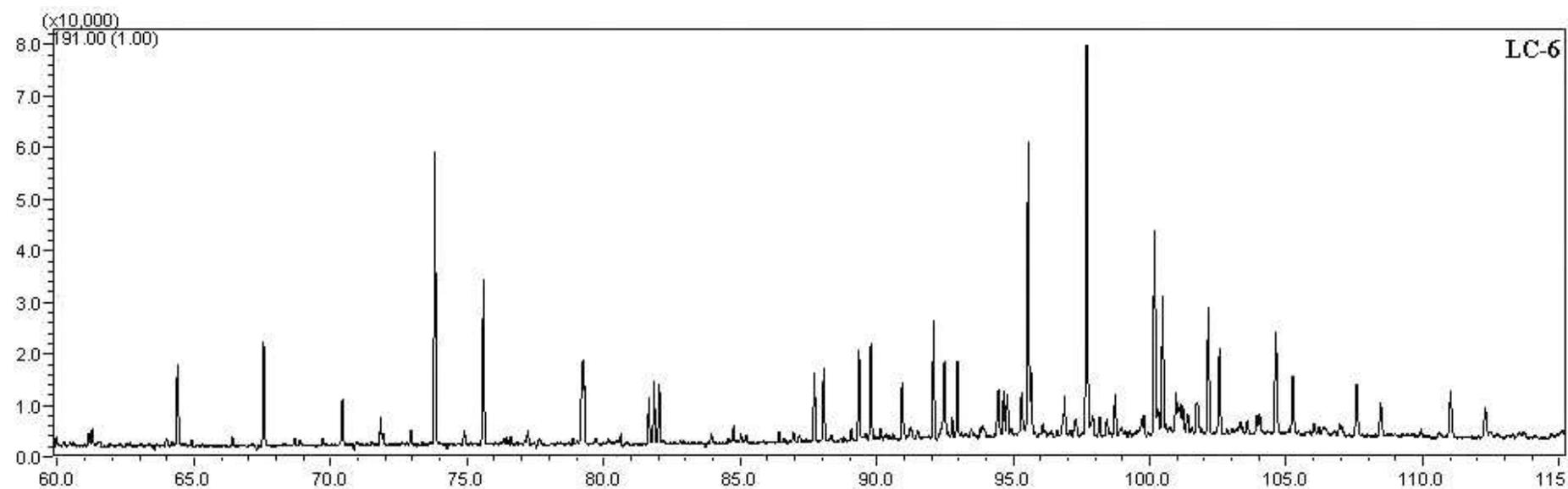
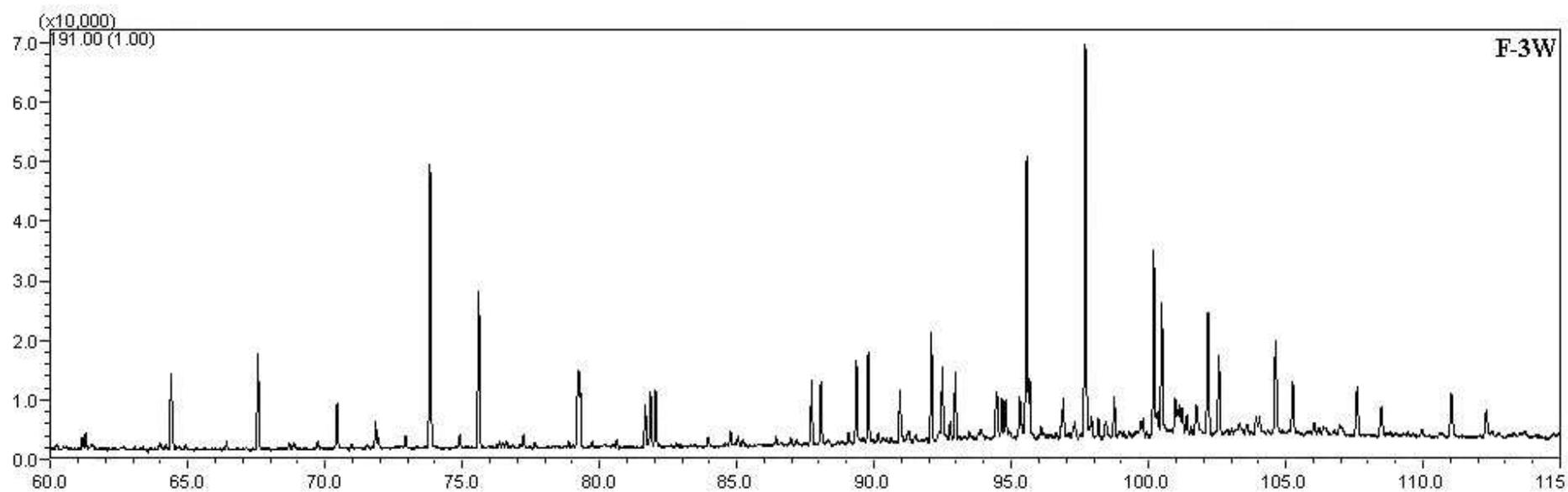


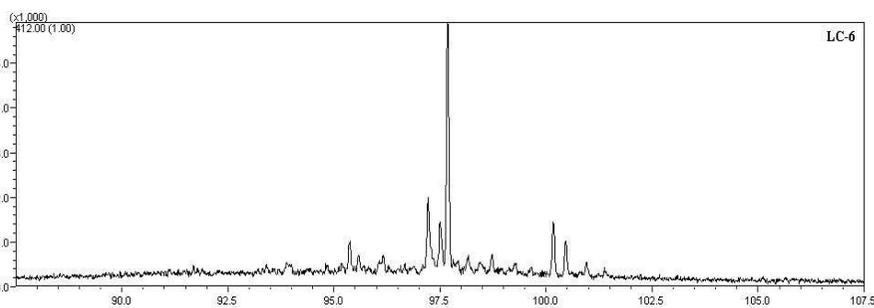
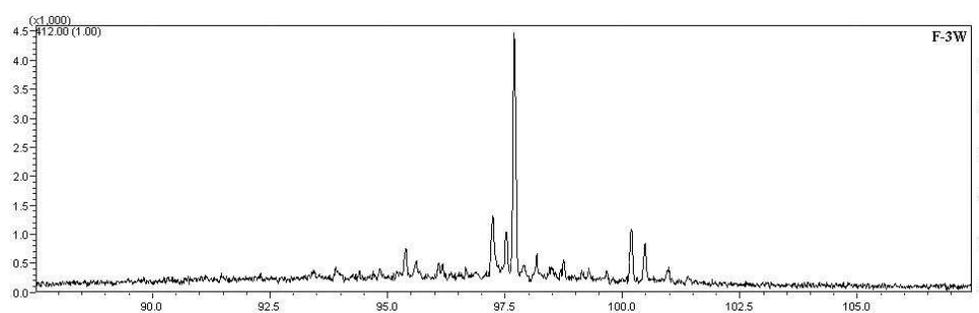
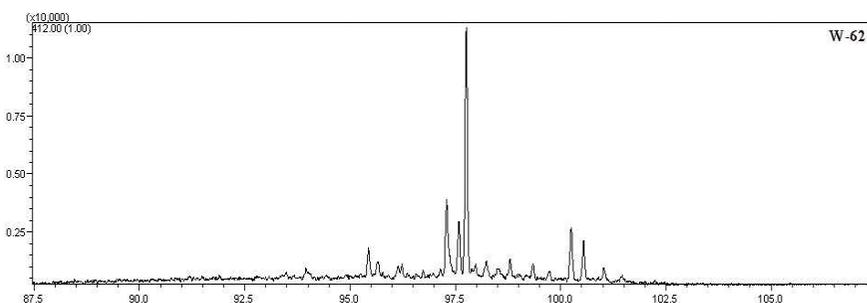
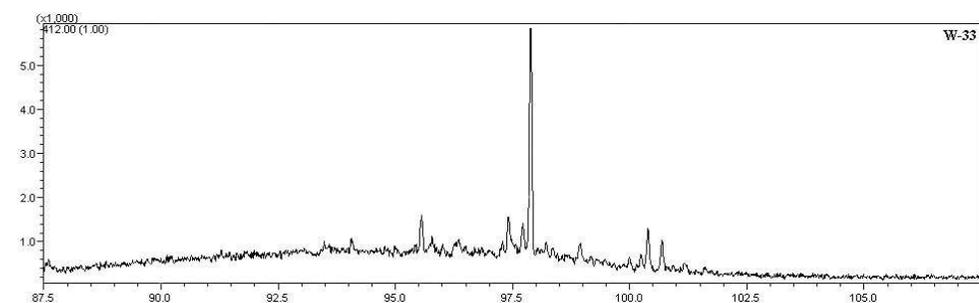
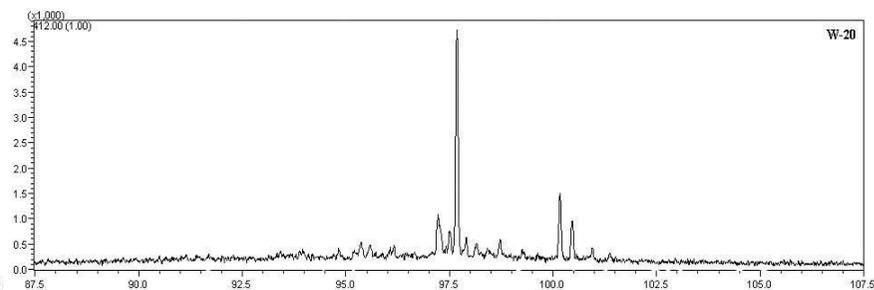
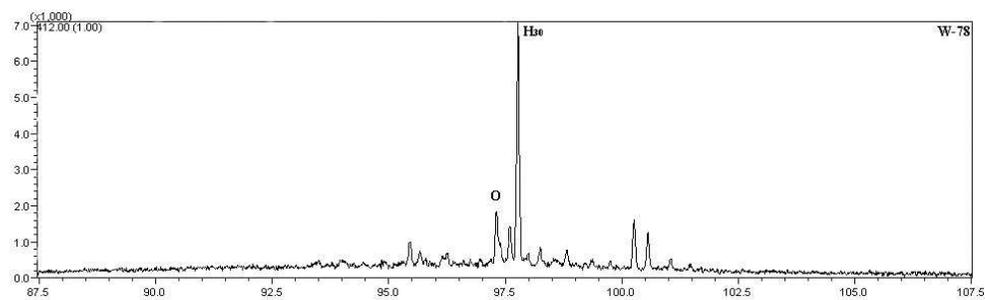


Anexo 5

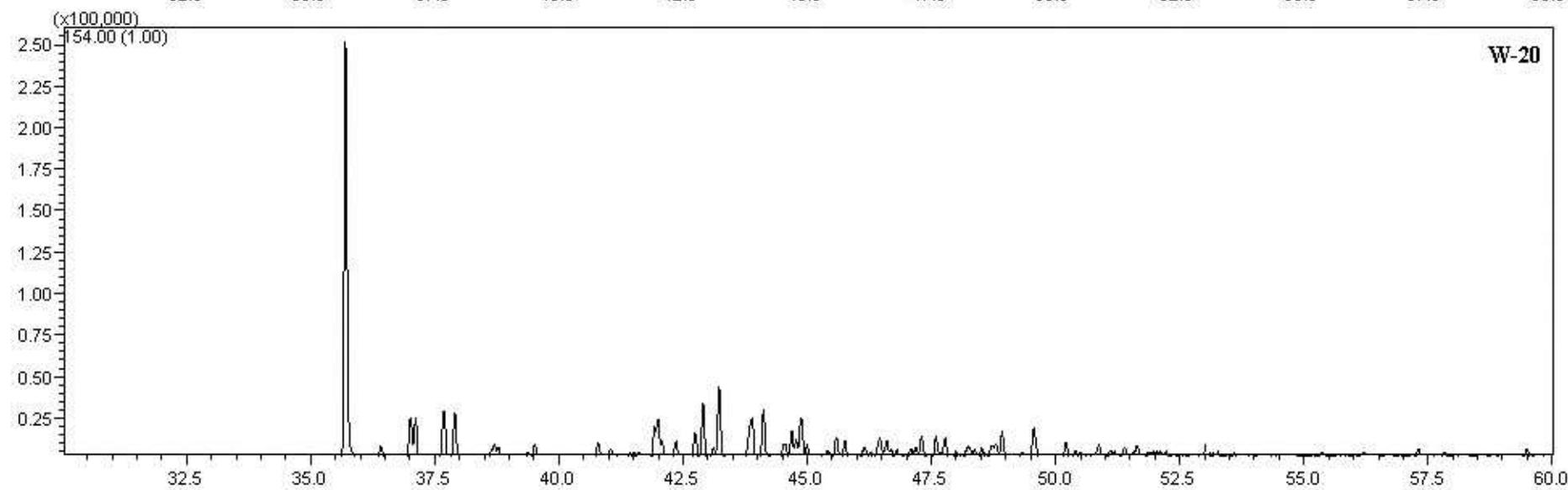
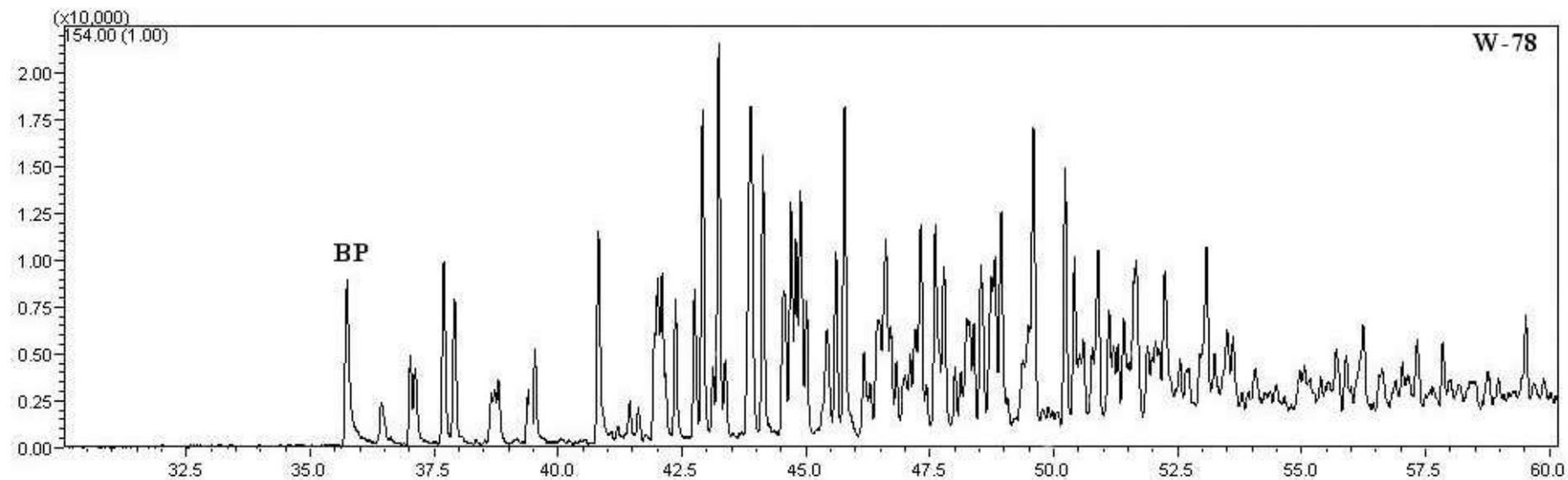


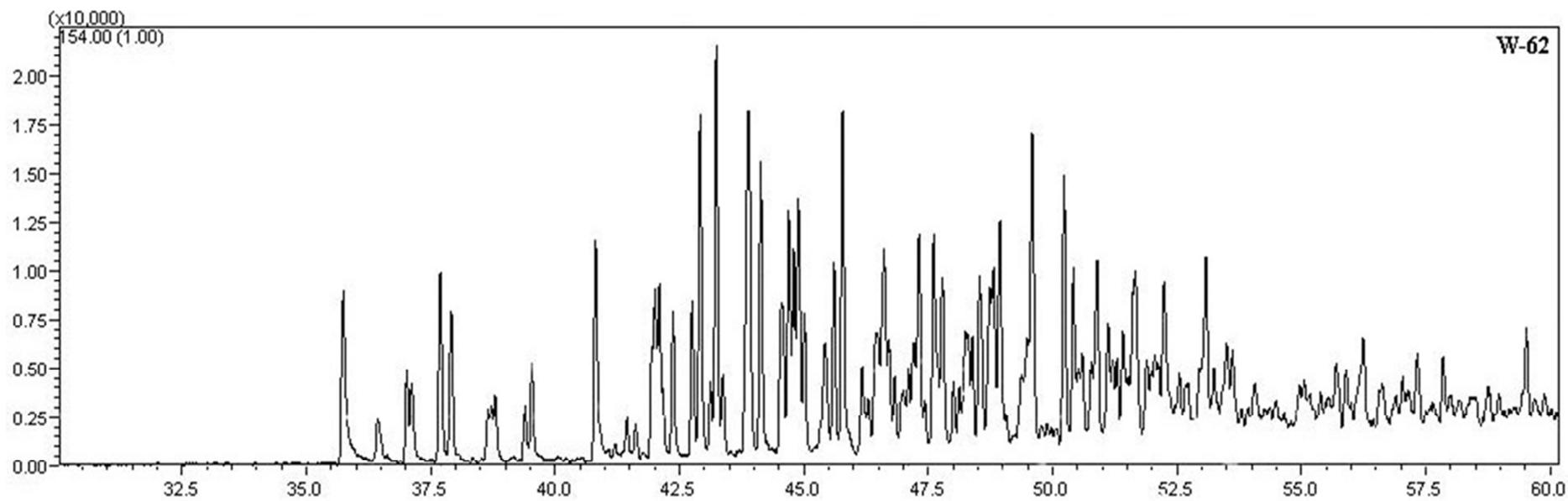
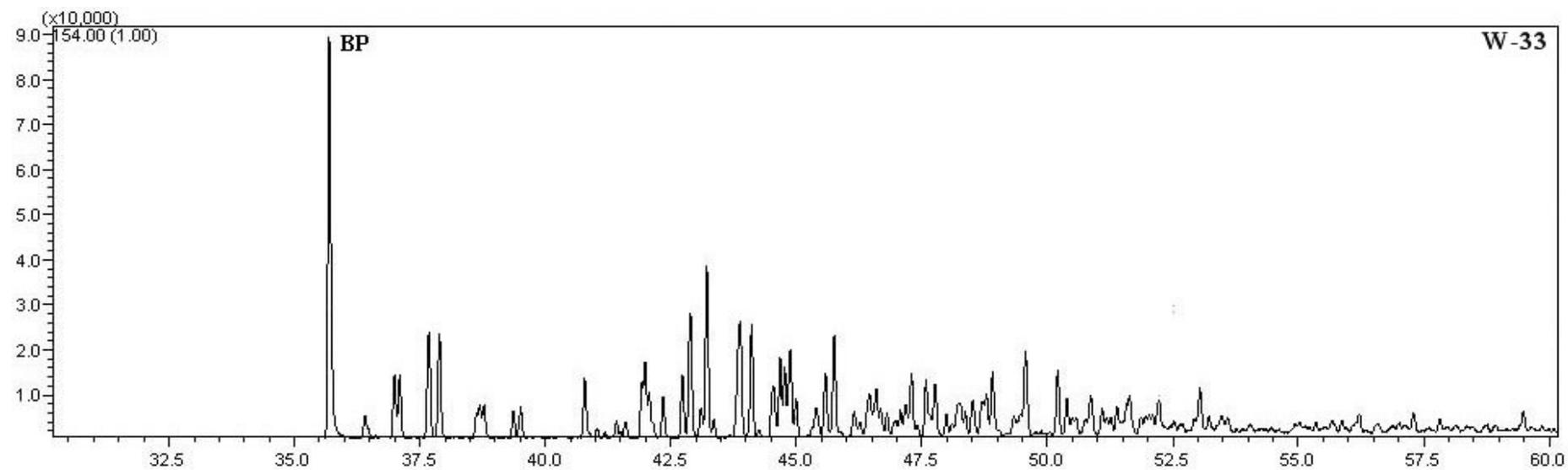


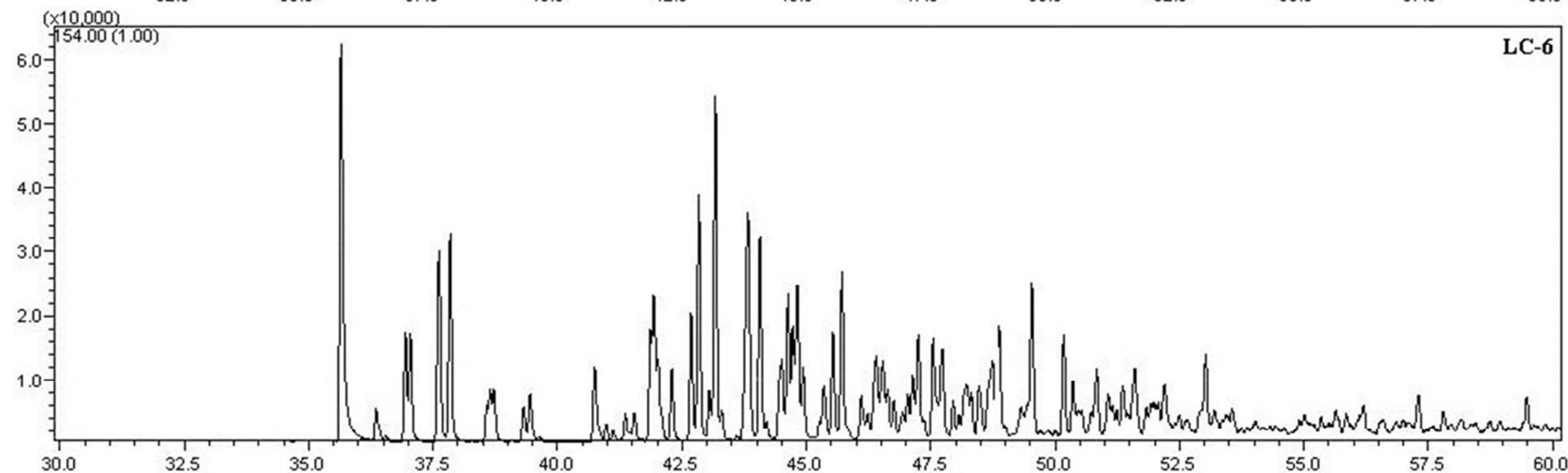
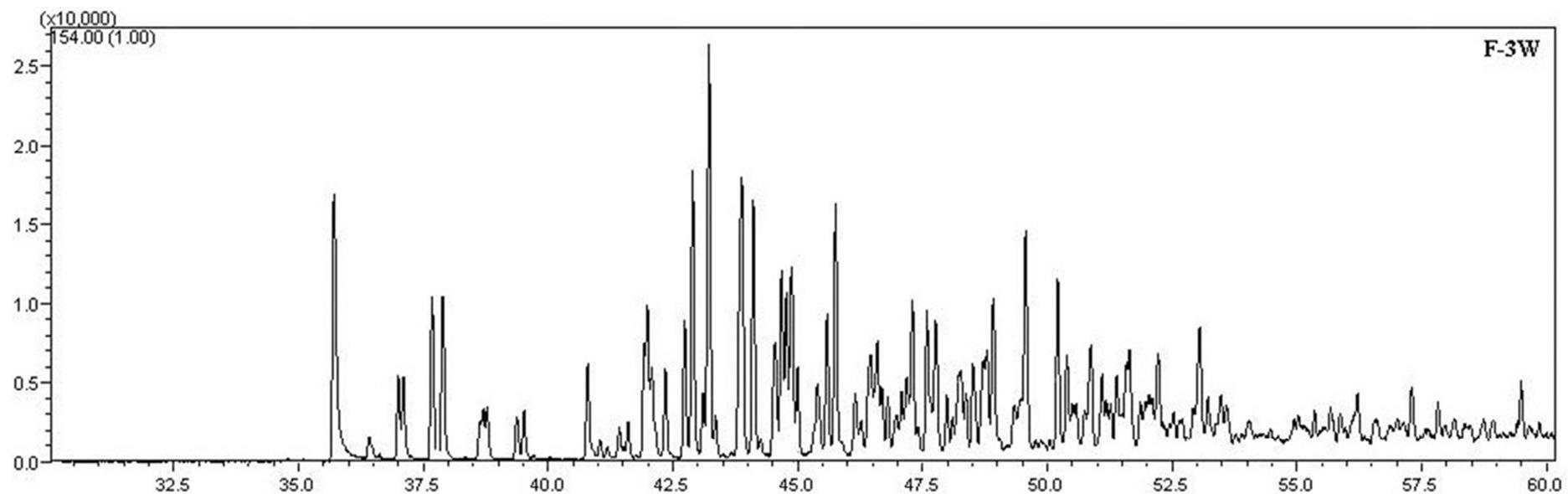




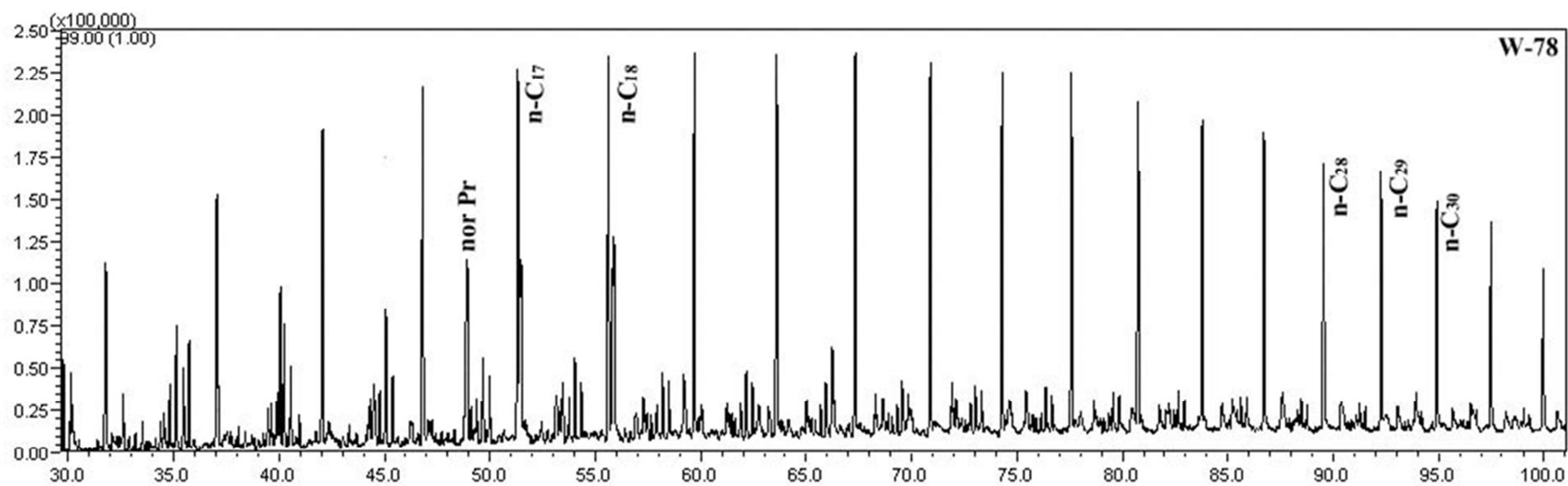
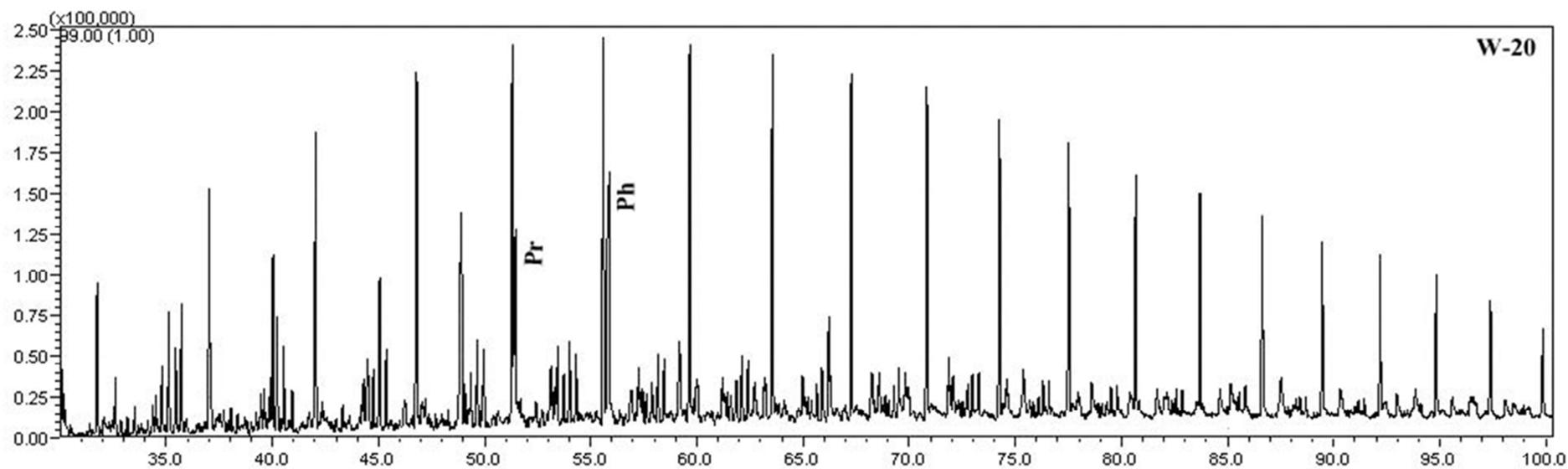
Anexo 6

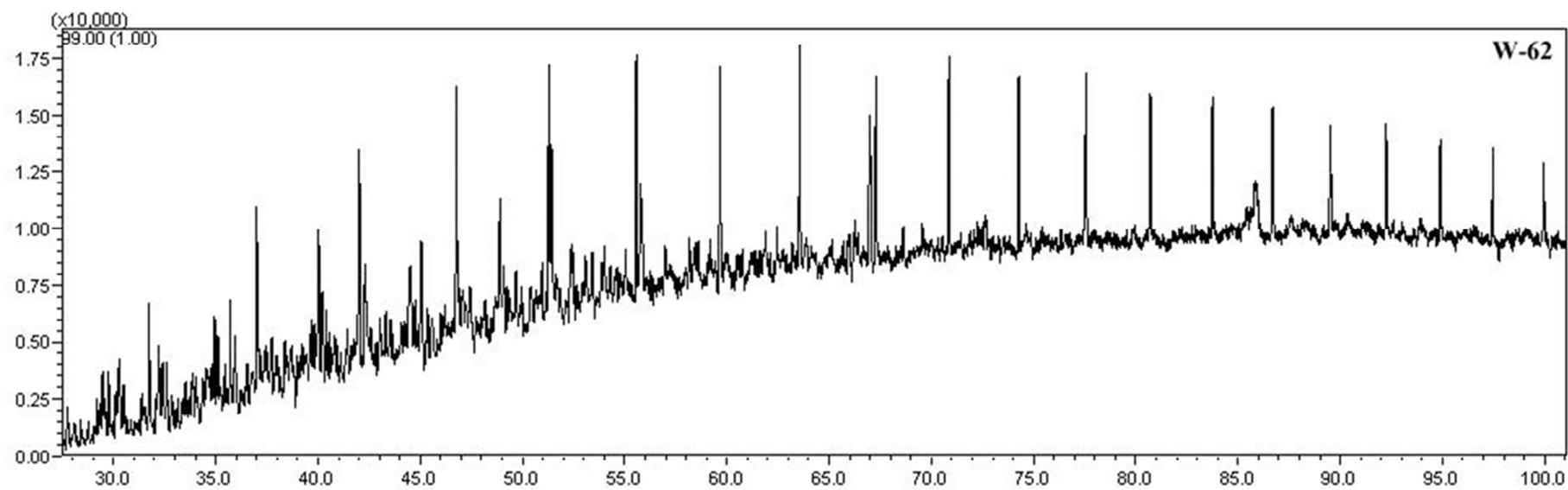
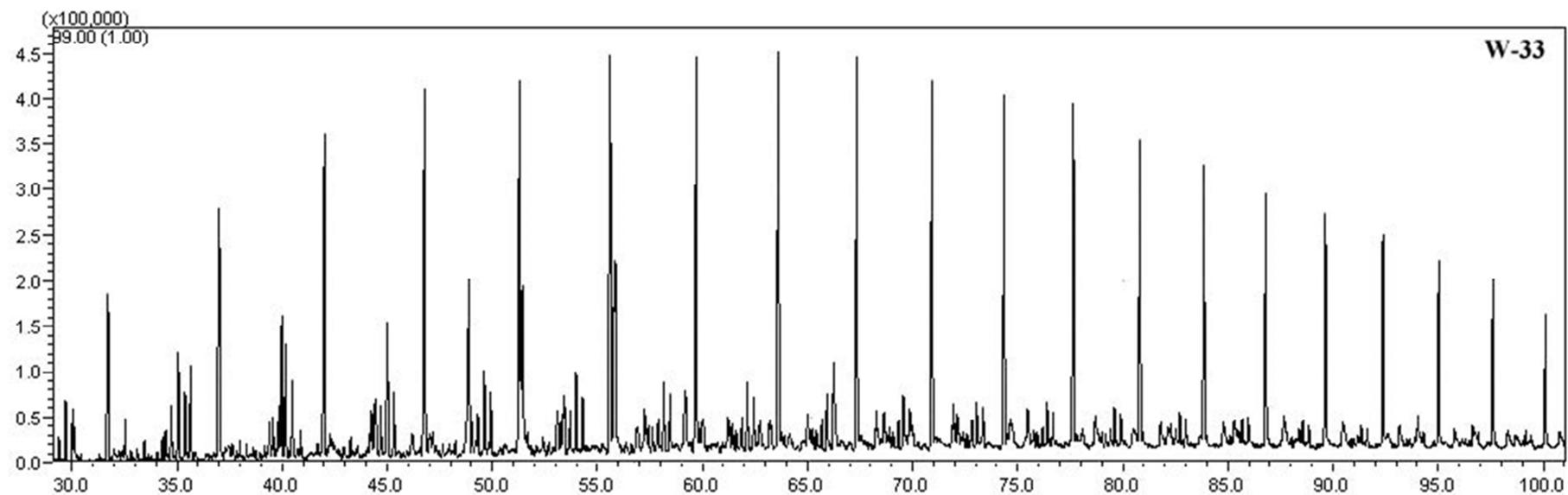


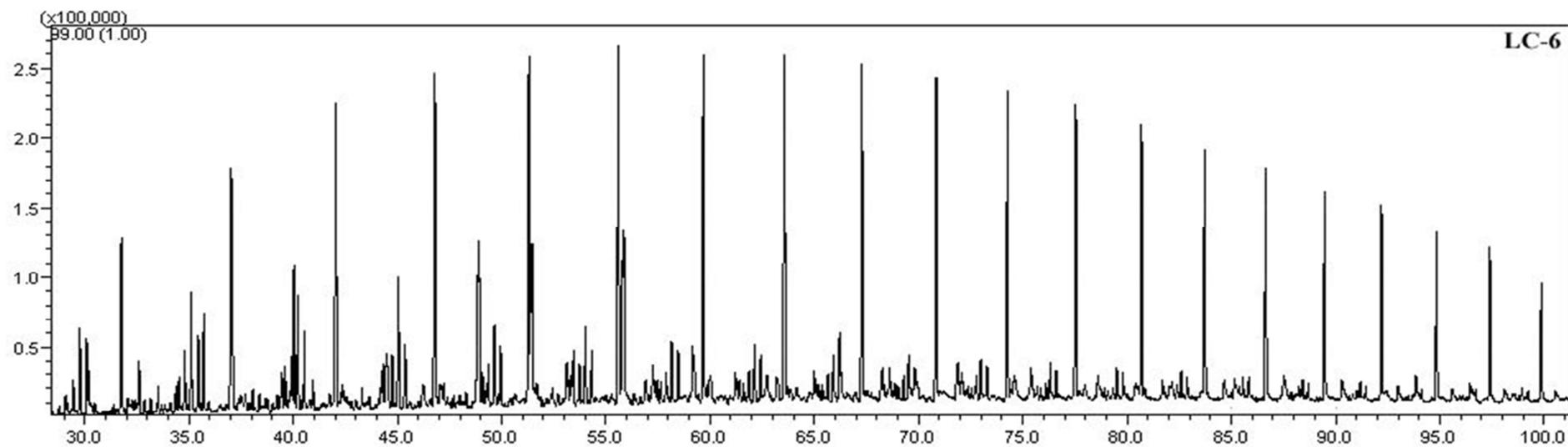
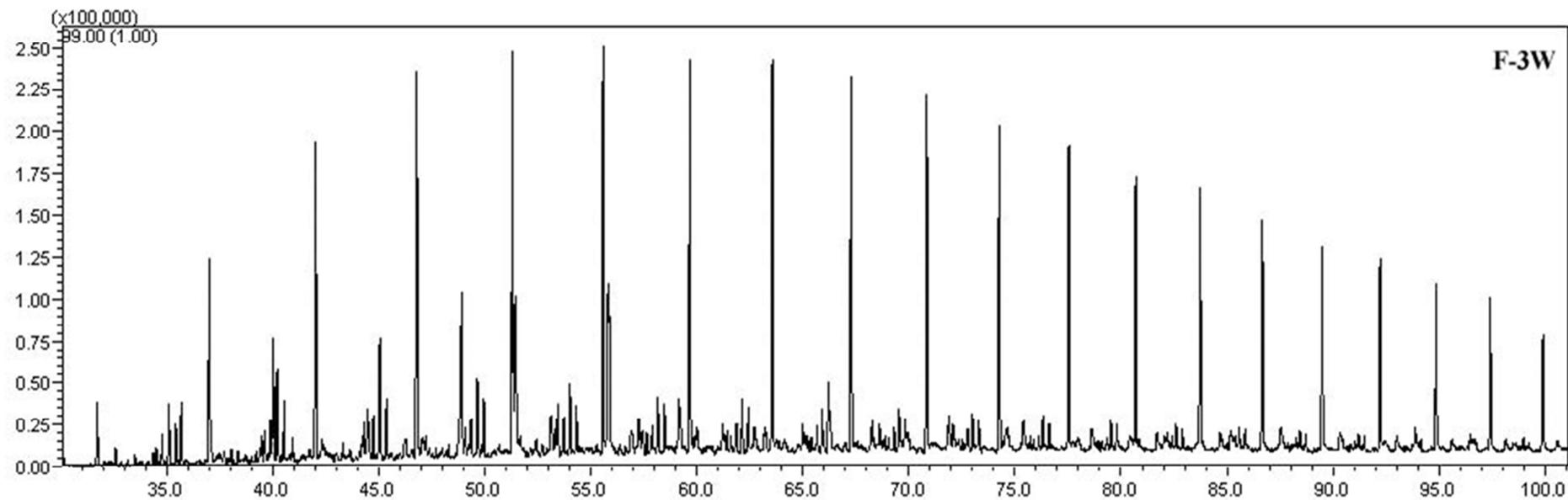




Anexo 7







Anexo 8

Parámetros moleculares relativos al tipo de materia orgánica precursora, ambiente deposicional y litología para los crudos estudiados

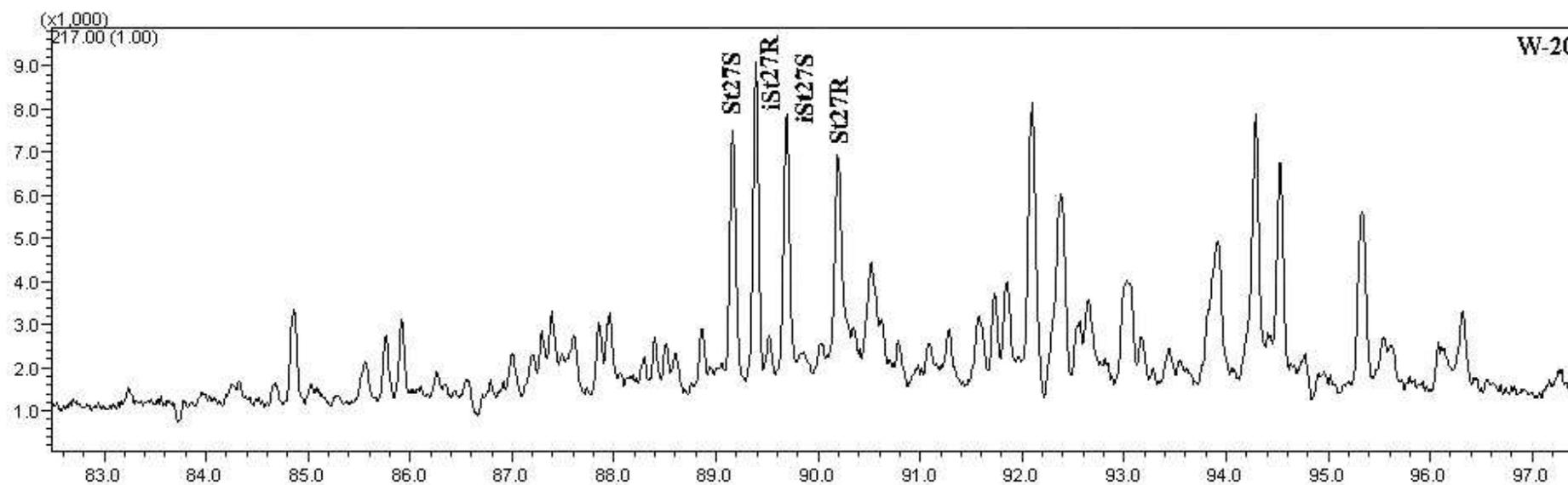
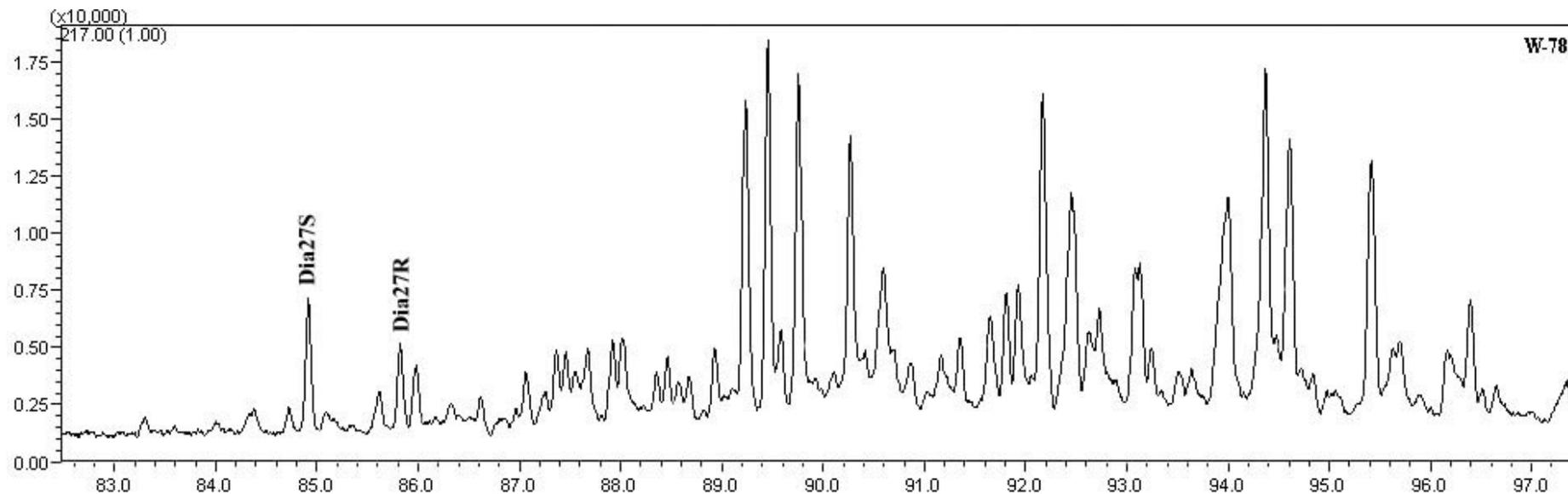
	%St27	%St28	%St29	Pr/Ph	Pr/17	Ph/18	TT22/21	TT24/23	TT26/25	H31R/30	H35/34S	H29/30	O/H30	DBT/P	Dia/St
W-33	35	33	32	0,90	0,31	0,48	0,67	0,4	0,76	0,45	1,02	0,69	0,12	1,01	0,25
LC-6	35	33	32	0,99	0,31	0,41	0,64	0,46	0,88	0,45	1,05	0,70	0,18	0,71	0,23
LC-4	34	35	31	0,96	0,31	0,49	0,67	0,43	0,89	0,41	1,08	0,79	0,18	0,7	0,21
LC-5	35	33	32	0,99	0,40	0,48	0,65	0,44	0,82	0,38	1,05	0,73	0,14	0,72	0,22
W-62	36	31	33	0,98	0,34	0,43	0,60	0,43	0,89	0,43	0,88	0,73	0,19	0,50	0,23
F-1W	36	32	32	0,98	0,41	0,41	0,75	0,49	0,80	0,38	1,04	0,70	0,16	0,70	0,23
F-2W	34	35	31	0,94	0,40	0,50	0,74	0,46	0,76	0,45	1,04	0,81	0,17	0,71	0,25
F-3W	34	35	31	0,93	0,31	0,44	0,74	0,47	0,75	0,37	1,04	0,78	0,14	0,71	0,22
F-4W	36	32	32	0,97	0,33	0,44	0,77	0,42	0,81	0,41	1,11	0,76	0,15	0,70	0,24
F-5W	35	34	31	0,93	0,40	0,42	0,72	0,43	0,88	0,43	0,93	0,72	0,18	0,71	0,22
F-6W	35	32	33	1,00	0,32	0,45	0,78	0,43	0,77	0,42	0,96	0,72	0,16	0,70	0,22
W-20	34	34	32	1,00	0,36	0,49	0,70	0,46	0,90	0,41	0,97	0,79	0,09	0,95	0,24
W-78	36	33	31	0,93	0,34	0,44	0,65	0,50	0,75	0,38	1,12	0,76	0,10	0,90	0,23
TM-7	35	32	33	0,96	0,38	0,41	0,65	0,42	0,76	0,44	1,06	0,71	0,16	0,92	0,21
TM-8	36	32	32	0,95	0,40	0,43	0,70	0,45	0,81	0,38	0,91	0,74	0,12	0,90	0,23
TM-0	35	32	33	0,98	0,36	0,43	0,71	0,48	0,86	0,43	1,01	0,78	0,14	0,90	0,23
TM-1	34	34	32	0,93	0,38	0,46	0,80	0,47	0,79	0,42	1,12	0,74	0,16	0,91	0,24
TM-2	36	31	33	0,99	0,33	0,43	0,68	0,48	0,84	0,44	0,97	0,71	0,11	0,91	0,21
TM-3	34	33	33	0,96	0,39	0,48	0,68	0,44	0,82	0,45	1,07	0,78	0,17	0,92	0,21
TM-4	35	33	32	0,96	0,31	0,47	0,70	0,49	0,77	0,38	1,08	0,74	0,13	0,91	0,21
TM-5	34	34	32	0,98	0,30	0,44	0,65	0,45	0,76	0,38	1,02	0,81	0,14	0,92	0,21

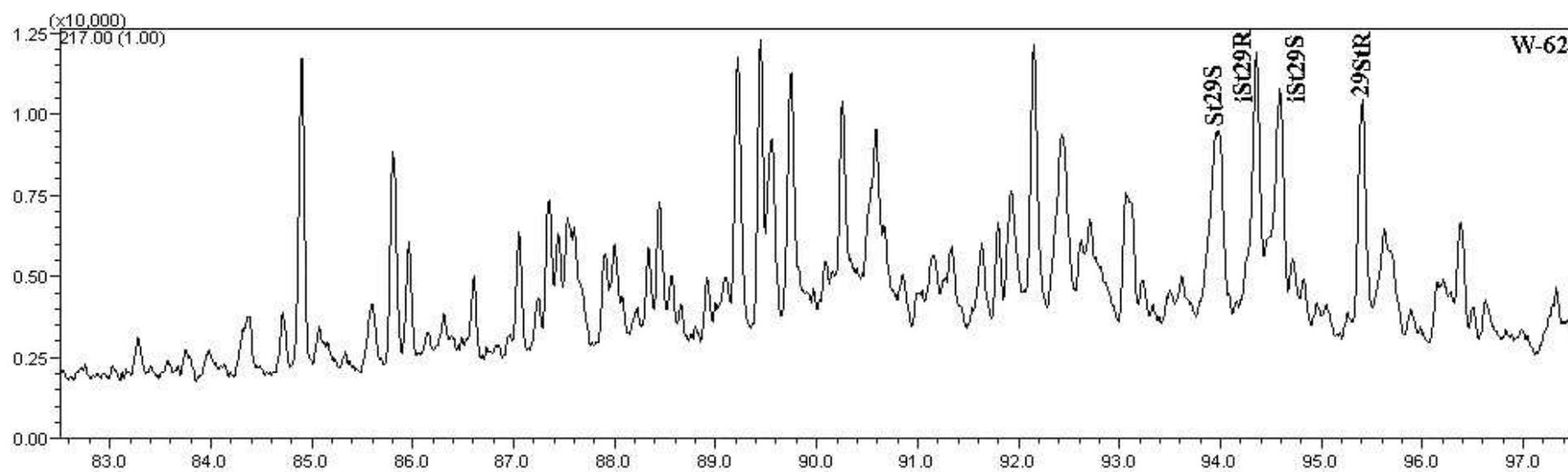
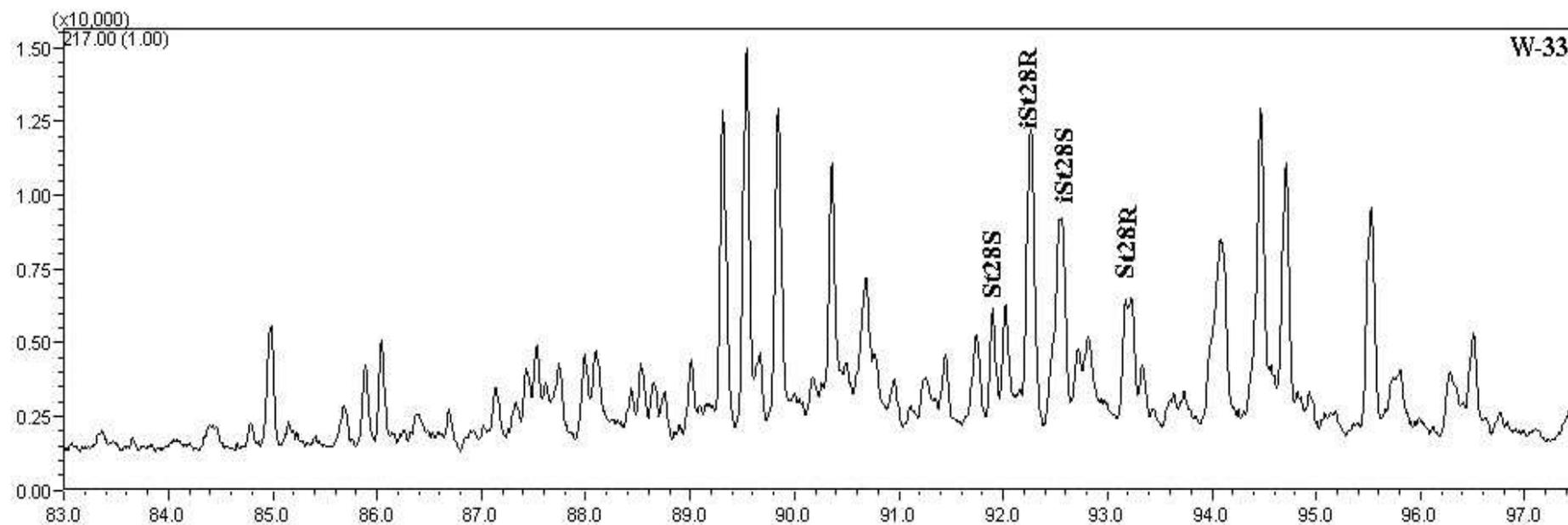
	%St27	%St28	%St29	Pr/Ph	Pr/17	Ph/18	TT22/21	TT24/23	TT26/25	H31R/30	H35/34S	H29/30	O/H30	DBT/P	Dia/St
W-29	35	33	32	0,96	0,32	0,42	0,77	0,48	0,75	0,41	0,97	0,74	0,12	0,91	0,24
W-65A	35	34	31	0,99	0,32	0,48	0,66	0,44	0,83	0,37	1,03	0,74	0,11	0,92	0,23
W-83	34	33	33	0,98	0,40	0,47	0,79	0,44	0,80	0,45	1,03	0,76	0,09	0,91	0,24
W-31	36	32	32	0,92	0,37	0,46	0,61	0,43	0,83	0,41	1,02	0,79	0,17	0,91	0,20
W-32	35	33	32	0,93	0,33	0,40	0,61	0,47	0,84	0,41	1,01	0,71	0,18	0,91	0,25
W-63	35	33	32	0,98	0,40	0,43	0,73	0,43	0,87	0,42	1,03	0,76	0,17	0,92	0,24
W-44	36	32	32	0,97	0,32	0,49	0,64	0,44	0,87	0,44	1,02	0,72	0,13	0,91	0,24
W-47	34	34	33	0,93	0,34	0,47	0,69	0,48	0,80	0,43	1,02	0,73	0,14	0,90	0,23
W-48	35	33	32	0,97	0,31	0,45	0,73	0,41	0,75	0,40	1,02	0,73	0,09	0,91	0,24
W-50	35	32	33	0,93	0,37	0,43	0,79	0,46	0,79	0,42	1,03	0,78	0,19	0,91	0,24
W-55	35	34	31	0,92	0,41	0,42	0,71	0,47	0,87	0,38	1,02	0,74	0,13	0,90	0,21
W-57	35	33	32	0,97	0,41	0,43	0,71	0,44	0,77	0,40	1,02	0,80	0,18	0,91	0,24
W-61	35	33	32	0,98	0,38	0,48	0,71	0,45	0,90	0,41	1,03	0,72	0,12	0,91	0,25
W-65	36	32	32	0,96	0,34	0,45	0,72	0,47	0,76	0,44	1,01	0,81	0,12	0,92	0,24
W-66	35	34	31	0,94	0,36	0,42	0,68	0,46	0,77	0,43	1,03	0,74	0,11	0,92	0,21
W-70	36	32	32	0,94	0,35	0,43	0,63	0,43	0,79	0,42	1,03	0,75	0,12	0,91	0,24
W-73	36	32	32	0,94	0,36	0,47	0,64	0,41	0,76	0,44	1,01	0,81	0,10	0,92	0,25
W-76	34	34	32	0,97	0,39	0,42	0,66	0,44	0,81	0,39	1,01	0,72	0,13	0,91	0,24
W-98	34	34	32	0,96	0,41	0,42	0,67	0,42	0,88	0,42	1,02	0,75	0,18	0,92	0,22
W-91	36	33	31	0,95	0,40	0,46	0,70	0,45	0,81	0,38	1,02	0,78	0,12	0,91	0,20
W-95	35	33	32	0,98	0,33	0,48	0,70	0,50	0,76	0,41	1,03	0,74	0,14	0,92	0,21
W-96	36	33	31	0,95	0,35	0,50	0,69	0,48	0,82	0,43	1,02	0,75	0,14	0,91	0,22

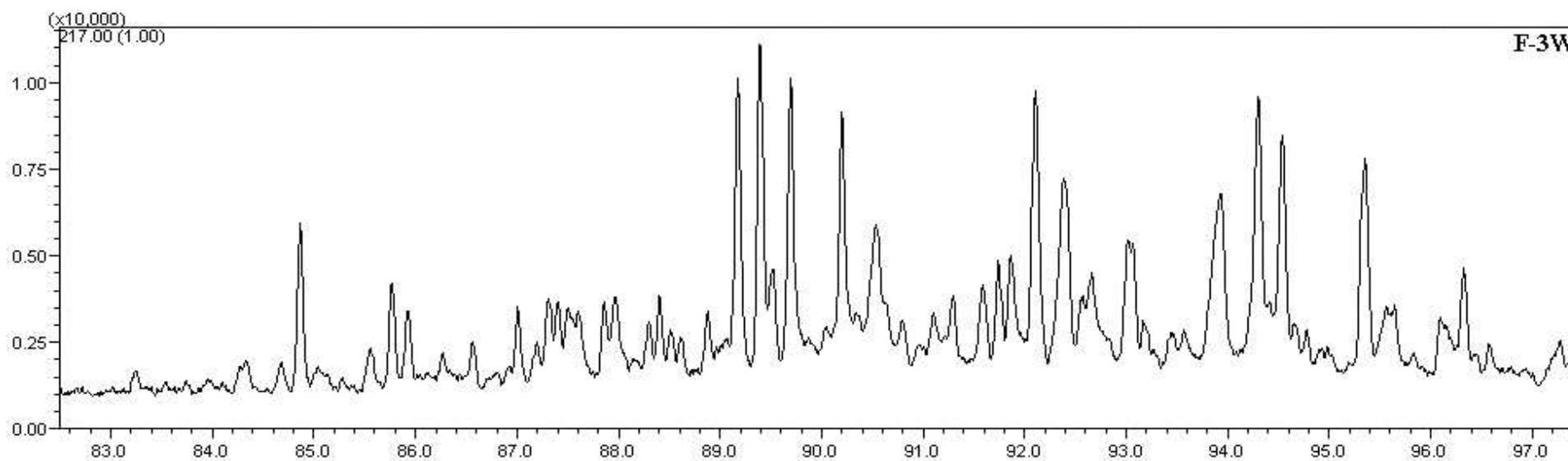
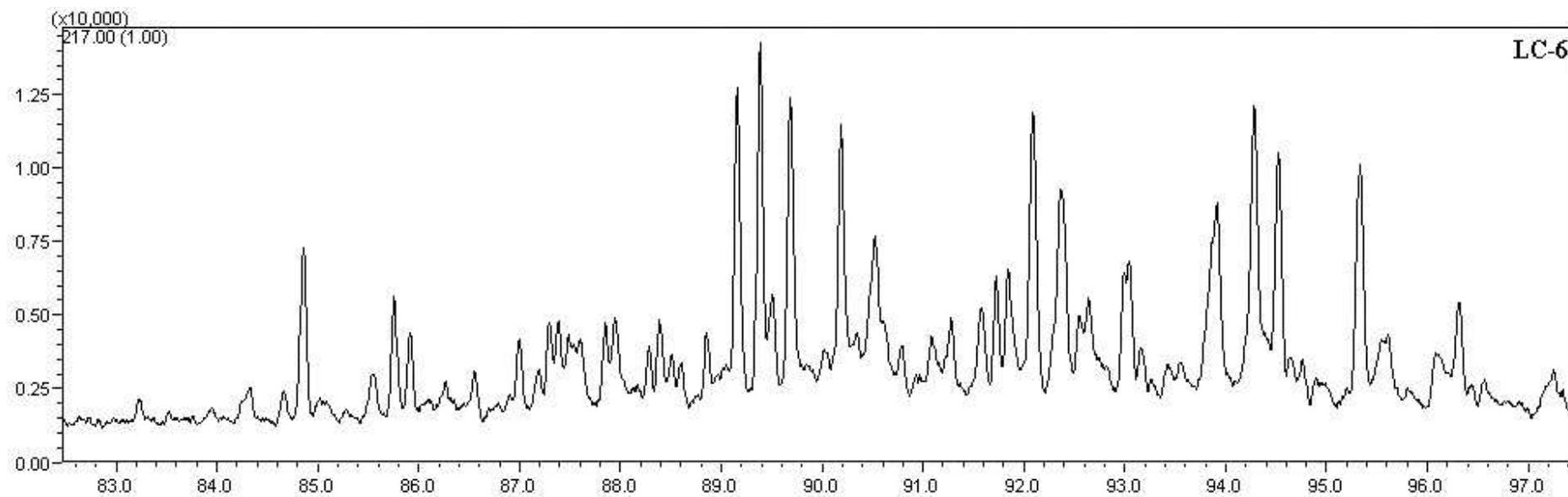
	%St27	%St28	%St29	Pr/Ph	Pr/17	Ph/18	TT22/21	TT24/23	TT26/25	H31R/30	H35/34S	H29/30	O/H30	DBT/P	Dia/St
W-97	36	32	33	0,95	0,40	0,41	0,70	0,50	0,76	0,42	1,03	0,75	0,14	0,92	0,21
W-99	36	32	32	0,96	0,35	0,49	0,61	0,45	0,83	0,42	1,03	0,79	0,17	0,91	0,22
W-00	35	33	32	0,97	0,35	0,48	0,80	0,43	0,88	0,42	1,03	0,69	0,13	0,91	0,23
W-01	34	33	33	0,96	0,34	0,42	0,69	0,50	0,85	0,38	1,01	0,81	0,14	0,90	0,23
W-02	35	33	32	0,97	0,34	0,50	0,66	0,47	0,88	0,42	1,01	0,81	0,14	0,90	0,24
W-04	34	34	33	0,96	0,34	0,43	0,80	0,42	0,87	0,42	1,02	0,71	0,14	0,91	0,23

Notas: Pr/Ph= pristano/fitano; H29/30 = 30-norhopano/C₃₀-hopano; Ph/18= fitano/octadecano; TT22/21= C₂₂/C₂₁-tricyclopiprenanos; DBT/P = dibenzotiofeno/fenantreno; O/H30 = oleanano/C₃₀-hopano; Dia/St = 13β(H),17α(H)-diacolestanos/5α(H),14α(H),17α(H)-colestanos; H31R/30 = C₃₁22R/C₃₀-hopanos; TT26/25= C₂₆(S+R)/C₂₅-terpanos tricíclicos; H35/34S = C₃₁22R/C₃₀-hopanos; TT24/23= C₂₄/C₂₃-tricyclopiprenanos; Pr/17= pristano/heptadecano.

Anexo 9







Anexo 10

Parámetros moleculares indicadores de madurez térmica y migración secundaria para los crudos bajo estudio

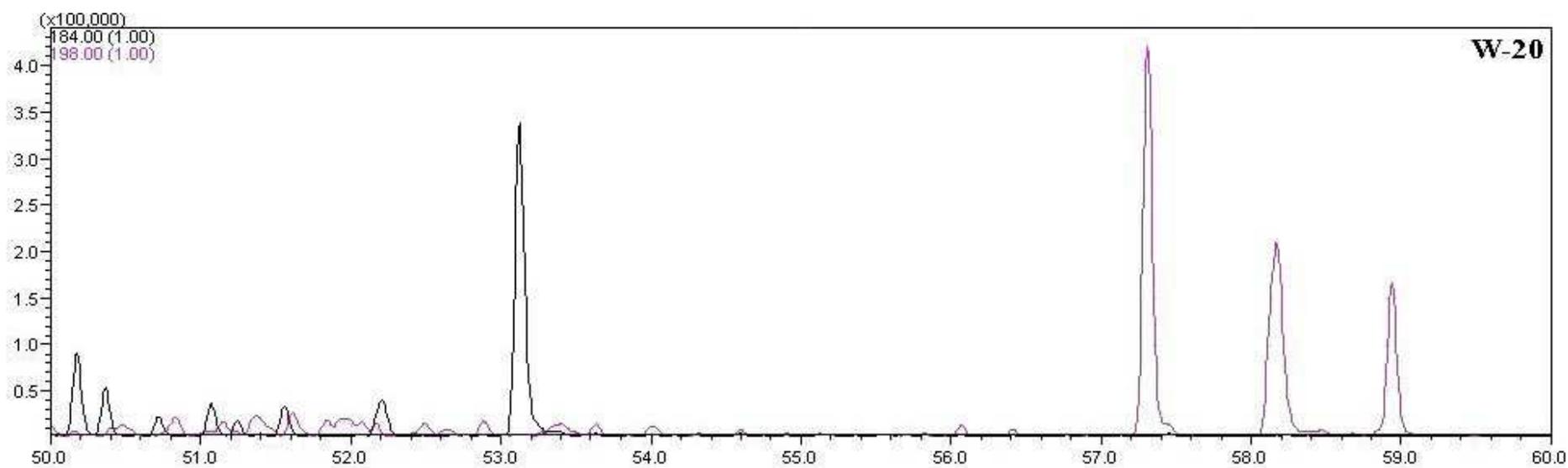
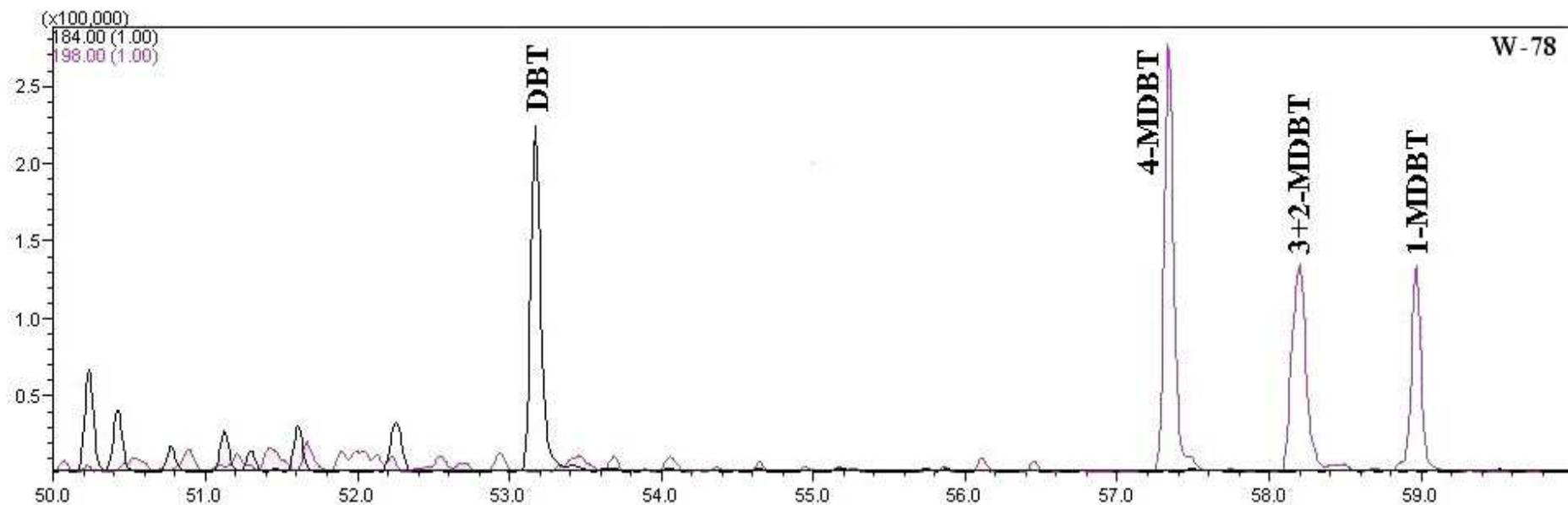
	Ts/Tm	% 22S	% 20S	% $\beta\beta$	MPR	MPI1	CPI	M/H30	Ratio TA	Rc(1)	Rc(2)	Rc(3)	$\beta\beta/aa$	20S/20R
W-33	0,55	60	51	55	1,16	0,82	0,99	0,1	0,51	0,94	0,89	0,89	1,22	1,04
LC-6	0,46	60	49	50	1,20	0,78	1,00	0,13	0,37	0,95	0,86	0,87	1,01	0,89
LC-4	0,45	59	48	49	1,17	0,77	1,01	0,12	0,37	0,94	0,86	0,88	1,00	0,87
LC-5	0,47	56	50	51	1,20	0,79	0,99	0,13	0,36	0,95	0,87	0,89	1,02	0,89
W-62	0,38	59	43	43	1,15	0,55	1,00	0,16	0,31	0,94	0,73	0,63	0,76	0,76
F-1W	0,50	56	49	47	1,14	0,79	1,00	0,13	0,35	0,94	0,87	0,86	0,92	0,93
F-2W	0,52	59	46	49	1,18	0,79	1,00	0,15	0,34	0,94	0,87	0,85	0,91	0,92
F-3W	0,50	56	48	48	1,13	0,77	1,00	0,14	0,36	0,94	0,86	0,88	0,92	0,92
F-4W	0,49	58	49	48	1,14	0,78	0,99	0,14	0,34	0,94	0,87	0,87	0,92	0,91
F-5W	0,51	56	47	49	1,15	0,77	0,99	0,13	0,36	0,94	0,86	0,88	0,93	0,92
F-6W	0,49	59	48	47	1,19	0,78	1,00	0,14	0,36	0,95	0,87	0,87	0,90	0,93
W-20	0,63	58	50	69	1,20	0,90	0,98	0,08	0,62	0,95	0,94	0,94	2,22	1,00
W-78	0,48	59	48	49	1,18	0,80	0,99	0,12	0,41	0,94	0,88	0,87	0,96	0,92
TM-7	0,47	60	49	49	1,17	0,81	0,98	0,11	0,41	0,94	0,88	0,86	0,97	0,92
TM-8	0,49	56	47	48	1,19	0,81	1,01	0,12	0,40	0,94	0,88	0,87	0,95	0,92
TM-0	0,47	58	48	48	1,18	0,81	0,99	0,11	0,41	0,94	0,88	0,87	0,97	0,92
TM-1	0,49	59	49	48	1,19	0,79	1,00	0,10	0,42	0,94	0,88	0,86	0,96	0,92
TM-2	0,49	56	48	48	1,19	0,78	0,99	0,11	0,41	0,94	0,87	0,87	0,96	0,92
TM-3	0,49	59	46	49	1,18	0,81	1,00	0,12	0,42	0,94	0,89	0,88	0,97	0,93
TM-4	0,47	57	48	48	1,18	0,79	1,01	0,11	0,41	0,94	0,87	0,88	0,96	0,93
TM-5	0,49	56	47	48	1,18	0,80	1,01	0,11	0,41	0,94	0,88	0,87	0,95	0,92

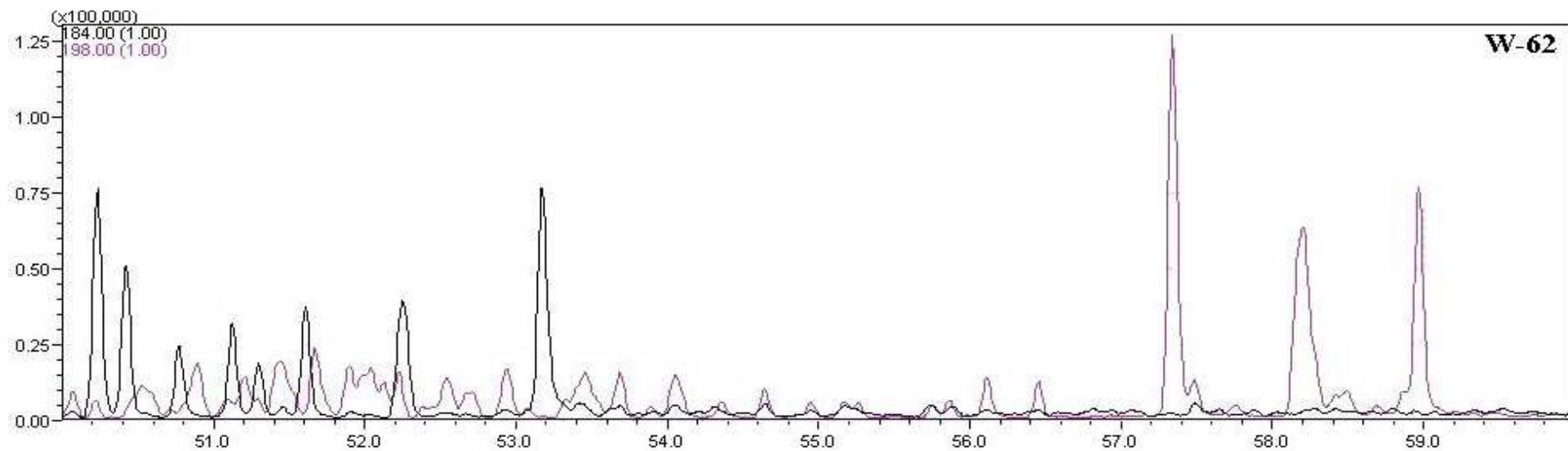
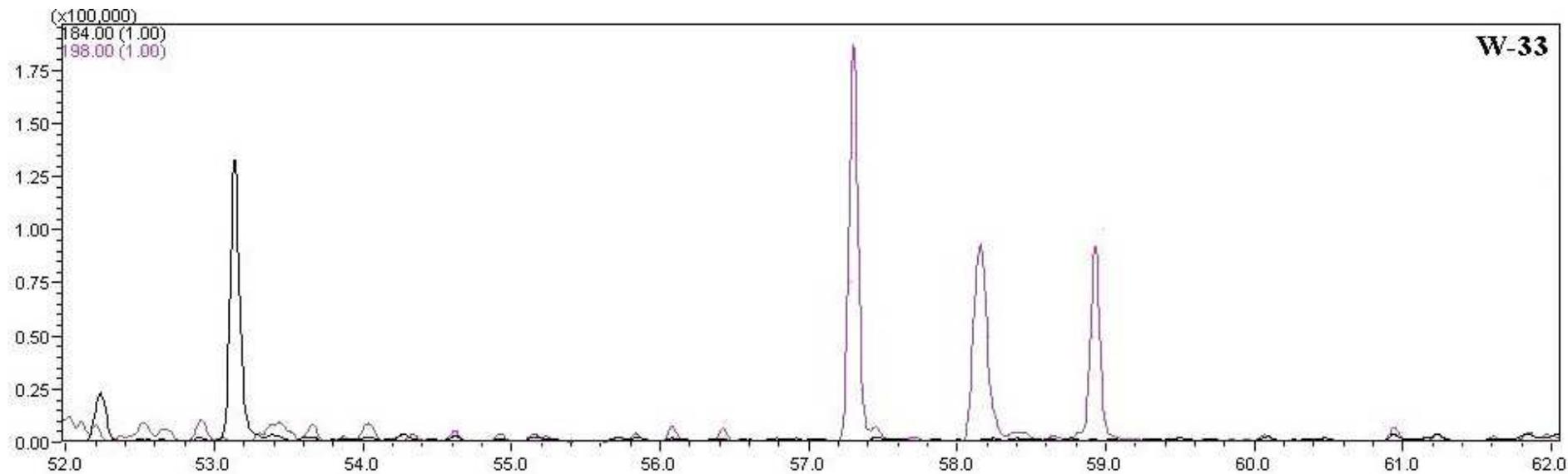
	Ts/Tm	% 22S	% 20S	% $\beta\beta$	MPR	MPI1	CPI	M/H30	Ratio TA	Rc(1)	Rc(2)	Rc(3)	$\beta\beta/aa$	20S/20R
W-29	0,48	60	49	49	1,17	0,80	1,00	0,10	0,42	0,94	0,88	0,87	0,97	0,93
W-65A	0,47	61	48	49	1,17	0,78	1,00	0,10	0,40	0,94	0,87	0,86	0,96	0,92
W-83	0,49	57	46	48	1,18	0,79	1,00	0,10	0,41	0,94	0,87	0,88	0,96	0,91
W-31	0,48	57	48	49	1,18	0,79	0,99	0,11	0,41	0,94	0,87	0,85	0,96	0,93
W-32	0,48	58	48	49	1,18	0,79	1,00	0,10	0,41	0,94	0,87	0,88	0,96	0,92
W-63	0,49	59	49	48	1,19	0,79	1,01	0,10	0,41	0,94	0,87	0,86	0,95	0,92
W-44	0,47	59	47	49	1,18	0,79	1,01	0,12	0,41	0,94	0,87	0,86	0,96	0,92
W-47	0,48	59	48	48	1,18	0,79	0,99	0,12	0,40	0,94	0,87	0,87	0,96	0,91
W-48	0,48	58	46	49	1,17	0,79	0,98	0,11	0,42	0,94	0,87	0,87	0,95	0,92
W-50	0,48	60	47	49	1,18	0,79	0,98	0,12	0,41	0,94	0,88	0,85	0,97	0,93
W-55	0,47	60	48	49	1,18	0,80	0,99	0,11	0,41	0,94	0,88	0,87	0,96	0,93
W-57	0,48	57	46	48	1,19	0,80	0,98	0,12	0,40	0,94	0,88	0,87	0,97	0,93
W-61	0,48	56	46	48	1,18	0,80	0,99	0,11	0,40	0,94	0,88	0,86	0,97	0,93
W-65	0,49	59	49	48	1,18	0,80	1,00	0,11	0,40	0,94	0,88	0,87	0,96	0,93
W-66	0,49	56	47	48	1,18	0,79	0,99	0,11	0,42	0,94	0,88	0,88	0,97	0,91
W-70	0,47	59	46	49	1,17	0,78	1,00	0,12	0,41	0,94	0,87	0,87	0,96	0,92
W-73	0,47	57	47	48	1,18	0,80	0,99	0,10	0,41	0,94	0,88	0,85	0,96	0,92
W-76	0,48	60	46	48	1,17	0,79	0,99	0,12	0,40	0,94	0,87	0,86	0,95	0,93
W-98	0,48	59	47	48	1,18	0,79	1,00	0,10	0,41	0,94	0,87	0,88	0,95	0,92
W-91	0,47	56	48	48	1,18	0,80	1,01	0,12	0,42	0,94	0,88	0,86	0,96	0,91
W-95	0,48	59	46	49	1,19	0,80	1,00	0,11	0,41	0,94	0,88	0,88	0,97	0,92
W-96	0,49	57	49	48	1,18	0,80	0,98	0,10	0,40	0,94	0,88	0,87	0,95	0,93

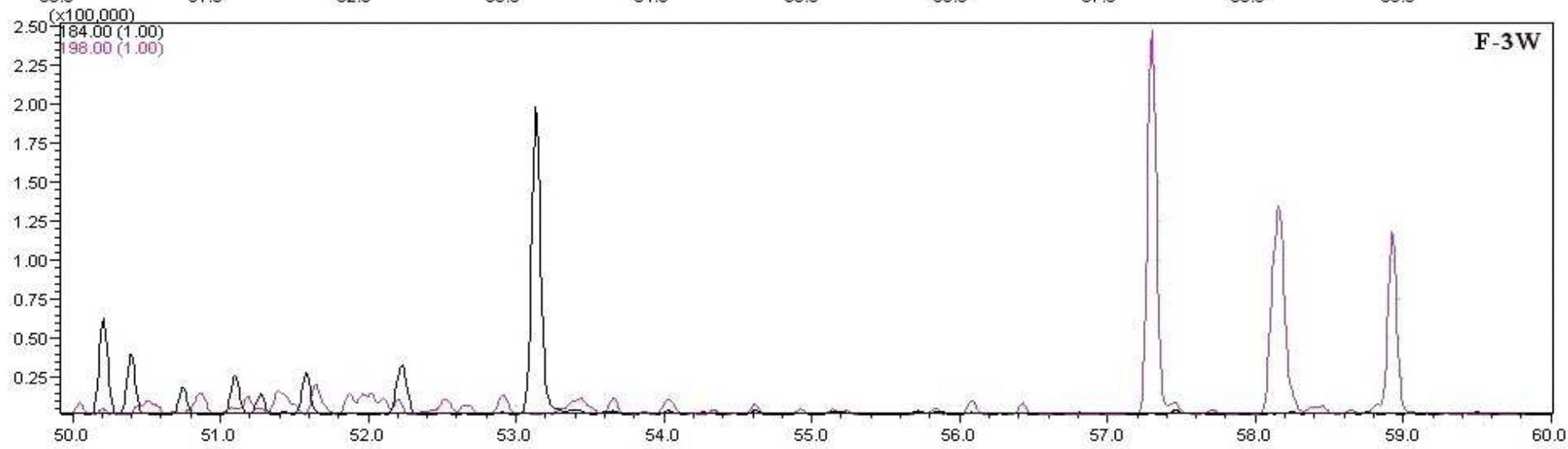
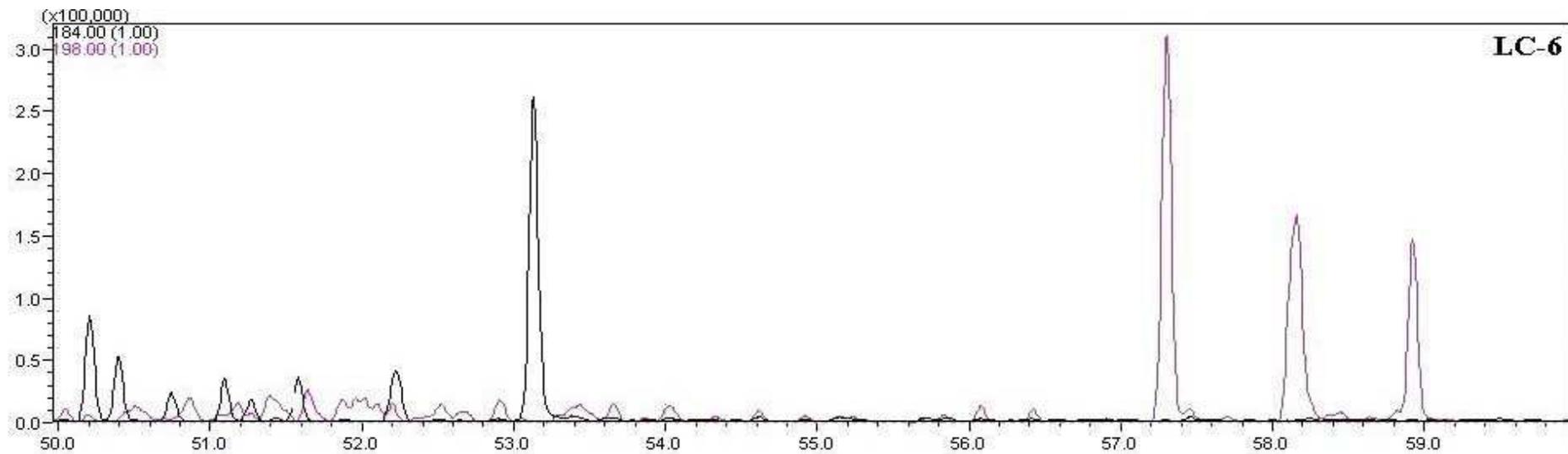
	Ts/Tm	% 22S	% 20S	% $\beta\beta$	MPR	MPI1	CPI	M/H30	Ratio TA	Rc(1)	Rc(2)	Rc(3)	$\beta\beta/\alpha\alpha$	20S/20R
W-97	0,48	56	47	49	1,18	0,79	0,98	0,12	0,41	0,94	0,87	0,87	0,96	0,93
W-99	0,49	60	48	48	1,17	0,80	0,98	0,10	0,41	0,94	0,88	0,88	0,97	0,93
W-00	0,47	58	49	48	1,19	0,81	1,00	0,11	0,42	0,94	0,88	0,85	0,96	0,91
W-01	0,49	58	47	49	1,18	0,81	1,00	0,12	0,41	0,94	0,88	0,88	0,96	0,91
W-02	0,48	56	48	49	1,18	0,79	1,00	0,11	0,40	0,94	0,88	0,86	0,97	0,93
W-04	0,48	60	47	49	1,17	0,80	1,00	0,11	0,42	0,94	0,88	0,87	0,95	0,91

Notas: Ts/Tm = $18\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorneohopano}/17\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorhopano}$; % 22S = $100 \cdot C_{31} \text{ hopano } 22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$; Rc(1) = $0,93 + \log(\text{MPR})$;
 % 20S = $100 \cdot C_{29}\text{-esterano } 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$; % $\beta\beta$ = $100 \cdot C_{29}\text{-isosteranos}/(C_{29}\text{-isosteranos} + C_{29}\text{-estigmastanos})$; MPI-1 = $1.5 \cdot (2\text{-MP}+3\text{-MP})/(P+1\text{-MP}+9\text{-MP})$;
 IPC = $2 \cdot \text{nonacosano}/\text{octacosano} + \text{triacontano}$; ratio TA = $C_{20}/(C_{20}+C_{28}20\text{R})$ esteroides triaromáticos; MPR = $2\text{-MP}/1\text{-MP}$; 20S/20R = $20\text{S}/20\text{R}$ C_{29} -esteranos;
 M/H30 = $C_{30}\text{-moretano}/C_{30}\text{-hopano}$; Rc(2) = $0.4 + 0.6 \cdot \text{MPI-1}$; Rc(3) = $0.89 \cdot \text{TA} + 0.51$; % $\beta\beta$ = $C_{29}\text{-isosteranos}/C_{29}\text{-estigmastanos}$.

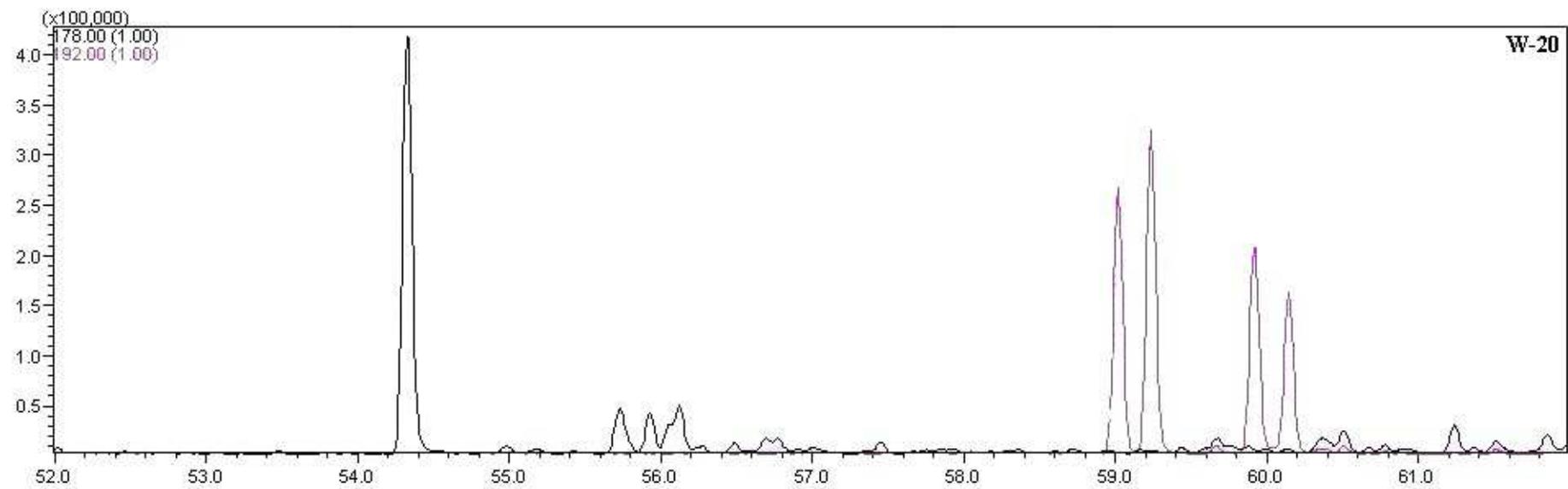
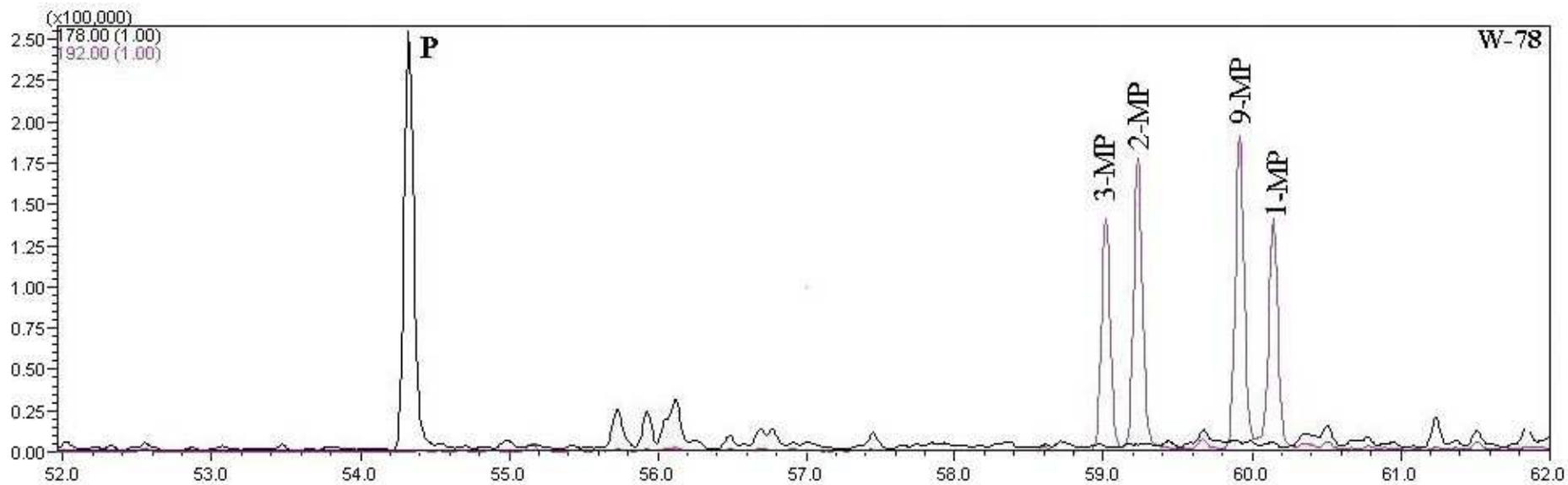
Anexo 11

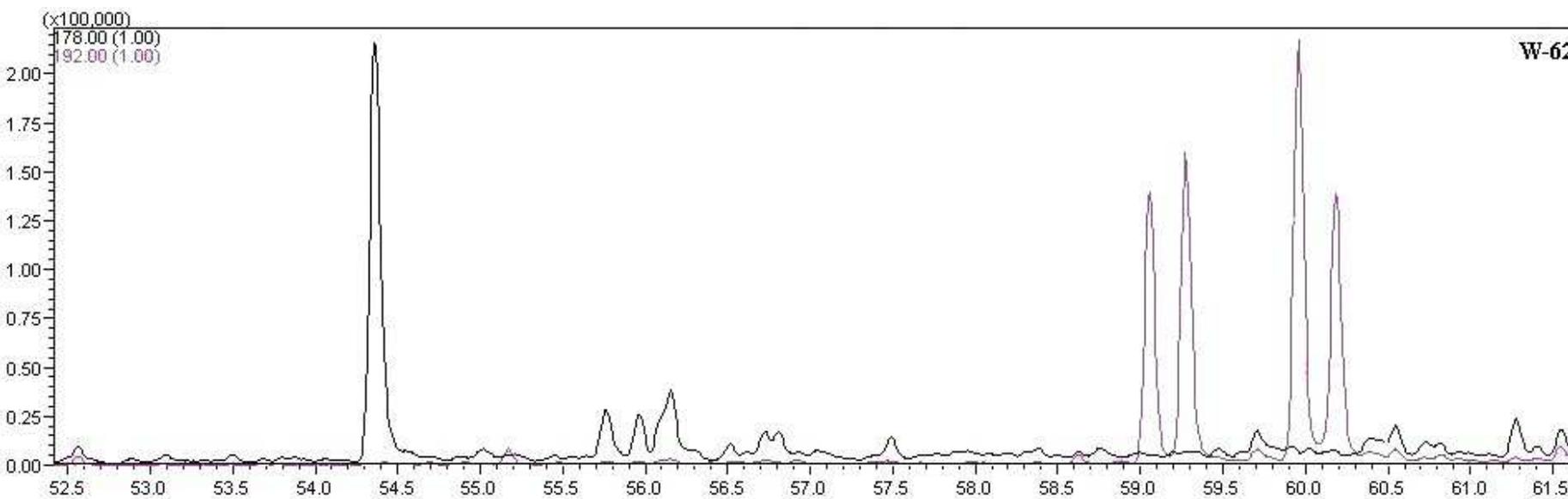
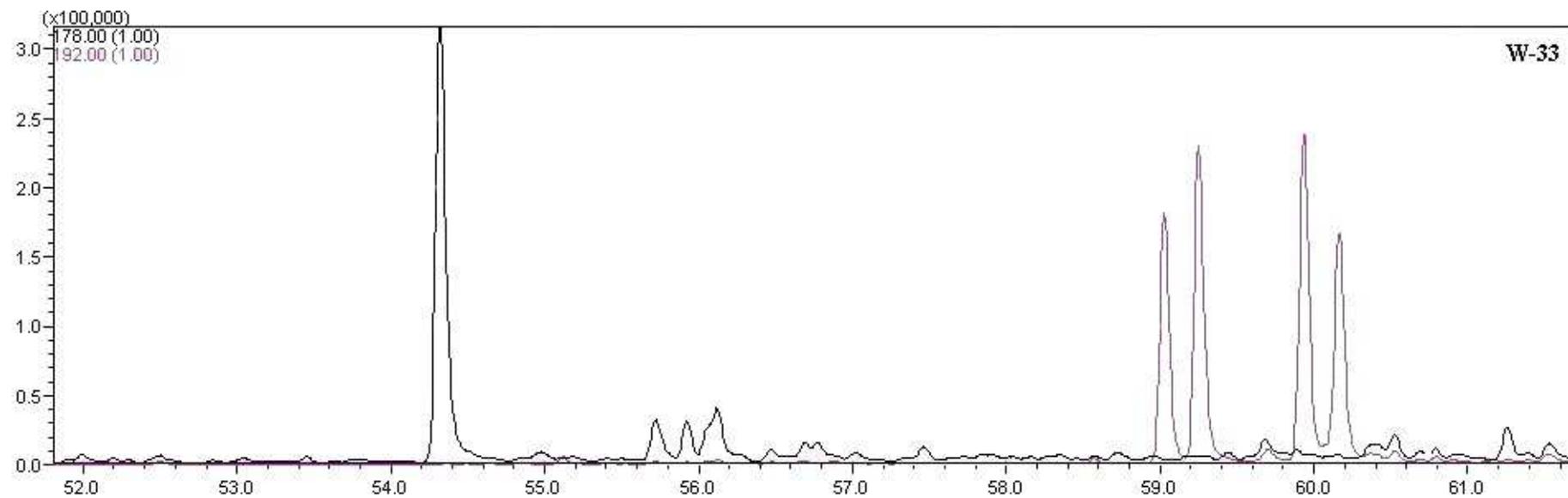


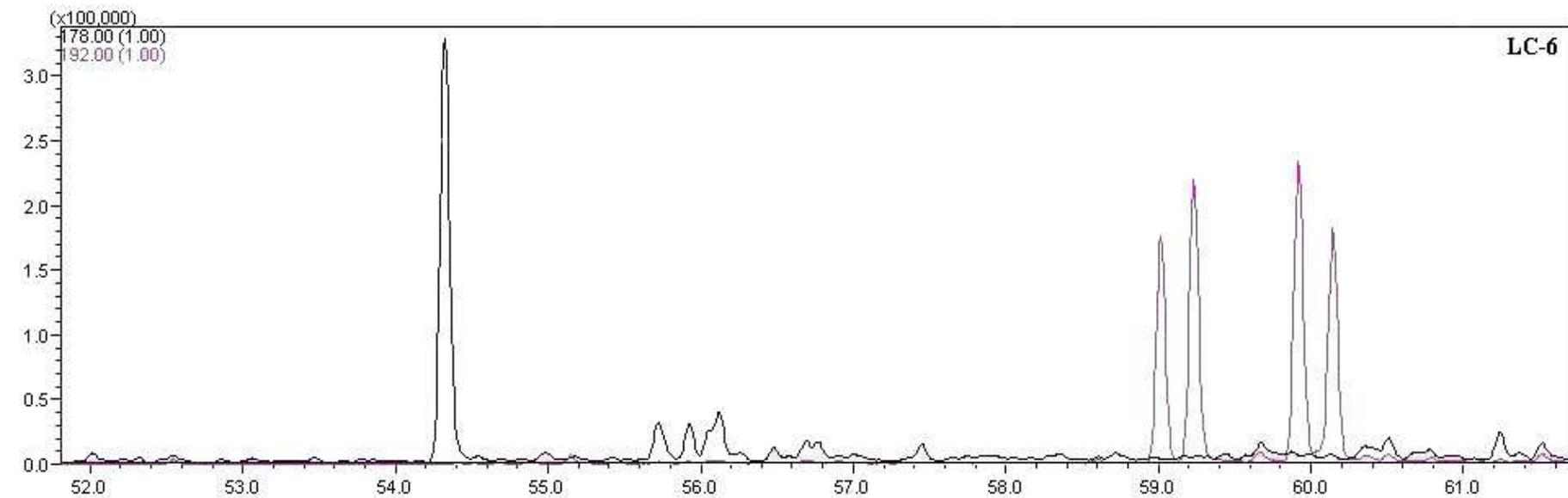
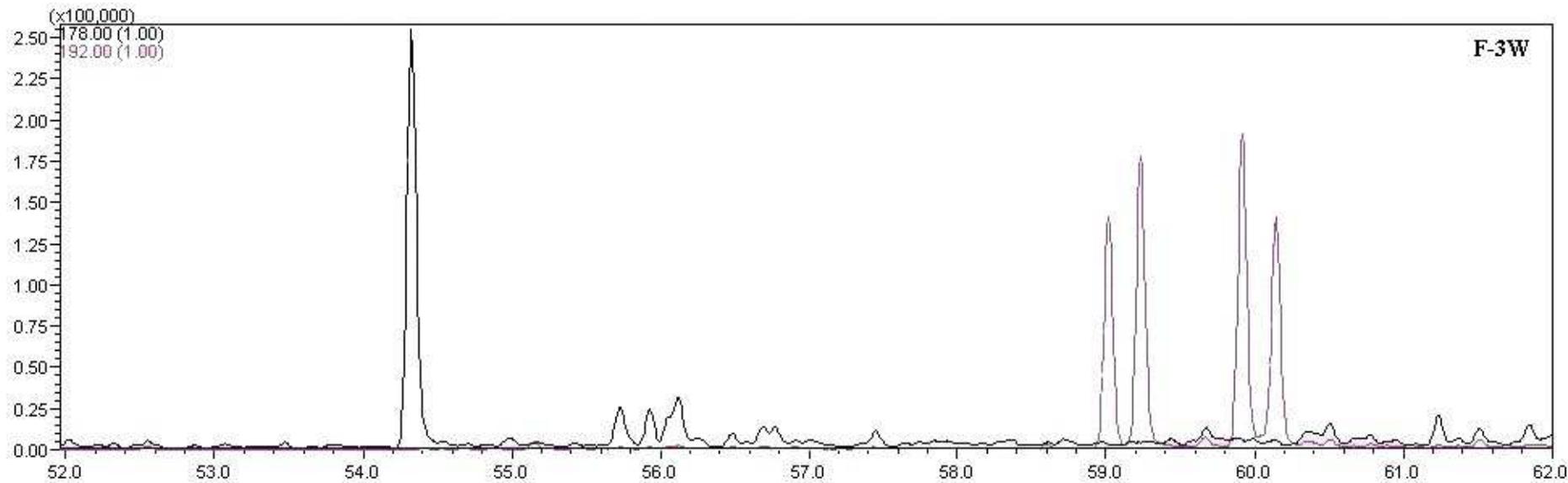




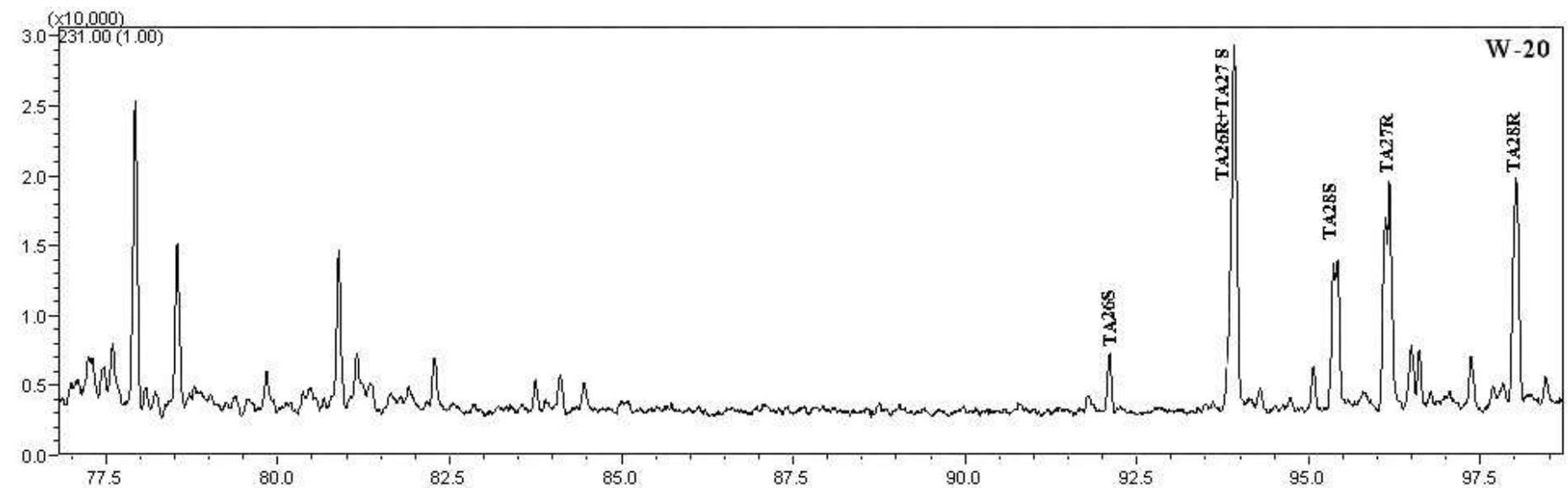
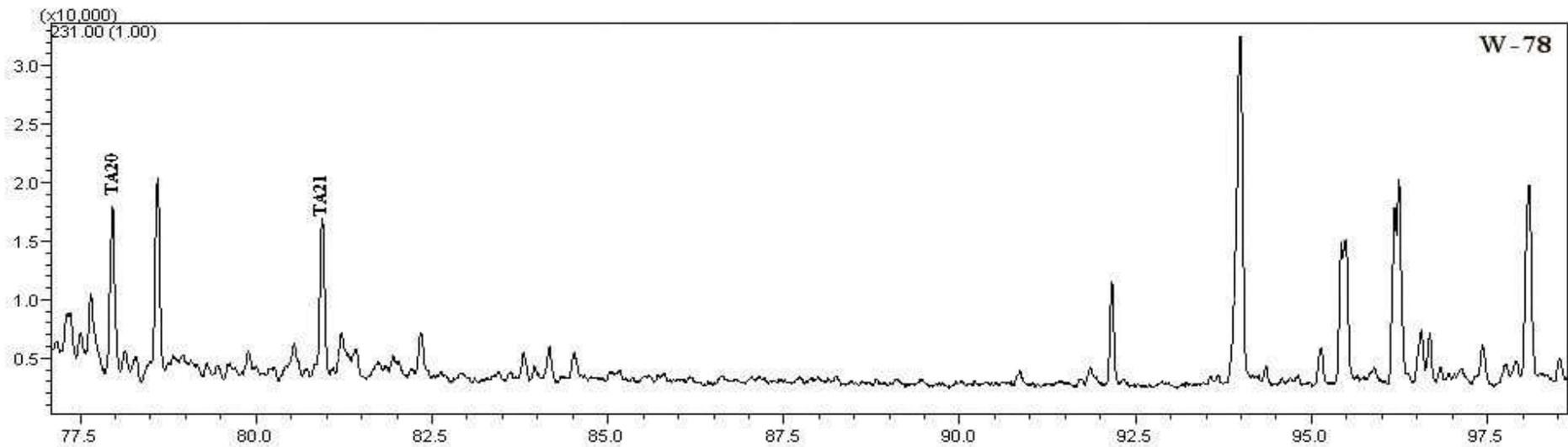
Anexo 12

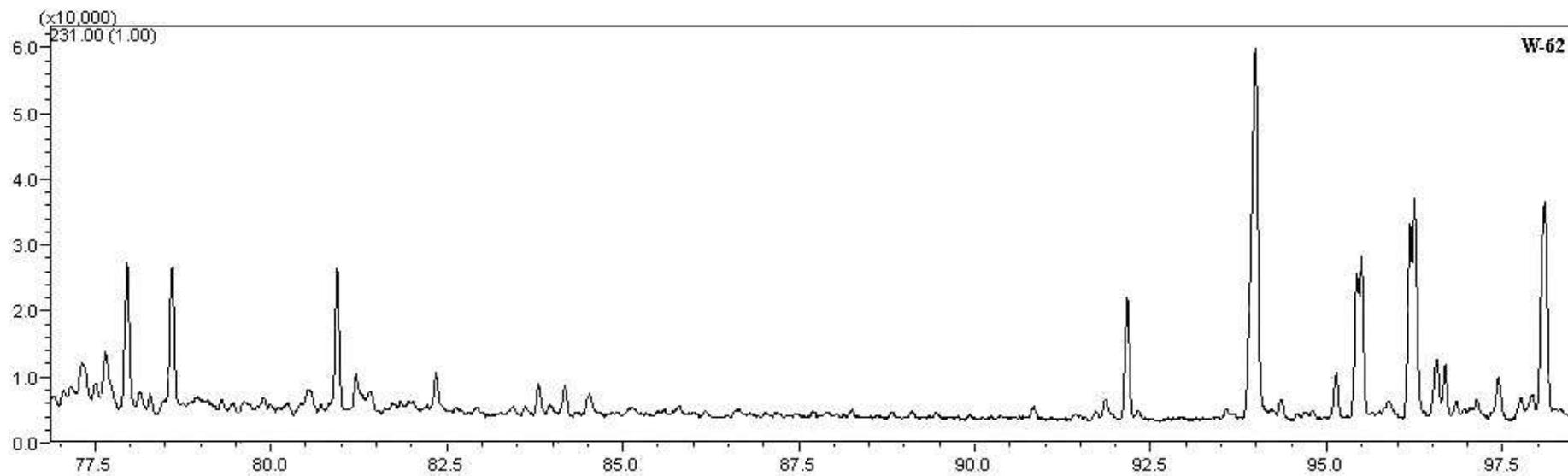
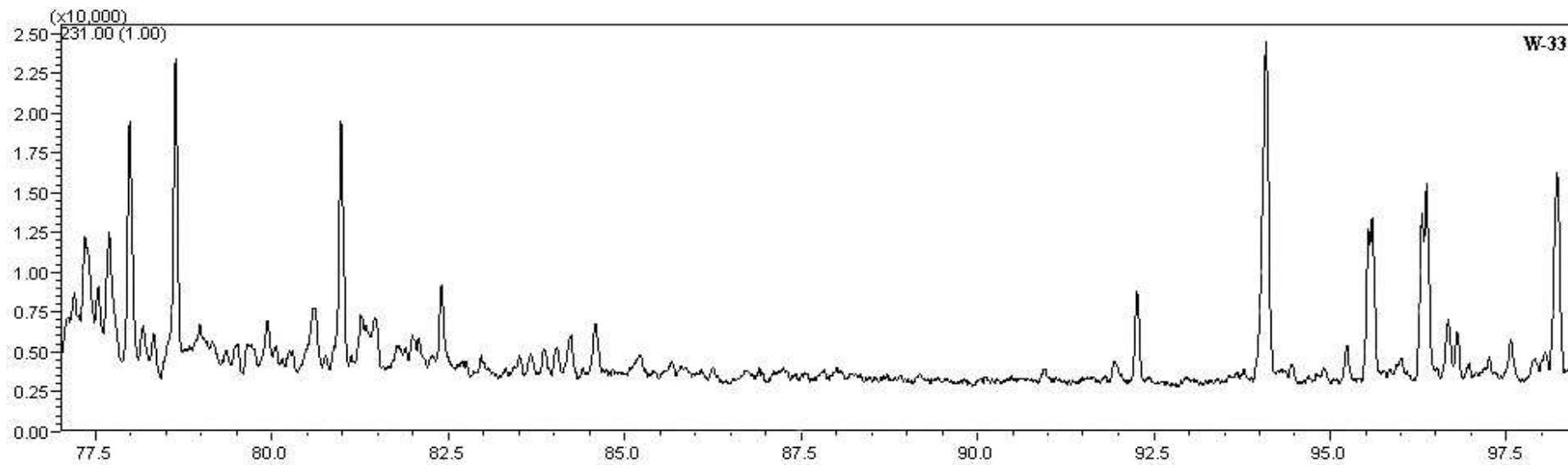


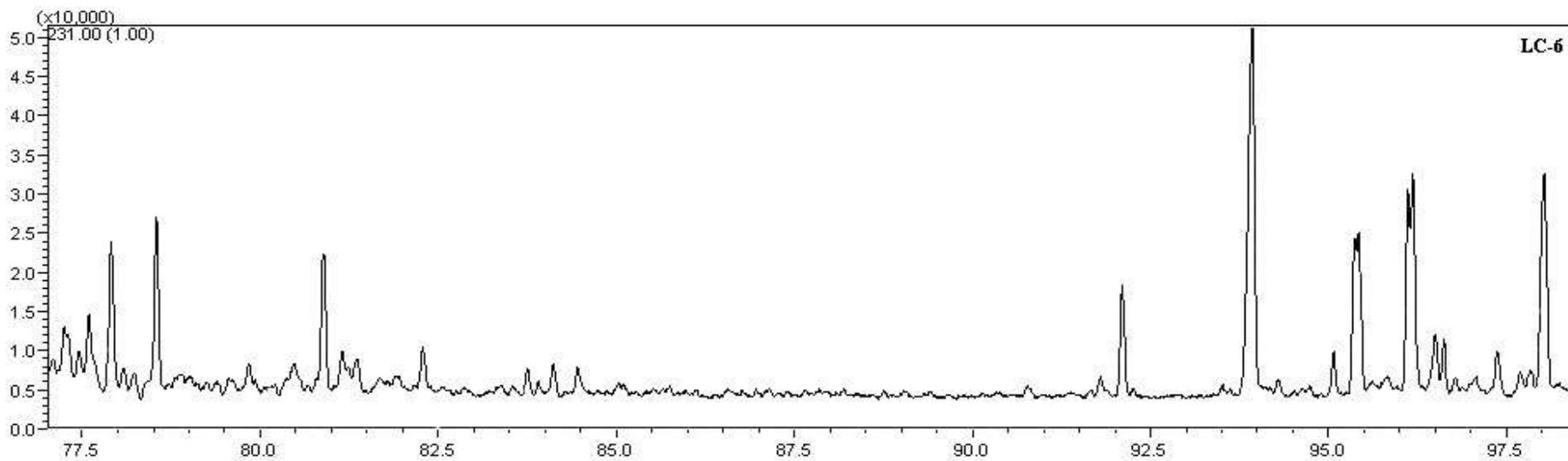
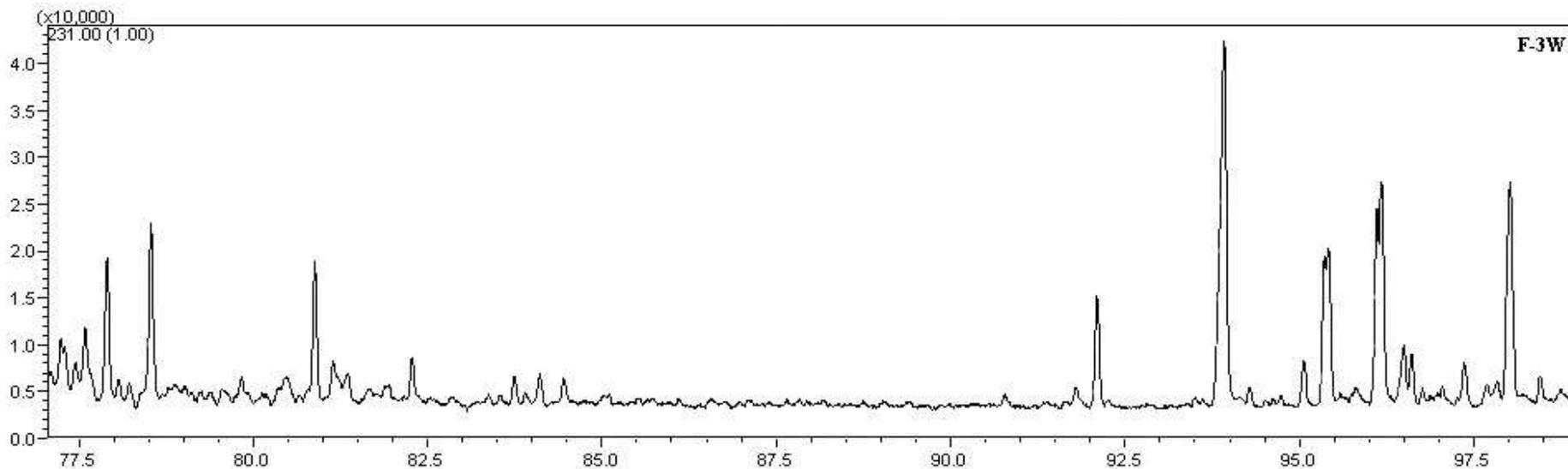




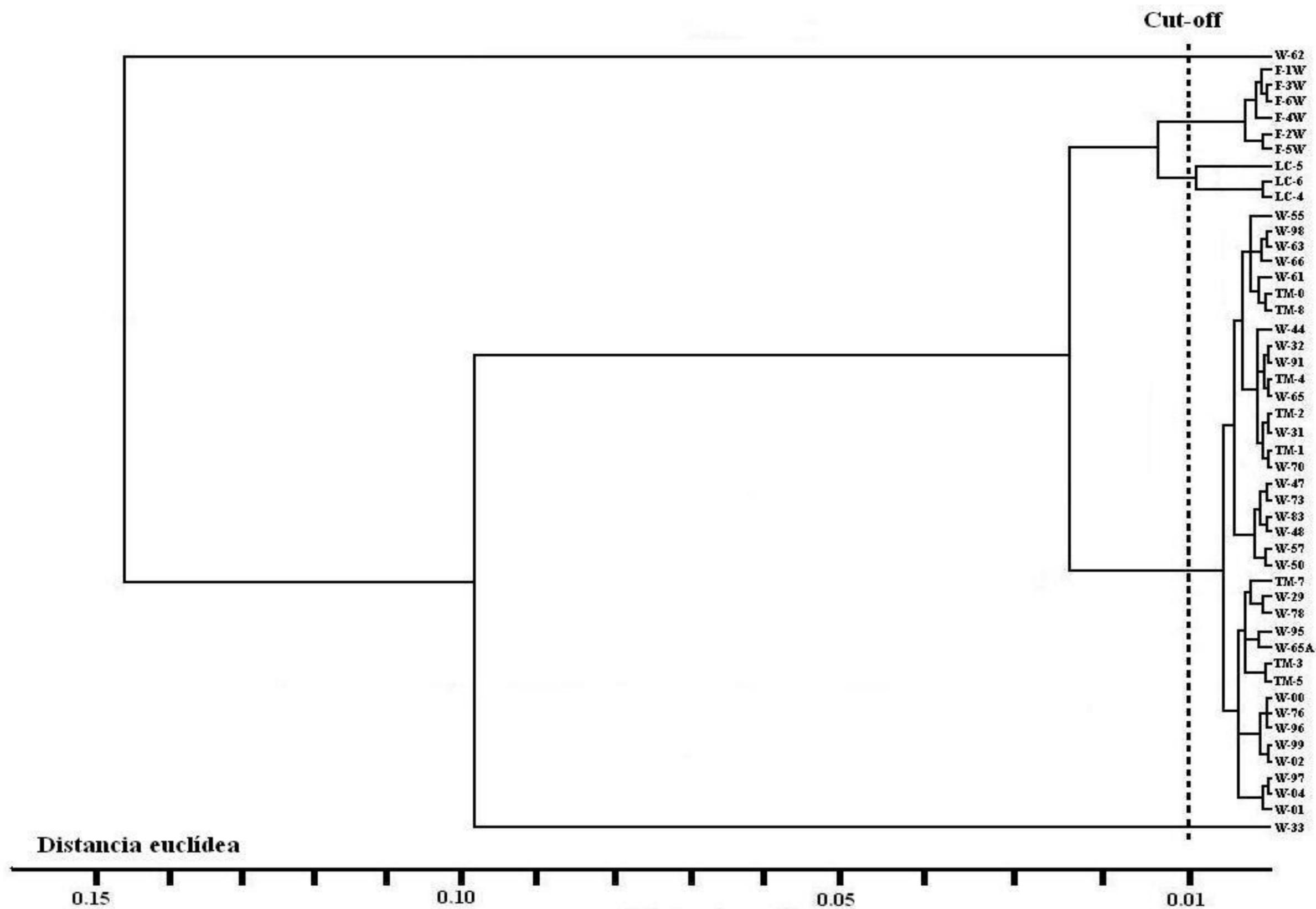
Anexo 13







Anexo 14



Anexo 15

Listado de picos del cromatograma en crudo total utilizados para la comparación de las muestras del Área Ceuta Sureste. Numerados en orden creciente de tiempo de retención.

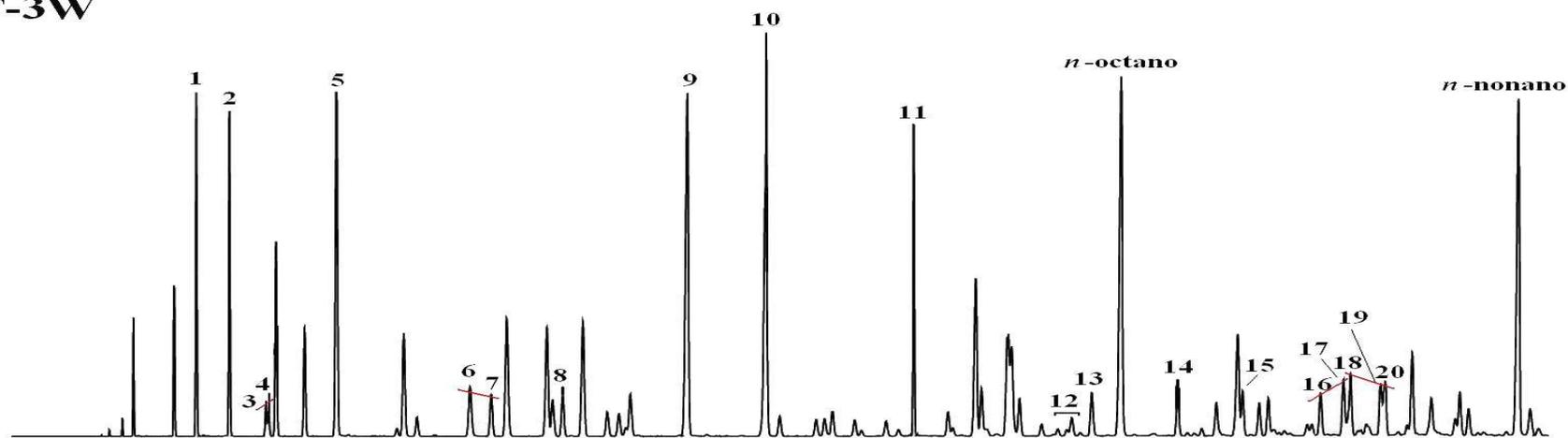
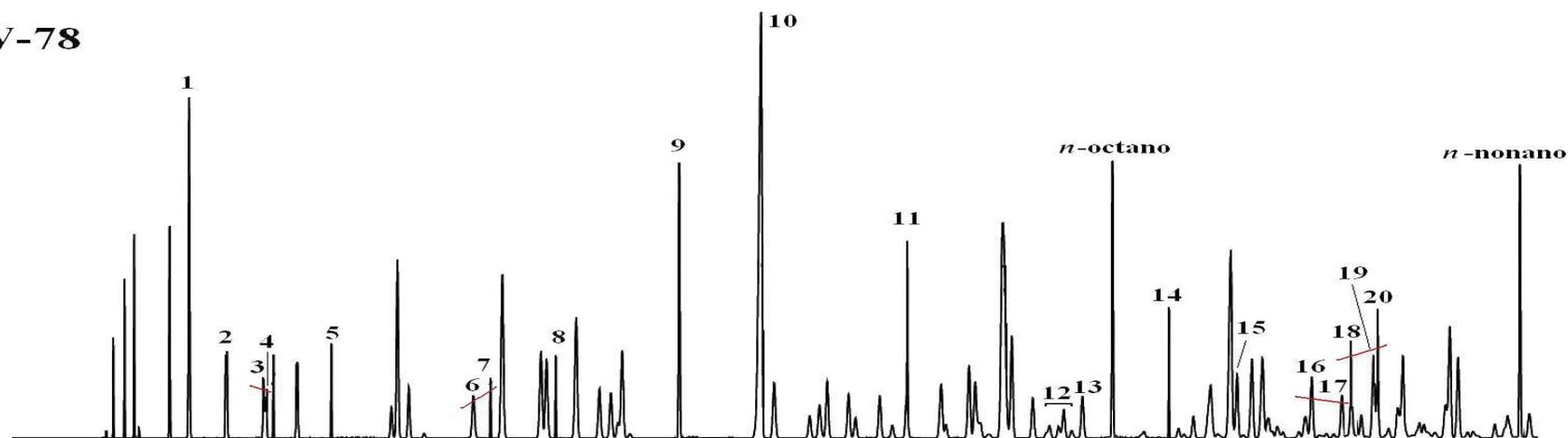
Picos utilizados												
1	<i>n</i> -pentano					11	tolueno					
2	2,2-dimetilbutano					12	C ₃ -ciclopentanos					
3	ciclopentano					13	<i>t</i> -1,2-dimetilciclohexano					
4	2,3-dimetilbutano					14	2,4-dimetilheptano					
5	<i>n</i> -hexano					15	1,1,3-trimetilciclohexano					
6	benceno					16	2,3-dimetilheptano					
7	3,3-dimetilpentano					17	<i>m</i> -xileno					
8	1,1-dimetilciclopentano					18	<i>p</i> -xileno					
9	<i>n</i> -heptano					19	4-metiloctano					
10	metilciclohexano					20	2-metiloctano					
Ratios de pares de picos usadas para los diagramas estrella												
1/2	3/4	4/5	6/7	7/8	9/10	11/9	13/12	14/15	16/17	17/19	20/18	

Valores de las 10 ratios de pares de picos para los 48 crudos del Área Ceuta Sureste

	1/2	3/4	4/5	6/7	7/8	9/10	11/9	13/12	14/15	16/17	17/19	20/18
F-1W	1,08	0,90	0,20	1,43	0,80	0,81	0,78	2,60	1,40	0,90	1,50	0,90
F-2W	1,10	0,92	0,22	1,41	0,78	0,82	0,82	2,68	1,39	0,91	1,49	0,81
F-3W	1,09	0,88	0,25	1,44	0,82	0,82	0,77	2,61	1,39	0,91	1,48	0,89
F-4W	1,12	0,92	0,23	1,50	0,79	0,83	0,76	2,58	1,41	0,89	1,49	0,80
F-5W	1,12	0,89	0,19	1,47	0,83	0,79	0,83	2,70	1,38	0,92	1,52	0,88
F-6W	1,06	0,95	0,18	1,39	0,81	0,78	0,81	2,59	1,40	0,89	1,51	0,85
LC-5	3,00	1,60	0,90	0,93	1,00	0,60	0,62	1,90	1,80	1,70	0,80	1,50
LC-6	2,94	1,61	0,89	0,88	1,00	0,59	0,58	1,91	1,82	1,71	0,80	1,50
LC-4	3,00	1,58	0,90	0,92	1,01	0,60	0,59	1,90	1,80	1,71	0,81	1,51
W-33	2,94	1,59	0,89	0,89	0,98	0,58	0,59	1,89	1,81	1,70	0,81	1,49
W-62	2,94	1,58	0,89	0,89	1,00	0,59	0,63	1,89	1,82	1,71	0,80	1,50
W-78	3,00	1,59	0,88	0,94	1,00	0,57	0,58	1,90	1,81	1,71	0,81	1,51
TM-7	2,96	1,58	0,90	0,91	1,01	0,61	0,60	1,91	1,80	1,70	0,79	1,51
TM-8	2,97	1,60	0,88	0,88	1,00	0,58	0,58	1,89	1,80	1,69	0,79	1,52
TM-0	3,00	1,60	0,88	0,87	1,00	0,61	0,63	1,89	1,80	1,71	0,80	1,52
TM-1	3,00	1,60	0,90	0,92	0,99	0,56	0,60	1,92	1,82	1,71	0,82	1,49
TM-2	2,99	1,59	0,89	0,90	0,99	0,59	0,64	1,92	1,81	1,69	0,80	1,50
TM-3	2,96	1,61	0,90	0,88	1,00	0,60	0,61	1,91	1,81	1,71	0,79	1,50
TM-4	3,02	1,58	0,89	0,91	0,98	0,64	0,59	1,90	1,81	1,70	0,79	1,51
TM-5	2,95	1,60	0,89	0,94	0,99	0,63	0,58	1,89	1,80	1,70	0,82	1,49

	1/2	3/4	4/5	6/7	7/8	9/10	11/9	13/12	14/15	16/17	17/19	20/18
W-29	3,00	1,60	0,89	0,87	0,98	0,56	0,59	1,91	1,79	1,72	0,79	1,51
W-65A	2,94	1,59	0,89	0,91	0,99	0,57	0,64	1,91	1,79	1,71	0,81	1,50
W-83	2,97	1,61	0,88	0,95	0,99	0,58	0,62	1,89	1,80	1,71	0,79	1,51
W-31	2,95	1,60	0,90	0,92	0,98	0,64	0,59	1,91	1,80	1,70	0,81	1,49
W-32	2,94	1,59	0,90	0,89	1,00	0,60	0,60	1,89	1,79	1,70	0,82	1,50
W-63	2,98	1,58	0,88	0,88	0,98	0,58	0,63	1,90	1,79	1,71	0,81	1,51
W-44	2,99	1,59	0,89	0,93	1,00	0,59	0,59	1,89	1,80	1,70	0,79	1,52
W-47	3,00	1,61	0,90	0,94	0,99	0,64	0,63	1,90	1,79	1,70	0,82	1,51
W-48	2,96	1,59	0,90	0,90	0,98	0,59	0,57	1,91	1,80	1,69	0,80	1,52
W-50	2,93	1,60	0,89	0,95	1,00	0,59	0,58	1,92	1,79	1,69	0,81	1,52
W-55	3,00	1,59	0,89	0,88	1,01	0,62	0,59	1,90	1,81	1,70	0,81	1,52
W-57	2,98	1,58	0,90	0,87	1,00	0,61	0,57	1,90	1,80	1,69	0,82	1,52
W-61	2,94	1,60	0,90	0,89	0,99	0,59	0,62	1,91	1,79	1,72	0,79	1,49
W-65	2,97	1,60	0,89	0,96	0,99	0,58	0,63	1,91	1,79	1,72	0,80	1,51
W-66	2,91	1,61	0,89	0,94	1,00	0,59	0,59	1,92	1,82	1,71	0,80	1,49
W-70	2,96	1,61	0,90	0,92	1,00	0,64	0,60	1,91	1,81	1,69	0,79	1,49
W-73	3,00	1,61	0,89	0,94	1,01	0,59	0,56	1,90	1,79	1,69	0,81	1,50
W-76	3,00	1,60	0,90	0,95	1,01	0,62	0,60	1,90	1,80	1,69	0,79	1,50
W-98	2,99	1,60	0,89	0,96	1,00	0,58	0,59	1,90	1,80	1,71	0,80	1,50
W-91	2,91	1,59	0,89	0,89	0,98	0,64	0,63	1,89	1,80	1,72	0,80	1,52
W-95	2,91	1,59	0,89	0,93	1,00	0,56	0,57	1,90	1,79	1,71	0,79	1,50
W-96	2,94	1,58	0,90	0,92	1,00	0,60	0,62	1,92	1,80	1,72	0,82	1,49
W-97	2,91	1,59	0,89	0,88	0,98	0,59	0,59	1,92	1,81	1,69	0,81	1,49
W-99	2,95	1,60	0,88	0,93	0,98	0,63	0,61	1,91	1,80	1,71	0,79	1,51
W-00	3,00	1,58	0,90	0,93	1,01	0,60	0,59	1,89	1,81	1,71	0,80	1,50
W-01	3,00	1,61	0,88	0,96	1,01	0,58	0,58	1,92	1,81	1,70	0,80	1,51
W-02	2,92	1,61	0,88	0,94	1,01	0,58	0,63	1,92	1,81	1,72	0,80	1,50
W-04	2,95	1,58	0,88	0,90	1,01	0,59	0,61	1,91	1,79	1,70	0,81	1,51

Cromatogramas en crudo total representativos de Franquera y de los otros tres campos

F-3W**W-78**

Anexo 16

Valores (normalizados entre 0 y 1) de las ratios entre las áreas de varias bandas en el espectro infrarrojo medio (ver página 83).

	Cadenas largas	Alifaticidad	Aromaticidad	Ramificación
F-1W	1,000	0,972	0,995	0,940
F-2W	0,995	0,974	0,994	0,942
F-3W	1,000	0,965	0,994	0,944
F-4W	0,997	0,967	0,988	0,949
F-5W	0,993	0,976	0,995	0,941
F-6W	0,998	0,973	0,994	0,947
LC-5	0,976	0,971	0,986	0,994
LC-6	0,967	0,975	0,989	0,983
LC-4	0,965	0,966	0,992	0,992
W-33	0,956	0,951	0,981	0,991
W-62	0,988	1,000	1,000	1,000
W-78	0,978	0,966	0,989	0,982
TM-7	0,974	0,967	0,992	0,991
TM-8	0,976	0,963	0,991	0,990
TM-0	0,975	0,960	0,986	0,999
TM-1	0,973	0,965	0,988	0,989
TM-2	0,975	0,965	0,987	0,995
TM-3	0,975	0,962	0,988	0,993
TM-4	0,977	0,964	0,987	0,987
TM-5	0,972	0,966	0,989	0,996
W-29	0,973	0,968	0,986	0,993
W-65A	0,971	0,961	0,989	0,986
W-83	0,978	0,969	0,988	0,991
W-31	0,974	0,963	0,987	0,994
W-32	0,978	0,968	0,989	0,990
W-63	0,972	0,966	0,988	0,985
W-44	0,974	0,967	0,987	0,989
W-47	0,976	0,965	0,988	0,992
W-48	0,972	0,964	0,989	0,984
W-50	0,975	0,963	0,988	0,992
W-55	0,974	0,962	0,987	0,993
W-57	0,979	0,961	0,990	0,988
W-61	0,973	0,963	0,986	0,995
W-65	0,975	0,962	0,988	0,998
W-66	0,974	0,961	0,989	0,994
W-70	0,973	0,960	0,986	0,989

	Cadenas largas	Alifaticidad	Aromaticidad	Ramificación
W-73	0,976	0,964	0,988	0,990
W-76	0,977	0,960	0,987	0,993
W-98	0,972	0,968	0,988	0,987
W-91	0,973	0,966	0,987	0,991
W-95	0,971	0,961	0,988	0,986
W-96	0,978	0,962	0,989	0,985
W-97	0,976	0,963	0,989	0,996
W-99	0,975	0,962	0,986	0,988
W-00	0,977	0,963	0,989	0,994
W-02	0,972	0,962	0,987	0,991
W-01	0,974	0,964	0,989	0,993
W-04	0,976	0,965	0,988	0,990

Espectro infrarrojo (600-1800 y 2500-3500 cm^{-1}) característico de uno de los 48 crudos del área Ceuta Sureste bajo estudio

