

Vanadium, nickel and porphyrins as tracers of secondary migration route of petroleum: Maracaibo Lake Basin, Venezuela

Marcos Escobar^{1,2}, Angel Da Silva¹, Vicmar Azuaje¹ e Iván Esteves³

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

³Gerencia de Investigación y Desarrollo, INZIT-CICASI. Maracaibo, Venezuela.

Abstract

A model of secondary migration for the Marcelina (Paleocene) reservoir of the Alturitas oil field located in the Maracaibo Basin is proposed. For this purpose, diverse trace metals and biomarker-derived parameters were used, for a suite of 30 crude oil samples analyzed by SARA, GC-MS, ICP-OES and UV-Visible techniques. Considering a unique geochemical type of crude oil in the reservoir [1-2], distributional changes along the reservoir area for selected parameters was studied. Ten trace metals were analyzed and splitted into two groups using multivariate statistic. The first group (Cd, Cu, Mo, Fe, P, Zn, Ca, Mg) does not display behaviors that can be associated to the secondary migration process but which rather they indicate a chalcophic association (Cd, Cu, Mo y Zn) or colloidal complexes with naphthenic acids (Ca, Mg, Fe). The behavior of the second groups, including total crude oil vanadium, nickel, porphyrins and resins plus asphaltenes concentrations, indicates that a natural chromatographic process has been affecting the crude oil composition, leading the proposition of a secondary migration route with a south-north oriented preferential migration axis. The analysis of different biomarkers did not throw clear results as far as the characterization of the process of migration and accumulation in the reservoir.

Key words: Maracaibo Basin; Alturitas; secondary migration; trace metals; porphyrins.

Vanadio, níquel y porfirinas como trazadores de rutas de migración secundaria del petróleo: Cuenca del lago de Maracaibo, Venezuela

Resumen

Se propone un modelo de migración secundaria para el yacimiento Marcelina (Paleoceno) del campo Alturitas, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. Para ello, se utilizaron diversos parámetros relacionados con metales trazas y biomarcadores, extraídos en 30 muestras que fueron sometidas a diferentes análisis (SARA, CG-EM, ICP-OES y UV-Vis.). Partiendo de la premisa que estas muestras de crudo pertenecen a un mismo tipo genético [1-2], se analizaron los cambios en las concentraciones y distribuciones areales de los diferentes parámetros bajo estudio. Se registraron 10 metales traza, subdivididos en dos grupos; el primero no presenta comportamientos que puedan ser asociados al proceso de migración sino que más bien indica una asociación calcófila (Cd, Cu, Mo y Zn) o posible presencia de ácidos nafténicos formando partículas coloidales (Ca, Mg, Fe). El segundo, que incluye vanadio, níquel, porfirinas y las concentraciones de resinas más asfaltenos en crudo total, responde al proceso de cromatografía natural, por lo cual permite la proposición de una ruta de migración secundaria de los crudos del posible yacimiento

con un eje preferencial orientado sur-norte. El análisis de diferentes biomarcadores no arrojó resultados claros en cuanto a la caracterización del proceso de migración y acumulación en el yacimiento.

Palabras clave: Cuenca del Lago de Maracaibo; Alturitas; migración secundaria; metales traza; porfirinas.

Introducción

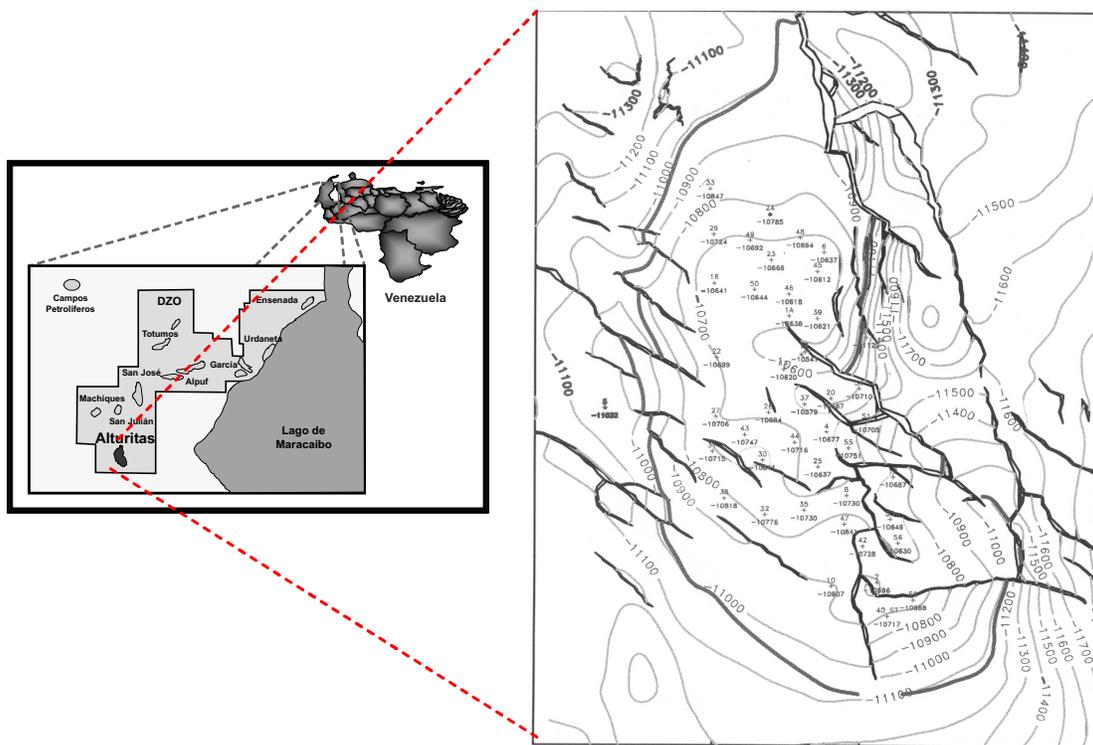
El presente estudio comprende la definición de un modelo de migración secundaria para el yacimiento Marcelina de edad Paleoceno del campo Alturitas, el cual está ubicado en la zona de Perijá, Estado Zulia, Venezuela (Figura 1). Para ello se utilizaron un conjunto de parámetros geoquímicos fundamentados en biomarcadores y metales trazas.

Zárraga [1] y Azuaje [2] llevaron a cabo investigaciones para caracterizar los crudos del yacimiento Marcelina del campo Alturitas, sobre la base del análisis *fingerprint* [1] y las distribuciones de biomarcadores [2]. Ambos autores concluyeron que estos crudos pertenecen a un solo tipo genético de crudo maduro, derivado de una sola roca madre, o de rocas con características geoquímicas muy similares, y que no han sufrido

procesos de alteración. Partiendo de esta premisa, y del hecho que la migración secundaria de crudos envuelve una serie de interacciones del mismo con las rocas, que pueden afectar diversos parámetros, tales como la concentración de porfirinas, carbazoles y otros biomarcadores, así como la concentración de elementos traza [3-7], se propone la utilización de estas variables para caracterizar la migración del petróleo en el área.

Geología

El campo Alturitas está situado en el flanco occidental de la Cuenca del Lago de Maracaibo, al este de la cadena de montañas de la Sierra de Perijá. El principal intervalo productor es la Formación Marcelina del Paleoceno. La estructura regional está representada por un monoclinial con buzamiento generalizado al sureste (Figura 1).



En el área se presentan domos aislados y cierres estructurales, generalmente orientados en dirección noreste-suroeste. Dichas estructuras están afectadas principalmente por dos sistemas de fallas; uno principal de fallas normales, de rumbo general NNE-SSO, y uno secundario, perpendicular al primero. Además de estas estructuras principales, el área está afectada por numerosos pliegues y fallas normales e inversas, de dimensiones menores [8].

Migración secundaria en el campo Alturitas

Con el objeto de caracterizar la migración del petróleo presente en el yacimiento Marcelina del Paleoceno en el campo Alturitas, se evaluaron 30 muestras de crudo en función de las concentraciones de elementos traza, determinadas a través de la técnica de espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES, Norma ASTM D5708-05 [9], patrón Conostan Metallo-organic standard S-21, 900 ppm), y porfirinas (determinadas mediante espectroscopía UV-visible [10]). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Con el propósito de evaluar la posible existencia de agrupamientos en el conjunto de datos, se llevó a cabo un Análisis de Componentes Principales (PCA) empleando los resultados obtenidos para los metales traza determinados y las concentraciones de porfirinas en los crudos bajo estudio. El conjunto de datos está constituido por 11 variables y 30 muestras, las variables incluyen: Cd, Cu, Ni, Mo, Fe, P, Zn, Ca, Mg, V y Porfirinas.

Para el análisis estadístico, aquellos valores de las variables determinadas cuyos resultados estén por debajo del límite de determinación de la metodología empleada, fueron sustituidos por la cuarta parte del mismo; y las variables con más del 25% de datos debajo de dicho límite, fueron sustituidos por la mediana correspondiente [11]. Posteriormente se realizó la normalización del conjunto de datos mediante su transformación en los respectivos logaritmos (Log_{10}) y posterior estandarización a una distribución $N(0,1)$, sustrayendo a cada valor la media aritmética y dividiendo entre la desviación estándar de cada variable, para evitar la deformación de los grupos

como consecuencia de diferentes escalas de medida y la influencia de valores elevados.

El resultado del PCA (Figuras 2 y 3) indica que la variabilidad del sistema bajo estudio está esencialmente explicada mediante los cuatro (4) primeros componentes principales, lo que se refleja en una varianza acumulada de aproximadamente 82%. Este hecho implica una reducción de la dimensionalidad de un hiperespacio de 11 (once) dimensiones a uno tetradimensional relativamente sencillo y manejable, con una pérdida aceptable de información representada en un 18% de la variabilidad total del sistema [11]. En consecuencia, y ajustándose a los objetivos del presente estudio, la discusión se basará en los resultados de los tres (3) primeros componentes principales CP1, CP2 y CP3.

Las variables que tienen mayor peso en la construcción del CP1 son: Cd, Cu, Mo y Zn, éstos elementos han sido clasificados como calcófilos [12], debido a la facilidad que tienen de formar enlace covalente con el anión sulfuro para formar fases minerales sulfurosas, hecho que es particularmente común en ambientes de sedimentación en los que no hay oxígeno libre [13]. Adicionalmente, en el CP1 se encuentra el fósforo, pero con bajo grado de correlación, probablemente debido a que este elemento posee asociación orgánica [14].

EL CP2 está esencialmente constituido por las variables Ca, Mg, Fe, V, Ni y Porfirinas. Este vector muestra una asociación de variables compuesta, ya que el signo de Ca, Mg y Fe es positivo mientras que el resto son negativas. Esto implica, que en el conjunto de muestras en las que el Fe, Ca y Mg es importante, V, Ni y Porfirinas no lo son y viceversa; la asociación de Ca y Mg es normalmente explicada con la formación de minerales carbonáticos similares a los que componen la roca madre del crudo bajo estudio, aunque en el petróleo se propone su existencia, combinados con ácidos nafténicos, en forma de partículas coloidales [15, 16].

De igual forma a lo hallado en la matriz de correlación, el CP3 indica una asociación para los elementos V y Ni con la concentración de porfirinas. La variación del contenido de vanadio, níquel y particularmente de porfirinas, ha sido empleada para determinar posibles rutas de migración en un yacimiento particular [6, 7, 17-21]; la

Tabla 1
Concentración de elementos traza y porfirinas (ppm), crudos del campo Alturitas

Pozo	Cadmio	Cobre	Niquel	Molibdeno	Hierro	Fosforo	Zinc	Calcio	Magnesio	Vanadio	Porfirinas
Alt-2	0,62	1,34	90,5	3,07	3,97	1,41	2,94	19,3	0,66	616,7	2360
Alt-8	1,11	2,67	93,7	5,09	7,83	1,87	4,92	50,1	1,06	576,6	1810
Alt-11	1,00	2,46	74,7	4,41	3,57	2,58	2,65	25,0	1,38	499,9	1840
Alt-12	1,02	2,89	77,0	4,64	4,34	2,74	2,81	64,4	1,82	481,6	1930
Alt-13	2,43	7,44	84,6	9,90	90,10	10,30	9,17	63,3	9,28	532,7	1590
Alt-16	2,64	6,21	79,2	11,20	12,10	6,89	9,08	75,5	7,86	542	1590
Alt-22	2,08	4,82	65,0	9,26	18,10	5,66	6,33	77,0	12,20	421,9	1350
Alt-23	2,41	6,04	79,5	10,60	39,70	6,26	5,03	49,4	1,77	516,5	1660
Alt-24	2,57	6,66	78,4	11,40	3,80	4,79	9,47	18,1	0,00	523,9	1580
Alt-25	0,97	2,35	79,1	4,45	7,46	2,05	2,70	20,2	1,59	541,2	1870
Alt-26	2,50	5,86	79,8	10,70	19,40	26,50	6,82	43,0	0,64	548	1520
Alt-28	0,84	5,30	69,7	3,95	14,80	5,96	3,81	26,6	4,18	463	1650
Alt-29	2,26	5,10	81,4	9,69	4,43	5,74	7,66	17,0	0,41	561	1700
Alt-30	10,90	43,80	72,3	14,50	16,20	11,80	12,70	29,4	6,12	474	1520
Alt-31	2,04	5,66	70,6	8,84	4,25	18,10	9,23	24,9	1,45	482	1780
Alt-32	2,56	12,10	73,6	21,10	22,60	7,71	1,23	44,0	4,14	507,9	1570
Alt-35	2,43	6,25	80,9	10,90	2,76	5,55	6,93	14,5	0,00	526,6	2010
Alt-37	2,81	7,81	80,7	12,00	11,00	25,60	8,27	26,5	3,54	514,6	1570
Alt-38	2,96	15,50	77,9	21,80	28,10	6,78	1,03	29,9	0,09	547,9	1850
Alt-39	2,30	6,81	68,2	10,10	74,80	6,40	8,76	42,8	6,03	451,9	1490
Alt-40	2,12	6,64	70,2	9,73	3,34	4,41	4,61	11,5	1,12	468,6	2040
Alt-46	2,40	9,18	67,0	16,10	10,90	5,50	3,86	20,3	1,69	439,9	1530
Alt-47	4,25	11,40	80,6	18,40	7,99	9,85	10,70	28,0	0,00	514,6	1850
Alt-49	2,35	6,43	73,1	10,10	5,08	4,93	7,53	23,8	2,38	439	1360
Alt-50	2,33	5,49	74,1	10,40	15,60	5,78	2,67	27,1	1,90	487,9	1410
Alt-51	2,30	5,53	76,1	10,30	5,54	5,25	4,74	30,8	1,66	510,9	1790
Alt-52	5,18	13,60	90,0	22,40	5,59	11,00	9,86	23,7	0,00	595,7	1840
Alt-53	2,15	7,02	86,3	9,70	4,15	3,88	6,69	11,0	0,00	561,5	1960
Alt-55	2,97	17,50	86,2	50,20	60,40	8,69	0,00	47,4	3,23	565,5	1760
Alt-56	2,77	16,30	87,7	12,30	10,80	8,50	12,80	25,1	0,00	619,1	2120

Medidas fuera del límite de confianza.

Similarity matrix											
	Cd	Cu	Ni	Mo	Fe	P	Zn	Ca	Mg	V	[Porfirinas]
Cd	1,00										
Cu	0,75	1,00									
Ni	0,18	0,20	1,00								
Mo	0,60	0,82	0,17	1,00							
Fe	0,16	0,31	0,15	0,43	1,00						
P	0,43	0,26	-0,02	0,19	0,12	1,00					
Zn	0,63	0,48	0,32	0,15	0,10	0,48	1,00				
Ca	-0,01	-0,08	-0,05	0,08	0,46	0,00	0,06	1,00			
Mg	0,07	0,02	-0,28	0,04	0,47	0,00	0,19	0,71	1,00		
V	0,18	0,27	0,93	0,17	0,05	0,02	0,34	-0,16	-0,33	1,00	
[Porfirinas]	-0,20	-0,03	0,51	-0,14	-0,34	-0,36	0,06	-0,48	-0,54	0,58	1,00
	Cadmio	Cobre	Níquel	Molibdeno	Hierro	Fosforo	Zinc	Calcio	Magnesio	Vanadio	Concentración de porfirinas

Eigenvalues											
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10	CP11
Eigenvalues	3,38	3,00	1,57	1,18	0,72	0,44	0,28	0,19	0,12	0,08	0,04
Percentage	30,70	27,27	14,26	10,73	6,58	3,95	2,55	1,74	1,12	0,74	0,35
Cum. Percentage	30,70	57,97	72,23	82,96	89,55	93,50	96,05	97,79	98,91	99,65	100,00

PCA variable loadings											
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10	CP11
Cadmio	0,457	0,044	-0,263	0,036	0,239	-0,250	0,470	0,274	0,442	-0,321	0,067
Cobre	0,469	-0,008	-0,162	-0,309	0,210	0,100	-0,183	-0,151	-0,539	-0,368	-0,348
Níquel	0,249	-0,373	0,420	0,112	-0,178	-0,216	0,243	-0,042	0,060	0,281	-0,623
Molibdeno	0,405	0,065	-0,062	-0,541	-0,072	-0,177	-0,322	-0,098	0,270	0,519	0,207
Hierro	0,244	0,261	0,395	-0,208	-0,381	0,611	0,211	0,303	0,029	-0,100	0,087
Fosforo	0,260	0,110	-0,341	0,452	-0,602	0,029	-0,360	-0,150	0,200	-0,162	-0,133
Zinc	0,378	-0,032	-0,052	0,543	0,354	0,283	-0,072	0,212	-0,239	0,463	0,177
Calcio	0,058	0,383	0,465	0,136	0,061	-0,492	-0,402	0,406	-0,102	-0,180	0,011
Magnesio	0,067	0,452	0,308	0,153	0,361	0,164	0,003	-0,628	0,325	-0,046	-0,115
Vanadio	0,254	-0,413	0,343	0,111	-0,138	-0,155	0,051	-0,364	-0,150	-0,261	0,605
[Porfirinas]	-0,043	-0,503	0,142	-0,038	0,273	0,320	-0,489	0,198	0,449	-0,244	-0,087

Figura 2. Matriz de valores del análisis de componentes principales.

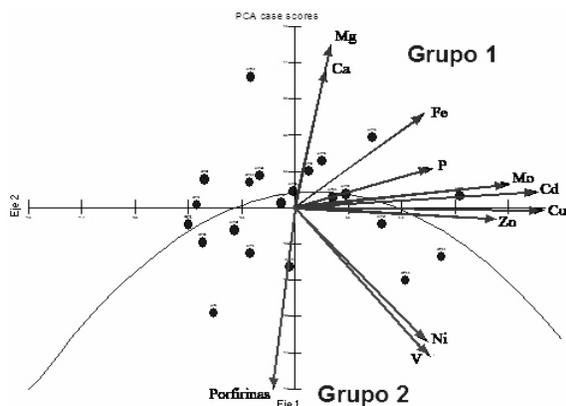


Figura 3. Gráfica de componentes principales en el espacio CP1-CP2.

asociación obtenida en este componente, indica la superposición de al menos dos procesos: uno caracterizado por la formación de fases carbonáticas, y otro que muy probablemente corresponda a procesos de migración secundaria en el yacimiento bajo estudio.

El gráfico de componentes principales con el eje 2 y 3 permite advertir que las muestras se distribuyen esencialmente a lo largo del eje CP2, con una tendencia polinómica de grado 2; el CP2 fue interpretado como variación por procesos de

migración. Este resultado permite concluir que entre los metales traza evaluados, sólo las concentraciones de vanadio, níquel y porfirinas permitirán evaluar posibles rutas de migración mediante el análisis de su distribución areal.

En el caso específico del níquel, las muestras analizadas presentan concentraciones en el intervalo comprendido entre 65,0 y 90,5 ppm con un promedio de 77,7 ppm y una desviación estándar de 6,79 ppm (<10% del valor promedio).

El mapa de isoconcentración de níquel (Figura 4) muestra una tendencia general de disminución de esta en sentido sur-norte, lo cual puede ser interpretado como la consecuencia de un posible efecto del proceso de migración secundaria.

La concentración de vanadio varía entre 422 y 619 ppm, con un promedio de 518 ppm y una desviación estándar de 51,2 ppm (<10% del valor promedio). El mapa de isoconcentración de vanadio (Figura 4), permite reconocer una tendencia general de disminución de la concentración de vanadio, en sentido generalizado sur-norte, lo cual concuerda con el modelo propuesto por Talukdar *et al.* [22] para la migración en la costa occidental del Lago de Maracaibo. Este hecho se ve soportado independientemente por el

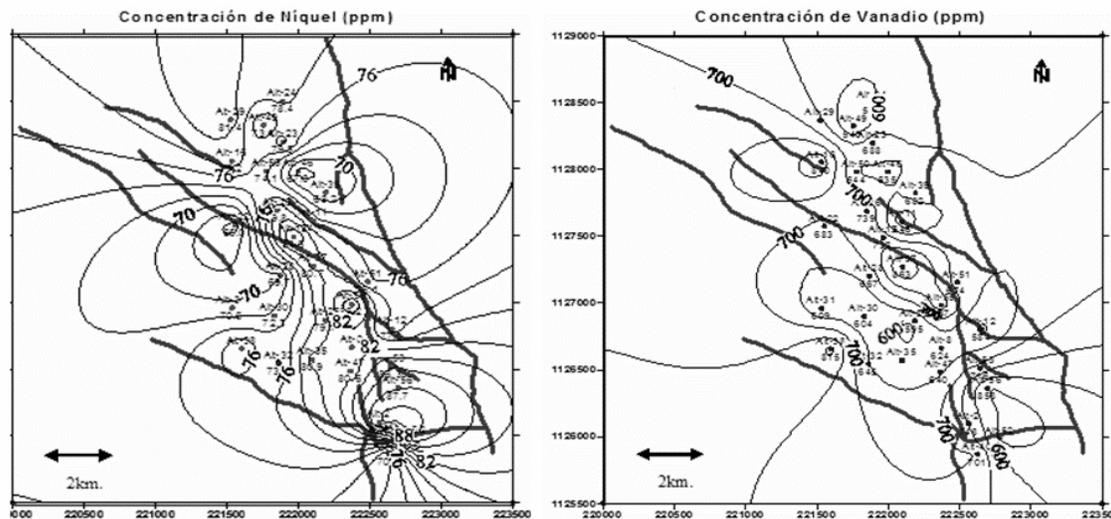


Figura 4. Mapas de isoconcentración de níquel y vanadio, crudos de Alturitas. Los trazos gruesos son fallas.

mapa de concentración de níquel. Los crudos encontrados más al sur, en el Campo Alturitas, poseen mayores concentraciones absolutas de vanadio y níquel que aquellos que se encuentran hacia el norte, probablemente debido a que migraron una menor distancia.

Se puede afirmar que las variaciones en la concentración de estos elementos se presentan como consecuencia del proceso de migración secundaria, y se relacionan muy probablemente con el proceso de cromatografía natural asociado al movimiento del crudo, o retención selectiva de compuestos polares (resinas y asfaltenos) por interacción con la superficie de los minerales de arcilla [23-26]. Esto ocasiona una disminución progresiva en la concentración absoluta del vanadio y níquel, a lo largo de la ruta de migración del petróleo, tal y como ha sido postulado por Escobar [6], entre otros autores.

Estudios previos [6, 7] han demostrado que la concentración de porfirinas es muy sensible al proceso de migración secundaria, debido a que se ha observado una disminución de la misma a lo largo del eje de migración del crudo.

Los resultados obtenidos en el presente estudio, a través de la integración del área bajo la banda conocida como banda de absorción Soret en el espectro UV-Visible para la cuantificación de las concentraciones porfirínicas presentes en cada una de las muestras, fueron determinados

utilizando el método propuesto por Sugihara y Beam [10]. El promedio obtenido para estos datos es de 1730 ppm mientras que la desviación estándar es de 235 ppm, lo cual indica una variación estadística de no más de un 20% de la concentración total de porfirinas.

El mapa de isoconcentración de porfirinas (Figura 5) muestra una disminución progresiva del contenido de las mismas hacia el norte. Esto podría ser una consecuencia del proceso de cromatografía natural sufrido por los crudos, como consecuencia de su migración secundaria [23, 27-29], debido a que ya se ha establecido que los crudos están relacionados genéticamente. La tendencia general de disminución relativa de las concentraciones de porfirinas, aparenta soportar un eje preferencial de migración secundaria cuyo componente principal está orientado en sentido sur-norte.

Las estructuras de muchas porfirinas sedimentarias han sido caracterizadas total o parcialmente [27]. Deoxifloeritroporfirinas (DPEP) y etioporfirinas son las dos series principales de porfirinas en el petróleo. Estas se encuentran comúnmente asociadas a iones vanadil (VO_2^+) o níquel (Ni^{2+}) en bitúmenes de rocas madre y en el petróleo [30]. La estabilidad especial de los complejos porfirínicos de níquel y vanadio, frente a otros metales, está controlada por su relación carga/radio óptima para reaccionar con el

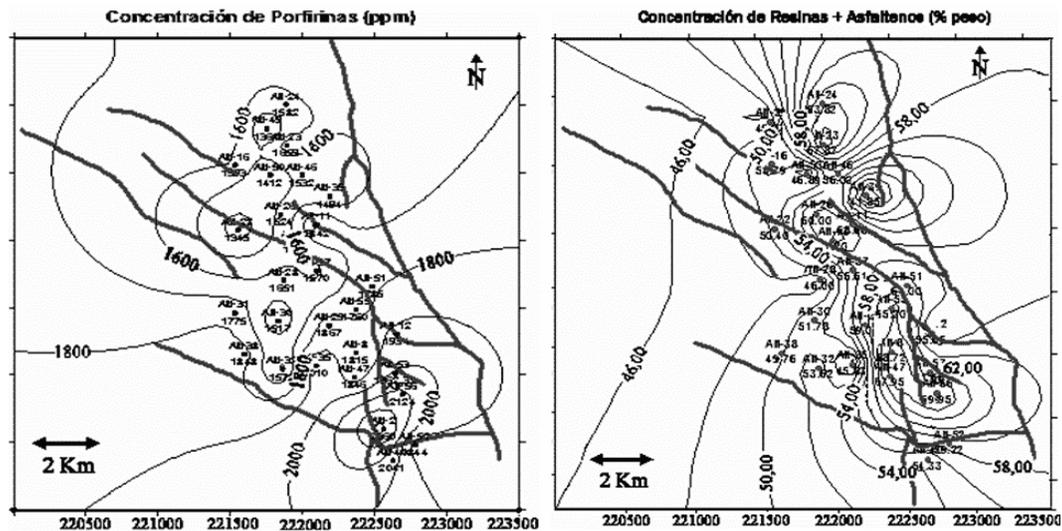


Figura 5. Mapas de isoconcentración de porfirinas, y de resinas más asfaltenos, crudos de Alturitas. Los trazos gruesos son fallas.

núcleo tetrapirrólico [16, 30-31]. Al estudiar conjuntamente el mapa de contenido de porfirinas y el de vanadio, se observa que presentan el mismo comportamiento general. A fin de establecer el uso de ambas variables como parámetros independientes, fue necesario determinar que porcentaje del vanadio encontrado en las muestras se presenta en forma de vanadil porfirinas.

Partiendo del modelo de una vanadil etio porfirina (peso molecular: 543 uma) se determinó el porcentaje de vanadio (peso molecular: 50,94 uma) asociado a porfirinas y se comparó con la cantidad total de este metal, determinado por ICP-OES en crudo total. En promedio, el vanadio asociado a estructuras porfirínicas es de 31%. El resto, estará asociado a otros complejos organometálicos del crudo que no presentan banda de absorción Soret en el espectro UV-Visible.

La gráfica de variación de las concentraciones absolutas de los elementos vanadio y níquel a lo largo del yacimiento bajo estudio, arrojó el mismo resultado que el obtenido para las porfirinas.

A partir del análisis SARA de las 30 muestras disponibles [2], fue posible calcular el valor de Resinas más Asfaltenos (% peso) para cada pozo y obtener el mapa de isoconcentraciones mostrado en la Figura 5. En este, se hace evidente una tendencia general de disminución de los valores de Resinas y Asfaltenos hacia el noroeste

del yacimiento bajo estudio, lo cual puede servir como una ratificación de la evidencia de un proceso de cromatografía natural por migración secundaria. Este tipo de interpretación fue realizada tomando como base el trabajo que en 1985 le permitió a Escobar y Pasquali [7], establecer un esquema de migración para el yacimiento del Eoceno en el campo Boscán, a partir de variaciones regulares de este parámetro a lo largo de la estructura productora en combinación con otros, como las concentraciones de hidrocarburos saturados, n-alcanos, azufre, porfirinas, vanadio y níquel.

Para finalizar, se intentó el uso de los biomarcadores de la familia de los carbazoles, para establecer rutas de migración. Diversos autores [5, 33-34] han asociado la disminución de la relación de benzocarbazoles $[a]/([a]+[c])$ con la migración primaria y secundaria del petróleo. Desafortunadamente, en las muestras estudiadas durante la presente investigación, no se observó una tendencia clara de variación en algún sentido, la cual pudiera ser asociada al proceso de migración secundaria del crudo en el yacimiento.

Conclusiones

En general, los metales traza, las resinas más asfaltenos y la concentración de porfirinas son parámetros suficientemente independientes entre sí, y todos coinciden en la tendencia de va-

riación de los mismos en crudos analizados en el yacimiento bajo estudio, ratificando la interpretación de que el petróleo encontrado en la Formación Marcelina del Campo Alturitas, presenta una componente principal de migración en sentido sur-norte.

Una conclusión similar puede apoyarse en el hecho de que los crudos migran preferencialmente a zonas de menor presión hidrostática (buzamiento arriba). La estructura regional encontrada en la costa occidental del Lago de Maracaibo corresponde a un monoclinual con buzamiento generalizado al sureste. La Figura 6 presenta un esquema del modelo propuesto de migración, además del sistema de fallas predominantes en el área, en donde se propone que las fallas principales de rumbo NNE-SSO, que atraviesan casi toda la secuencia estratigráfica [8], pueden haber constituido la principal vía de migración de los hidrocarburos hacia el yacimiento Marcelina (Paleoceno) desde la Formación La Luna (Cretáceo), tal como lo propuso Talukdar *et al.* [22] para el Lago de Maracaibo, y Escobar [6] para la costa occidental del Lago de Maracaibo.

Referencias Bibliográficas

- Zárraga E.: "Estudio Geoquímico del Petróleo de la Formación Marcelina en el Campo Alturitas, Estado Zulia, Venezuela". Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, 2000.
- Azuaje V.: "Caracterización geoquímica de los crudos del yacimiento Marcelina del Campo Alturitas a través de biomarcadores". Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Postgrado de Geología Petrolera, Tesis de Maestría, 2006.
- Silverman S.R.: "Migration and segregation of oil and gas". In: Young A. y Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments*: AAPG Memoir No. 4, Tulsa, (1965) 53-65.
- Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, No. 1, (1978), 77-95.
- Larter S.R., Bowler B.F., Li M., Chen M., Brincat D., Bennet B., Noke K., Donohoe P., Simmons D., Kohnen M., Allan J., Telnaes N. and Horstad I.: "Molecular indicators of secondary oil migration distances". *Nature*. Vol. 383, No. 17, (1996) 593-597.
- Escobar M.: "Geoquímica Orgánica del Petróleo en la Región Nor-central de la Costa Occidental del Lago de Maracaibo, Venezuela". Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 1987.
- Escobar M. y Pasquali J.: "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, (1985) 1472-1495.
- Chigne N., y Hawkins R.: "Evolución tectónica y fracturamiento de las calizas cretácicas en la costa occidental del lago" I Jornadas Técnicas Corpoven, Barinas, 1982.

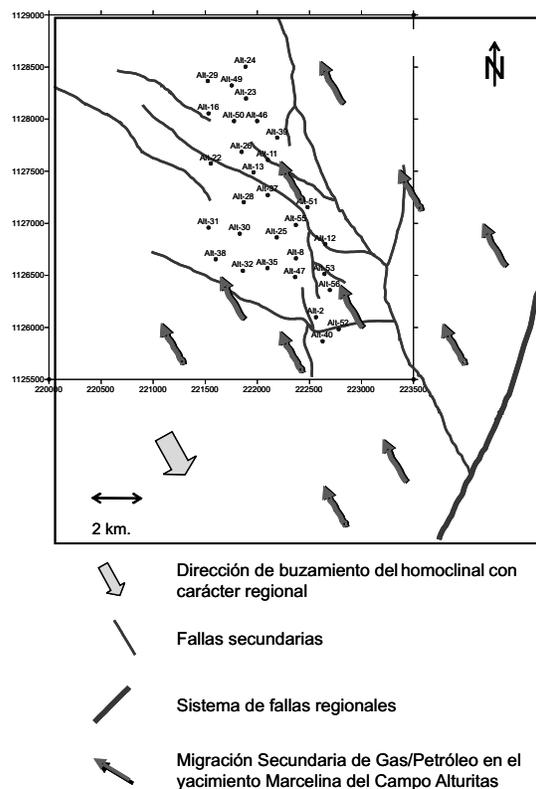


Figura 6. Esquema propuesto para la migración secundaria en el yacimiento Marcelina del Campo Alturitas.

9. D5708-05 "Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry" in ASTM Standard Book: Petroleum Products and Lubricants (III): Vol. 05.03, (2006), 8 p.
10. Sugihara J.M. and Bean R.M.: "Direct determination of metalloporphyrins in Boscan crude oil". *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 7, No. 2, (1962), 269-271.
11. Reimann C. and Filmoser P.: "Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data". *Environmental Geology*, Vol. 39, No. 9, (1999) 1001-1014.
12. Goldschmidt V.M.: "Geochemistry". Clarendon Press, Oxford, 1954.
13. Stigter J. B., de Haan, H. P. M. and Daane M. L.: "Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes". *Environmental Pollution* Vol. 107, No 3, (2000) 451-464.
14. Filby R.H.: "The nature of metals in petroleum", in Yen T.F., ed., *The Role of Trace Elements in Petroleum*: Ann Arbor Science Publishers Inc., London, (1975), 31-58.
15. Ali M.F. and Abbas S.: "A review of methods for the demetallization of residual fuel oils". *Fuel Process. Technol.*, Vol. 87, (2006) 573-584.
16. Hobson G.D.: "Modern Petroleum Technology, 4th edition", Applied Science Publishing Co., London, 1975.
17. Al-Shrahistani H. and Al-Athya M.J.: "Vertical migration of oil in Iraki oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 36, (1972) 929-938.
18. Lewan M.D.: "Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 48, (1984) 2231-2238.
19. Filby, R.: "Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins". In: Parnell, J., ed. *Geological Society Special Publication No. 78*, London, (1994) 203-218.
20. López, L., Lo Monaco, S. and Richardson, M. (1998). "Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, Vol. 29 No. 1-3 pp. 613-629.
21. Alberdi, M., López, C. and Galárraga, F.: "Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuelan Basin". *Bol. Soc. Venez. Geol.*, Vol. 21, No. 1, (1996) 7-21.
22. Talukdar S.; Gallango O. y Ruggiero A.: "Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela como rocas madres de petróleo". En: *Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano*, Tomo VI, Caracas, (1985) 3606-3642.
23. Chakhmakhev, V.A., Punanova, S.A. and Zharkov, N.I.: "Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies)". *Intern. Geol. Rev.*, Vol. 25, No. 10, (1983) 1223-1228.
24. Waples D.W.: "Organic Geochemistry for Exploration Geologist". Burges Publishing Co., Minneapolis, 1981.
25. Bonilla J.V. and Engel M.H.: "Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments". *Org. Geochem.*, Vol. 10, (1986) 181-190.
26. Zhao-An F. and Philp R.P.: "Laboratory biomarker fractionations and implications for migration studies". *Org. Geochem.*, Vol. 11, (1987) 169- 175.
27. Leythaeuser, D., Schaefer, R.G. and Yukler, A.: "Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons". *AAPG Bull.*, Vol. 66, (1982) 408- 429.
28. Vanderbroucke M., Duran B. and Oudin J.L.: "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*: Wiley, New York, (1983) 147-155.
29. Chicarelli M.I., Wolff, G.A. and Maxwell, J.R.: "High performance liquid chromatographic analysis of free base porphyrins II. Structure effects and retention behaviour". *J. Chromatography*, Vol. 368, (1986) 11-19.

30. Lewan M. D. and Maynard J. B.: "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 46, (1982) 2547-2560.
31. Sundararaman P. and Boreham C. J.: "Composition of nickel and vanadyl porphyrin distributions of sediments". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 57, (1993) 1367-1377.
32. Bakr M. y Wilkes H.: "The Influence of facies and depositional environment on the occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in crude oils: a case study from the Gulf of Suez, Egypt". *Org. Geochem.*, Vol. 33, (2002) 561-580.
33. Li M., Larter S.R. and Frolov Y.B.: "Adsorptive interaction between nitrogen compounds and organic and/or mineral phases in subsurface rocks as model for composition fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during petroleum migration". *J. High Resolution Chromatography*, Vol. 17, (1994) 230-236.
34. Terken J. y Frewin N.: "The Dhahaban petroleum system of Oman". *AAPG Bull.*, Vol. 84, (2000) 523-544.

Recibido el
En forma revisada el