

# AAU

AMERICAN ANDRAGOGY  
UNIVERSITY





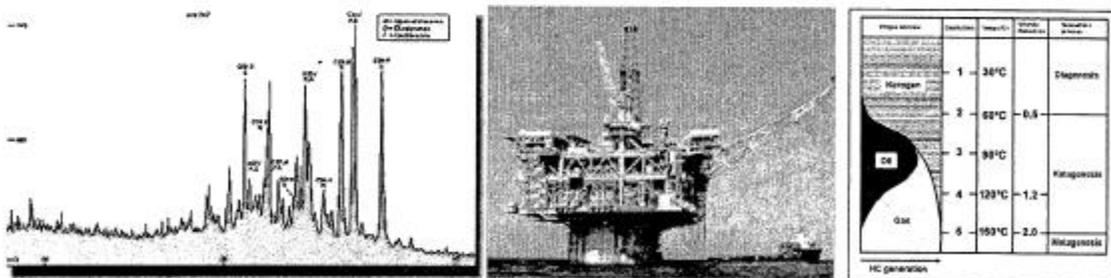
XI CONGRESO LATINOAMERICANO  
DE GEOQUÍMICA ORGÁNICA  
2-6 de noviembre de 2008  
Isla de Margarita, Venezuela



# FUNDAMENTOS DE LA GEOQUÍMICA DEL PETRÓLEO

**Dr. Marcos Escobar Navarro**  
La Universidad del Zulia-CARBOZULIA

ALAGO, Isla de Margarita, Venezuela  
Noviembre, 2008





## FUNDAMENTOS DE LA GEOQUÍMICA DEL PETRÓLEO

Este Programa está dirigido a ingenieros y profesionales afines que posean conocimientos básicos de Geología, Química, y en particular de aquellos temas más relacionados con el petróleo, los cuales necesiten adquirir destrezas específicas para entender e interpretar material bibliográfico relativo a la prospección y exploración petrolera.

Al finalizar el curso, los estudiantes estarán en capacidad de:

- 1.- Establecer lo que es el petróleo, su composición y clasificación. Definir de un punto de vista integrado, tanto fisicoquímico como geológico, las condiciones y procesos naturales que dan lugar a la generación, migración y acumulación de yacimientos petroleros. Reconocer las principales aplicaciones de la geoquímica en la exploración y producción de yacimientos de hidrocarburos, con énfasis en ejemplos venezolanos.
- 2.- Comprender, interpretar y analizar textos y publicaciones relacionadas con estudios sobre yacimientos petroleros, donde la geoquímica del petróleo ha sido uno de los patrones básicos de interpretación. Poder participar en la investigación geoquímica de nuevos prospectos petrolíferos.

### CONTENIDO PROGRAMÁTICO

#### **Tema 1.- Introducción.**

Conceptos y Alcances de la Geoquímica Orgánica y la Geoquímica del Petróleo.

Petróleo: Definición.

Propiedades.

Composición Química y Elemental.

Principales Grupos Moleculares Presentes (Composición SARA).

Gravedad API.

Destilación.

Clasificación y Tipos

Según su Gravedad API.

Según su Composición SARA.

Cuencas petroleras en Venezuela.

Gas Natural: Definición.

Isótopos estables de carbono.

Hidratos de metano.

Gas metano asociado a los mantos de carbón.

El gas natural en Venezuela.

*composición de  
petróleo  
según su gravedad  
según su composición SARA*

#### **Tema 2.- Transformaciones de la Materia Orgánica en Cuencas Sedimentarias.**

Distribución de la Biomasa en la Corteza Terrestre.

Diagénesis.

Concepto de Roca Madre.

Kerógeno: Origen

Macerales. Reflectancia de la Vitrinita

Catagénesis.

Concepto de Madurez Térmica.

Relación bitumen/COT



Diagrama de van Krevelen.

Pirólisis Rock-Eval.

Metagénesis.

### **Tema 3.- Migración y Acumulación del Petróleo.**

Migración Primaria.

Migración Secundaria.

Segregación Gravitacional. Cromatografía Natural.

Acumulación. Tipos de Trampas.

### **Tema 4.- Transformaciones del Petróleo en la Roca Almacén.**

Biodegradación.

Lavado por Aguas.

Deasfaltación.

Maduración Térmica.

Fraccionamiento Evaporativo.

Interacción química fluido-roca.

### **Tema 5.- Estudio Geoquímico del Petróleo.**

Geoquímica de Exploración: Correlaciones Geoquímicas.

Análisis SARA.

Análisis de Saturados y Aromáticos por Cromatografía de Gases.

n-Alcanos.

Alcanos Isoprenoides.

Análisis  $C_{15}$ ; Parámetros de Thompson y Mango.

Análisis de Biomarcadores por Cromatogr. de Gases-Espectrometría de Masas.

Esteranos.

Terpanos.

Hidrocarburos Aromáticos.

Otros (Benzotiofenos, Carbazoles, etc.).

Diamondoides.

Porfirinas. Metales Traza.

Geoquímica de Producción: Continuidad de Yacimientos.

Diagramas Estrella.

Sistemas Petroleros.



## **BIBLIOGRAFIA GENERAL**

**BARKER C., 1980**, Organic Geochemistry in Petroleum Exploration: Tulsa, Oklahoma, AAGP Course Note Series # 10, 159 p.; **1996**, Thermal Modeling of Petroleum Generation: Theory and Applications: Amsterdam, Elsevier, 526 p.

**BORDENAVE M.L., 1993**, Applied Petroleum Geochemistry: Paris, Editions Technip, 524 p.

**BROOKS J. and WELTE D., 1984**, Advances in Petroleum Geochemistry (Volumen 1): London, Academic Press, 344 p.; **1987**, Advances in Petroleum Geochemistry (Volumen 2): London, Academic Press, 262 p.

**CHILINGAR G.V., BURYAKOVSKY L.A., EREMENKO N.A. and GORFUNKEL M.V., 2005**, Geology and Geochemistry of Oil and Gas: Amsterdam, Elsevier, 370 p.

**DURAND B., 1980**, Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks: Paris, Editions Technip, 512 p.

**ENGEL M.H. and MACKO S.A., 1993**, Organic Geochemistry - Principles and Applications: New York, Plenum Press, 861 p.

**GLUYAS J. and SWARBRICK R., 2003**, Petroleum Geoscience: New York, Wiley, 376 p.

**KILLOPS S.D. and KILLOPS V.J., 1993**, An Introduction to Organic Geochemistry: New York, Longman, 265 p.

**HUNT J.M., 1996**, Petroleum Geochemistry and Geology (2<sup>nd</sup> Edition): San Francisco, Freeman and Company, pp. 617.

**KREVELEN VAN D.W., 1961**, Coal: Amsterdam, Elsevier, 514 p.

**PETERS K.E. and MOLDOWAN J.M., 1993**, The Biomarker Guide: New Jersey, Prentice Hall, 363 p.

**PETERS K.E., WALTERS C.C. and 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.; **2005**, The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History: New York, Cambridge University Press, 700 p.

**TISSOT B.P. and WELTE D., 1984**, Petroleum Formation and Occurrence (2<sup>nd</sup> Edition): New York, Springer-Verlag, 699 p.

**WAPLES D., 1981**, Organic Geochemistry for Exploration Geologist: Minneapolis, Burgess Publishing Company, 151 p.

**YEN T.F., ed., 1975**, The Role of Trace Metals in Petroleum: Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishing, 167 p.



## TEMA 1.- INTRODUCCIÓN

La geoquímica ha sido definida como la ciencia que estudia la química del planeta Tierra, en términos de la distribución y migración de los elementos químicos dentro de las distintas partes de La Tierra, en el espacio y en el tiempo. La definición actual, derivada del concepto de geoquímica presentado por Víctor M. Goldschmidt en 1922, estipula que: "La geoquímica es aquella ciencia que estudia la determinación de las abundancias absolutas de los elementos químicos en La Tierra, así como la distribución y migración de los mismos en las distintas partes del planeta, con el fin de determinar los principios que controlan esta distribución y migración específica" (Mason y Moore, 1982).

La geoquímica orgánica, como una rama de la geoquímica, es aquella ciencia que estudia las sustancias carbonáceas naturales no vivientes. Dentro de los aspectos que abarca esta, se incluyen el origen de la vida, el estudio de lípidos en rocas del Precámbrico, la naturaleza del kerógeno, el origen y evolución del carbón y el petróleo, y la evaluación de una posible vida extraterrestre a través de la caracterización de la materia orgánica en meteoritos del tipo condritos carbonáceos (Mantén, 1966).

La geoquímica del petróleo es uno de las subdivisiones de la geoquímica orgánica. Puede ser definida como la aplicación de los principios de la química al estudio del origen, generación, migración, acumulación y alteración del petróleo, así como el uso de este conocimiento en la exploración y explotación del crudo, gas natural y bitumen (figura 1).



Figura 1: Geoquímica del Petróleo: Tópicos de Estudio. Traducida de Brooks y Welte, 1984.



## PETRÓLEO: COMPOSICIÓN. CLASIFICACIÓN

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

El petróleo en la naturaleza se encuentra esencialmente en los siguientes estados: Como gas natural (no condensa al ser llevado a las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre); como condensado (fracción gaseosa del petróleo en el yacimiento, la cual pasa al estado líquido bajo las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre); como crudo (petróleo líquido que alcanza la superficie a través de una perforación); como mene (petróleo líquido que alcanza la superficie de modo natural) y como asfalto o bitumen (Hunt, 1996). Este último es petróleo sólido que puede estar concentrado en forma de lagos de asfalto (lago de Guanoco, Estado Monagas, Venezuela) o difuso en rocas sedimentarias (lutitas bituminosas de Athabasca, Canada; arenas bituminosas del Orinoco, Venezuela).

De modo natural, el petróleo se encuentra en los poros de rocas profundas, en donde se ha almacenado como consecuencia de un largo proceso que incluye su generación a partir del craqueo de la materia orgánica (kerógeno) presente en la roca madre bajo ciertas condiciones de temperatura y presión; su migración a través de rocas permeables y finalmente su entrapamiento o acumulación en lugares de confinación denominados trampas, que poseen barreras impermeables que impiden el movimiento del petróleo. El yacimiento se compone de una parte sólida, constituida por la roca porosa que sirve como recipiente, y una parte líquida o gaseosa formada por una mezcla de hidrocarburos y agua, lo cual requiere que los poros saturados de petróleo y agua estén interconectados. Otra de las condiciones básicas de un yacimiento es que el petróleo pueda ser extraído económicamente.

Químicamente, el petróleo está definido (figura 2) como una mezcla de hidrocarburos saturados y aromáticos, y compuestos químicos heteroatómicos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales traza, de alto peso molecular, denominados resinas y asfaltenos (Norma ASTM D-6560). Otros compuestos heteroatómicos de menor peso molecular, como por ejemplo los benzotiofenos, pueden encontrarse asociados a fracciones más livianas del crudo. La suma combinada de estos heteroátomos rara vez excede un 10% en peso de la composición elemental del crudo total (Hunt, 1996). Los metales traza más abundantes son el vanadio y el níquel, pero se han reportado hierro, zinc, cromo, plomo, cobre, molibdeno, cobalto y calcio, entre otros. Elementos no metálicos detectados a nivel de traza son el fósforo, el cloro y el yodo (Yen, 1975). Valores típicos de concentración de los principales elementos constituyentes del petróleo, son presentados en la tabla 1.

La gravedad específica de una sustancia dada, es la relación entre su masa y la masa de un volumen igual de agua a una temperatura especificada (la "densidad" está referida a una temperatura de 4°C). Debido a que el hidrógeno tiene un peso atómico muy inferior a los otros elementos en la tabla 1, crudos con una mayor concentración de hidrógeno poseerán menores gravedades específicas. Por ejemplo, un crudo de Pennsylvania (EEUU) con un tenor de H = 14,2% p/p, presenta una gravedad específica de 0,862 (33 grados API),

comparado con un crudo de Coalinga (California, EEUU), con H = 11,7% p/p y gravedad específica de 0,951 (17º API; Hunt, 1996).

Tabla 1: Composición elemental de crudos convencionales (tomada de Hunt, 1996)

ELEMENTO	CONCENTRACION (% en peso)
Carbono	83 - 87
Hidrógeno	11 - 15
Azufre	0,1 - 6
Nitrógeno	0,1 - 1,5
Oxígeno	0,3 - 1,2
Vanadio	5 - 1.300 ppm
Níquel	1 - 150 ppm

ppm = partes por millón

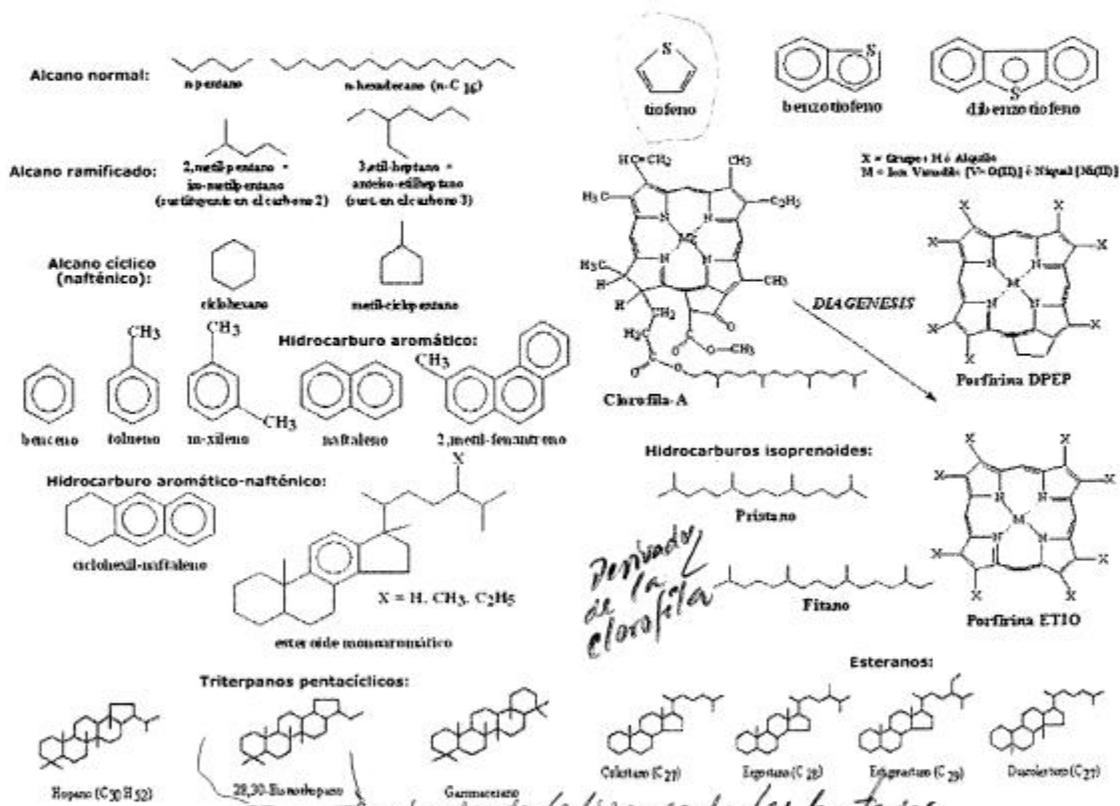


Figura 2: Principales tipos de compuestos orgánicos presentes en el petróleo

El parámetro Gravedad API (American Petroleum Institute) es una medida de cuan "pesado" o "liviano" será un petróleo. Equivale a su gravedad específica relativa a una temperatura de 60ºF (15,56ºC), acorde a normas ASTM (American Society for Testing Materials D 287, D 941, D 1298, D 1481), según la formula:

$$\text{Gravedad API} = (141,5 / \text{gravedad específica a } 60^\circ \text{ F}) - 131,5$$



Vanadio y níquel > metales traza.

Agua  
Nitrógeno  
Oxígeno

Principales  
con  
el Carbono y  
el Hidrógeno  
composición  
del petróleo

La Gravedad API ha sido diseñada para que el agua destilada (gravedad específica de 1,0) posea un valor de 10° API. La tabla 2 muestra las propiedades de algunas fracciones del petróleo:

Tabla 2: Propiedades de productos de petróleo y del agua destilada.

	Gravedad API	Gravedad Específica	Viscosidad (m poises)
Gasolina	60	0,74	6
Kerosene	50	0,78	20
Diesel	45	0,79	100
Aceite Lubricante	30	0,85	500
Residuo	10	1	>105
Agua Destilada	10	1	10

El agua posee aproximadamente la misma viscosidad que la gasolina, pero su gravedad es comparable con la del residuo de destilación. Esto se explica porque los átomos de oxígeno hacen a la molécula de agua mucho más pesada que cualquier molécula de hidrocarburo. En consecuencia, la introducción de átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre en cualquier fracción del crudo incrementará su gravedad específica, disminuyendo en consecuencia su Gravedad API. Por ejemplo, el hexadecano  $C_{16}H_{34}$ , con 16 átomos de carbono, posee una gravedad API de 52°, mientras que el tiofeno, con 4 átomos de carbono y uno de azufre, posee una Gravedad API de aproximadamente 2°, y la piridina con 5 átomos de carbono y uno de nitrógeno, presenta un valor de 10° API. Claramente, aun un pequeño incremento en la concentración de resinas y asfaltenos (compuestos que contienen N,S,O) en el crudo o fracción, se refleja de modo notable en el valor de la Gravedad API, el cual desciende relativo a la muestra original.

El crudo promedio tiende a poseer más parafinas en la fracción de gasolina y más aromáticos y asfálticos en el residuo de destilación. Considerando de modo exclusivo a los hidrocarburos, y debido a que el elemento carbono es más pesado que el hidrógeno, las fracciones del crudo enriquecidas en parafinas (mayor relación atómica H/C) serán más livianas que aquellas constituidas mayoritariamente por naftenos (cicloparafinas) o aromáticos (H/C atóm. menor). Por ejemplo, la n-parafina de 40 átomos de carbono (tetracontano,  $C_{40}H_{82}$ , 38° API, punto de ebullición de 521°C) es más liviana que el benceno, ( $C_6H_6$ , 29° API, punto de ebullición de 80°C). Las parafinas sólidas separadas de los aceites lubricantes, son generalmente más livianas que el kerosén, el cual usualmente posee entre 20 y 40% de hidrocarburos aromáticos. La tabla 3 muestra la relación entre el tipo de molécula y su densidad:

Tabla 3: Variación en los grados API de hidrocarburos, respecto a su tipo molecular.

HIDROCARBURO	TIPO MOLECULAR	FÓRMULA	H/C atómica	DENSIDAD	° API
n- Hexano	Parafina	$C_6H_{14}$	2,3	0,6594	82
Ciclohexano	Nafteno	$C_6H_{12}$	2,0	0,7786	50
Benceno	Aromático	$C_6H_6$	1,0	0,8790	29

De igual forma, un crudo rico en parafinas (parafínico) será más liviano que otro del tipo aromático o asfáltico con la misma distribución de tamaños moleculares. El tamaño molecular tiene una mayor influencia sobre la gravedad API de un crudo que el efecto de los distintos tipos moleculares; así, un crudo aromático o nafténico con un 50% de gasolina será siempre más liviano que otro con un 50% de aceites lubricantes y residuos,



independientemente de la distribución de tipos moleculares de este último. Se concluye que tanto la concentración de resinas y asfaltenos (compuestos N,S,O) como la distribución de tipos de hidrocarburos (saturados y aromáticos), son las principales variables que definen las diferencias en la Gravedad API de crudos entre si y con sus fracciones (Hunt, 1996).

La composición molecular del petróleo se establece por medio de la destilación. Este proceso permite la separación del crudo en productos útiles: Gasolina liviana (destilación desde temperatura ambiente hasta 120°C; ver tabla 6); gasolina pesada (hasta 190°C); kerosén (hasta 260°C); gasoil o combustible diesel (hasta 360°C); gasoil pesado más aceites lubricantes (hasta 530°C) y residuo de destilación. La tabla 4 muestra la composición de un crudo típico de 35° API:

Tabla 4: Composición promedio de un crudo de 35° API. Tomada de Hunt (1996)

TAMAÑO MOLECULAR	PORCENTAJE (en volumen)
Gasolina (C5 a C10)	27
Kerosén (C11 a C13)	13
Gasoil (C14 a C18)	12
Gasoil Pesado (C19 a C25)	10
Aceites Lubricantes (C26 a C40)	20
Residuo (>C40)	18
TOTAL	100

TIPO MOLECULAR	PORCENTAJE (en peso)
Parafinas	35
Naftenos (Cicloparafinas)	50
Aromáticos	17
Asfálticos	8
TOTAL	100

## PETROLEO: CLASIFICACION Y TIPOS

Se han estructurado varios sistemas de clasificación según las diferentes propiedades del crudo. Actualmente, los más utilizados son:

### 1.- Clasificación según la gravedad API (U.N.I.T.A.R., 1982).

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

- Crudos convencionales: Desde 52,5° hasta 25,1° API  
(densidad < 0,904 g/cc).
- Crudos intermedios: Desde 25,0° hasta 20,1° API  
(0,904 < d < 0,934 g/cc).
- Crudos pesados: Desde 20,0° hasta 10° API  
(0,934 < d < 1,000 g/cc).
- Crudos extrapesados: Menores de 10,0° API  
(viscosidad máxima de 10.000 cp, d > 1 g/cc).
- Arenas bituminosas: Viscosidad mayor de 10.000 cp.



2.- Clasificación según su composición (Tissot y Welte, 1984).

Se fundamenta en el contenido de los varios tipos moleculares en el crudo; alcanos, cicloalcanos (naftenos) y la suma de aromáticos, resinas y asfaltenos. También toma en cuenta el tenor de azufre. Debe considerarse las siguientes premisas:

- La concentración de alcanos incluye parafinas normales y ramificadas.
- La de naftenos no incluye ciclos aromáticos.
- La de aromáticos si incluye los naftenoaromáticos.

**Criterio 1:** Cuando en el crudo la concentración de hidrocarburos saturados es superior a 50% p/p (la de aromáticos es inferior a 50% p/p) y el contenido de azufre está por debajo de 1,0 % p/p, los crudos se clasifican en:

- **Parafínicos:** La concentración de alcanos normales y ramificados (parafinas) excede la de naftenos; el tenor de parafinas es superior al 40% p/p. En general, presentan resinas más asfaltenos por debajo de 10% p/p, muy pocos benzotiofenos y azufre bajo o muy bajo.
- **Parafínicos-Nafténicos:** Las concentraciones de parafinas y naftenos son comparables entre sí, y ambas son inferiores o iguales a 40% p/p. El contenido de resinas y asfaltenos es moderado (5 a 15%), los aromáticos se ubican entre 25 y 40% y el azufre es bajo (0 - 1,0%). En Venezuela, los crudos parafínicos-nafténicos y parafínicos, se consiguen principalmente en los campos ubicados cerca de la población de Anaco, Edo. Anzoátegui (Santa Rosa, Santa Ana, San Joaquín, etc.), en el Estado Guárico, en la costa nororiental del Estado Falcón (cercanos a La Vela de Coro) y en el campo Los Manueles, en el Municipio Catatumbo del Estado Zulia.
- **Nafténicos:** La concentración de naftenos excede un 40% p/p y es superior a la de parafinas. A nivel mundial, solo crudos inmaduros, como los del campo Boscán, en la costa occidental del lago de Maracaibo, o parcialmente degradados, se ubican en esta clase.

**Criterio 2:** Cuando en el crudo la concentración de saturados es menor o igual a 50% p/p y la de aromáticos es mayor o igual a 50% p/p, los crudos se clasifican en:

- **Aromáticos Intermedios:** La concentración de parafinas es mayor de 10% y la de azufre superior a 1,0% p/p. Las resinas y asfaltenos pueden alcanzar 10 - 30% y más, los aromáticos se ubican entre 40 y 70%. Los benzo- y dibenzotiofenos son abundantes (25 - 30% de los aromáticos). Frecuentemente se originan de rocas madres marinas depositadas en un ambiente reductor. Un alto porcentaje de los crudos venezolanos no alterados, presentes en las cuencas del Lago de Maracaibo, Oriental de Venezuela y Barinas-Apure, se incluyen en esta clasificación.
- **Aromáticos Asfálticos:** La concentración de parafinas es menor a 10% y la de naftenos menor o igual a 25%, presentan azufre por encima de 1,0% p/p. Generalmente, son crudos aromáticos intermedios que han sido alterados. Son muy pesados, con resinas más asfaltenos entre 30 y 60%, predominan los asfaltenos, y el tenor de azufre puede alcanzar hasta un 9% p/p. En Venezuela, el grueso de los crudos alterados que se ubican en la Faja Petrolífera del Orinoco y costa oriental del Lago de Maracaibo, pertenecen a esta clase.
- **Aromáticos Nafténicos:** La concentración de parafinas es menor a 10% y la de naftenos mayor o igual a 25%, generalmente el azufre está por debajo de 1,0% p/p. Son crudos derivados de la alteración de petróleos parafínicos, parafínicos-nafténicos o aromáticos

intermedios. Predominan en su composición las resinas (25% o más), pero el azufre se ubica entre 0,4 y 0,8% p/p.

Toda esta información es presentada en un diagrama ternario donde se incluye en sus vértices, respectivamente, las parafinas (n- más isoalcanos), los naftenos (cicloalcanos) y la suma de aromáticos, resinas y asfaltenos (figura 3).

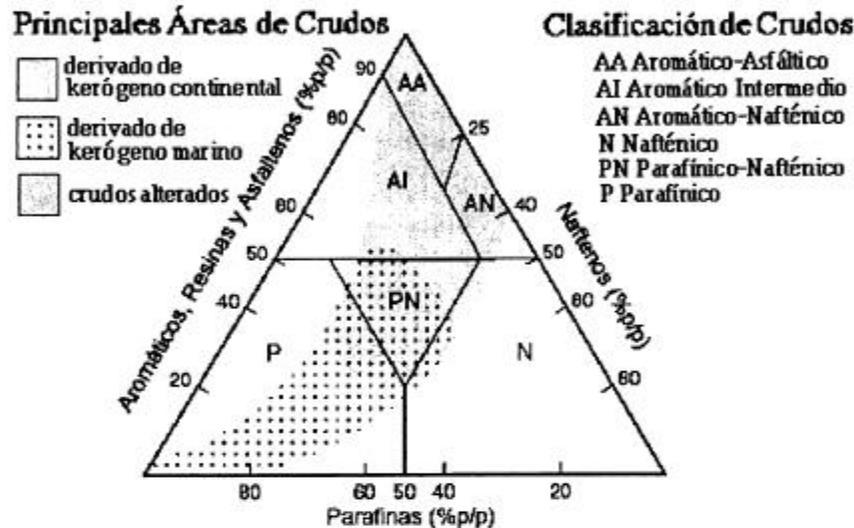


Figura 3: Diagrama ternario de clasificación de los crudos. Tomado de Tissot y Welte, 1984.

Se incluirá a continuación una breve descripción de las cuencas petrolíferas en Venezuela. El material utilizado proviene de dos fuentes: CEPET, 1989. *La Industria Venezolana de los Hidrocarburos* (Tomo 1): Caracas, Edit. CEPET, p. 61-154; y WEC, 1997. *Evaluación de Pozos*: Schlumberger Oilfield Services, Well Evaluation Conference, Capítulo 1: Geología de Venezuela, p. 1-44.

## CUENCAS PETROLIFERAS VENEZOLANAS

Venezuela tiene cuatro provincias mayores de hidrocarburos en tierra firme, que son: La Cuenca del Lago de Maracaibo; la Cuenca de Falcón; la Cuenca Barinas-Apure y la Cuenca Oriental, la cual incluye la Faja Petrolífera del Orinoco (figura 4). Además, existen otras áreas en la plataforma continental, las cuales son el Golfo de Venezuela, la Ensenada de La Vela, el Golfo Triste, las cuencas de Cariaco y Carúpano, el Golfo de Paria y la Plataforma del Delta del Orinoco.

Los hidrocarburos se originaron principalmente en rocas madres marinas ampliamente extendidas, cuya sedimentación ocurrió durante el Cretáceo en ambientes plataformales euxínicos en el margen norte del Escudo de Guayana. La maduración de estas rocas ocurrió por debajo de depocentros generados desde el Eoceno hasta el Presente. La última fase tectónica de los levantamientos confinantes transpresionales de las cordilleras de Perijá, Los Andes y de la Costa, creó las cuencas que existen en el presente.

En la Plataforma Continental Venezolana hay acumulaciones de gas biogénico (Plataforma Deltana y Cuenca de Carúpano), algo de petróleo en la Cuenca de Cariaco y en

el Golfo de Paria, así como gas y petróleo en la Ensenada de La Vela. El Golfo de Maracaibo ha sido escasamente investigado con el taladro.



Figura 4: Principales provincias fisiográficas de Venezuela.

En la Cuenca del Lago de Maracaibo, el crudo se produce del basamento ígneo-metamórfico y de las calizas del Cretáceo, ambos fracturados, y de las areniscas del Terciario. Las trampas son estructurales y estratigráficas y se encuentran asociadas con fallas transcurrentes sinestrales de rumbo norte-sur y noreste-suroeste. El sello lo proveen lutitas y arcilitas y, en algunos casos, fallas o sellos de asfalto. En las otras cuencas, la producción es principalmente de las areniscas del Terciario, selladas por interestratificaciones de lutitas y limolitas, y por fallas. En la Faja Petrolífera del Orinoco, el entrapamiento es principalmente estratigráfico, cuyos sellos son barreras de permeabilidad o tapones de asfalto. En las zonas de flexura en la Cuenca Oriental y en la Cuenca Barinas-Apure, el control de trampas es estructural y está dado por fallas normales. En la parte norte de la Cuenca Oriental, las estructuras compresionales de rumbo NE-SO se encuentran asociadas con fallas dextrales en dirección NO-SE.

## GAS NATURAL

El término "**gas natural**" se aplica sobre todas las variedades de los gases obtenidos de estratos subterráneos, en los cuales predominan los alcanos. El gas natural es una mezcla homogénea de hidrocarburos parafínicos ( $C_nH_{2n+2}$ ) en proporciones variables, con cantidades menores de gases inorgánicos como el nitrógeno ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), helio (He) y gases de azufre ( $SO_2$ ,  $H_2S$ , etc.). El componente principal del gas natural es el metano ( $CH_4$ ), en concentraciones entre 60 y 90% en volumen. También contiene etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ) y otros componentes más pesados. La composición del gas varía no solamente entre distintos campos gasíferos, sino que para un mismo pozo, se han reportado variaciones en función del tiempo de producción. En muy pocas oportunidades se ha reportado la presencia de olefinas en el gas natural.

Se ha definido como "**gas húmedo**" aquel que posee pequeñas cantidades de alcanos que se presentan en estado líquido a condiciones de laboratorio, como pentano, hexano y



heptano. En la naturaleza, se han establecido tres tipos de acumulaciones de gas natural; (i) Depósitos de **gas seco**, donde los gases contienen cantidades muy pequeñas de hidrocarburos líquidos al ser llevados a las condiciones de presión y temperatura atmosférica. Se estima que más de la mitad de las reservas mundiales de gas no poseen crudo asociado. (ii) Depósitos de **gas condensado**, en los cuales el gas está acompañado de concentraciones importantes de hidrocarburos líquidos a condiciones ambientales. (iii) Depósitos de crudo donde el gas está atrapado estructuralmente sobre la superficie del crudo (**gas-cap**), o gas originalmente disuelto en el crudo, que es separado al reducir la presión como consecuencia de la extracción del crudo del pozo. Operacionalmente, las dos últimas categorías se conocen como **gas asociado**, por su ocurrencia conjunta con hidrocarburos líquidos. El primer tipo se identifica como gas no asociado o **gas libre**, y sus partes líquidas son insignificantes.

Una herramienta fundamental para el estudio geoquímico del gas natural, lo constituye las relaciones entre los isótopos estables, principalmente de los elementos hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno. A continuación, se presentarán algunos conceptos básicos acerca de los isótopos estables, con énfasis en los átomos de carbono.

### Isótopos Estables de Carbono

Un isótopo es un elemento químico con el número de neutrones incrementado, de esta manera el átomo de carbono ( $^{12}\text{C}$ ) en condiciones naturales, está constituido por 6 protones y 6 neutrones; el isótopo ( $^{13}\text{C}$ ) tiene 6 protones y 7 neutrones; el isótopo ( $^{14}\text{C}$ ) está constituido por 6 protones y 8 neutrones, por esta razón es un isótopo radioactivo que requiere emitir dos neutrones para estabilizarse. El oxígeno tiene tres isótopos estables,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$ , donde el supraíndice indica la suma de los protones (ocho) y neutrones presentes. En el caso del nitrógeno, existen los isótopos estables  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$ . El elemento hidrógeno, presenta los isótopos  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  (Deuterio,  $2\text{D}$ ) y  $^3\text{H}$  (Tritio,  $^3\text{T}$ ), este último, al igual que el  $^{14}\text{C}$ , es radioactivo.

Los isótopos pesados son más raros en la naturaleza. En el planeta La Tierra, el 98,894 % es  $^{12}\text{C}$  y el 1,106 % del carbono en la naturaleza es  $^{13}\text{C}$ . El 99,06% es Nitrógeno 14 ( $^{14}\text{N}$ ) y el 0,94% es ( $^{15}\text{N}$ ). La no uniformidad en la relación entre isótopos es un resultado de muchos procesos naturales, entre los que se cuenta la temperatura a la cual ocurre dicho proceso. Los isótopos reaccionan químicamente del mismo modo pero, debido a que los átomos tienen diferentes pesos atómicos y son de distintos tamaños, lo hacen con velocidades disímiles. Los compuestos de carbono de origen biológico, están enriquecidos relativamente en el isótopo más liviano ( $^{12}\text{C}$ ), mientras que el isótopo pesado ( $^{13}\text{C}$ ) es retenido en las formas principales del carbono inorgánico, tales como los carbonatos, los bicarbonatos y el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ .

Un ejemplo donde se puede cuantificar este fraccionamiento para el carbono, lo constituye el proceso fotosintético, ya que el  $\text{CO}_2$  al atravesar los estomas para salir a la atmósfera se fracciona; otro ejemplo de fraccionamiento, en el caso del oxígeno, lo constituye la evaporación del agua, donde la repartición se da al evaporarse las moléculas más livianas y permanecer los isótopos más pesados en la fase líquida. El conocimiento del fraccionamiento isotópico del oxígeno (o relación entre el isótopo de oxígeno de masa atómica 18 respecto del de masa atómica 16) en ciertos minerales o elementos fósiles, brinda información acerca de la temperatura a la cual se formó dicho material. Debido a esta propiedad, las relaciones isotópicas del oxígeno se utilizan como termómetro para establecer paleotemperaturas. En el caso del termómetro isotópico mencionado, un incremento de la temperatura conduce a una disminución de la relación  $[\text{^{18}O}]/[\text{^{16}O}]$ , expresada según muestra la figura 5. La

precisión alcanzada por los espectrómetros de masa actuales permite medir variaciones en el fraccionamiento isotópico causadas por diferencias de temperatura inferiores a 1°C.

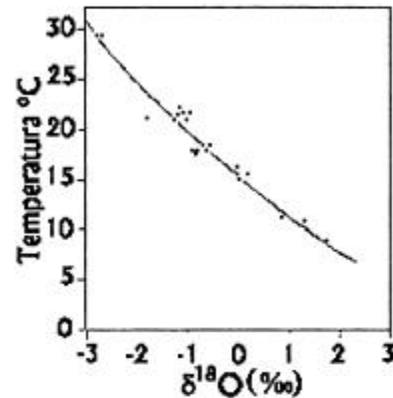


Figura 5: Relación isotópica de oxígeno respecto a la temperatura, demostrando el uso de  $\delta^{18}\text{O}$  como un paleotermómetro.

Generalmente, las variaciones en las concentraciones son muy pequeñas, y se requiere de espectrómetros de masa muy sensibles para determinarlas. Las muestras geológicas carbonáceas son convertidas a CO<sub>2</sub> para su determinación. Las diferencias en la composición isotópica se especifican en términos de la variación (en partes por mil, ‰) de la relación entre los isótopos estables en cuestión, respecto de la variación en una muestra patrón, la cual es una belemnita (caliza) de la Formación Peedee del Cretáceo (PDB):

$$\delta^{13}\text{C}_{PDB} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{muestra}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{patrón PDB}}} - 1 \right) \times 1000$$

Un interesante ejemplo del uso del fraccionamiento isotópico es el estudio del comportamiento de los isótopos del carbono durante la fotosíntesis, como medio para evaluar la dieta de los pueblos prehistóricos. Melvin Calvin recibió el Premio Nóbel de Química de 1961 por sus estudios de los caminos químicos seguidos por el carbono durante la fotosíntesis. Investigaciones posteriores indicaron que diferentes vegetales siguen distintos caminos, lo que a su vez influye en la relación  $[^{13}\text{C}]/[^{12}\text{C}]$ . Los isótopos del carbono se fraccionan fuertemente en el proceso de fotosíntesis, cuando las plantas metabolizan el dióxido de carbono.

Valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  para distintas formas de aparición del elemento carbono en el ámbito geoquímico, son presentados en la tabla 5.

El estudio geoquímico del gas metano, como constituyente mayoritario del gas natural, requiere del conocimiento preciso del origen de este hidrocarburo. El metano se puede formar de la descomposición de materia orgánica en ambientes superficiales, por intermedio de bacterias metanogénicas. Este metano recibe el nombre de **gas biogénico**, para diferenciarlo del metano producido por los procesos de formación del petróleo a mayores temperaturas, el cual se denomina **metano termogénico**. Valores distintos de relaciones isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e hidrógeno ( $\delta\text{D}$ ) son reportados (tabla 6):



Tabla 5: Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para sustancias naturales.

Geósfera	Material	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Superficie	Dióxido de carbono atmosférico	-7
	Carbonatos marinos	0
	Bicarbonatos en aguas marinas	-1
	Biomasa viviente	-26
Corteza	Carbonatos sedimentarios (calizas)	$0,5 \pm 2,5$
	Carbono orgánico sedimentario (kerógeno, petróleo, carbón)	$-26 \pm 7$
Manto	Carbono primordial	-5

Tabla 6: Intervalo de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta\text{D}$  para distintos tipos de gases de petróleo.

Tipo de Gas	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta\text{D}$
Gas bacterial seco	-110 a -60	-250 a -150
Gas termogénico húmedo	-60 a -30	-300 a -120
Gas termogénico seco	-40 a -15	-150 a -70

La figura 6 incluye dos representaciones útiles para reconocer gases bacteriales de gases termogénicos, con algunos ejemplos tomados para cuencas norteamericanas. Bernard (1978) representa el valor  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  del metano, respecto a las concentraciones de metano ( $\text{C}_1$ ) sobre etano ( $\text{C}_2$ ) más propano ( $\text{C}_3$ ). Se reporta una buena diferenciación entre gas bacterial y gas termogénico. El diagrama de Schoel (1983, figura 6), en el cual se grafica los valores de isótopos estables de carbono versus los del hidrógeno, discrimina inclusive entre gas termogénico con crudo, gas termogénico con condensado (antes denominado gas húmedo) y gas termogénico seco (100% metano).

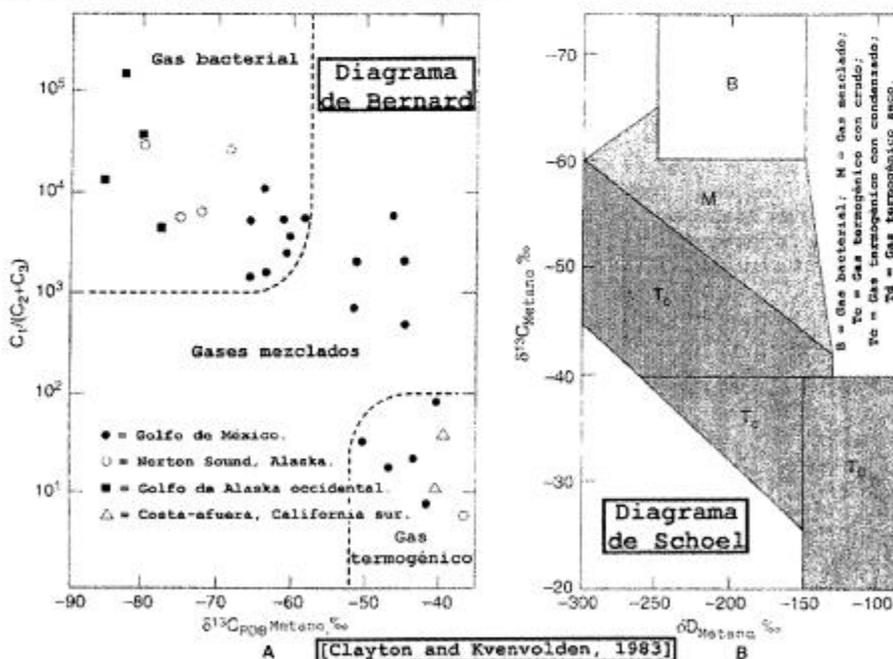


Figura 6: Diagrama de Bernard y Diagrama de Schoel, para gases naturales. Tomado de Clayton y Kvenvolden, 1983.

## Hidratos de Metano

Los hidratos de metano constituyen una potencial fuente de energía, que cobra cada vez mayor importancia dado el progresivo agotamiento de los recursos energéticos del planeta. Los hidratos de carbono son compuestos de inclusión cristalinos (clatratos) de agua y metano, similares al hielo, en donde las moléculas de agua forman una estructura tridimensional (anfiteón) que aloja en su interior la molécula de gas metano (huésped); generalmente, 5,75 moléculas de H<sub>2</sub>O rodean una molécula de CH<sub>4</sub> (Sloan, 1998).

Su formación tiene lugar a bajas temperaturas (< 0°C) y presiones moderadas o altas. Estas moléculas permanecen estables a temperaturas por encima de 0°C (P = 70 atm, T = 10°C; P = 250 atm, T = 20°C; P = 462 atm, T = 25°C). Debido a que la temperatura del agua en los fondos oceánicos está en el orden de 2-4°C, y que el gradiente geotérmico promedio debajo del fondo oceánico es de 30°C/km, es fácil calcular que, debajo de una columna de agua de 2 km, los hidratos de metano pueden existir dentro de una región de 500 de espesor. En tal sentido, los yacimientos de hidratos de metano se encuentran en las plataformas continentales de los mares y océanos, y el fondo de las zonas árticas, a profundidades entre 280 y 4.000 m (Sloan, 1998).

El interés de los hidratos de metano como recurso energético es evidente, dado que el volumen potencial disponible de hidratos de metano es enorme. Se estima que existen unas reservas aproximadas de metano en forma de hidratos de 13.000 Tm<sup>3</sup> (T (tera) = 10<sup>12</sup>) mientras que la capacidad existente en los yacimientos de metano convencionales se estima en 180 Tm<sup>3</sup> (A. Saniere, Panorama 2006, www.ifp.fr.). Asimismo, el volumen total de hidratos de metano indicado representa aproximadamente el doble del resto de combustibles fósiles en todo el mundo. Su distribución geográfica es igualmente interesante puesto que es un recurso menos concentrado que los yacimientos de petróleo y gas natural actuales. Los yacimientos registrados hasta la fecha se encuentran en el Ártico y en las plataformas marinas de la práctica totalidad de los continentes, con lo que un mayor número de países podrían tener acceso directo a este recurso energético (<http://www.warus.wr.usgs.gov/globalhydrate>).

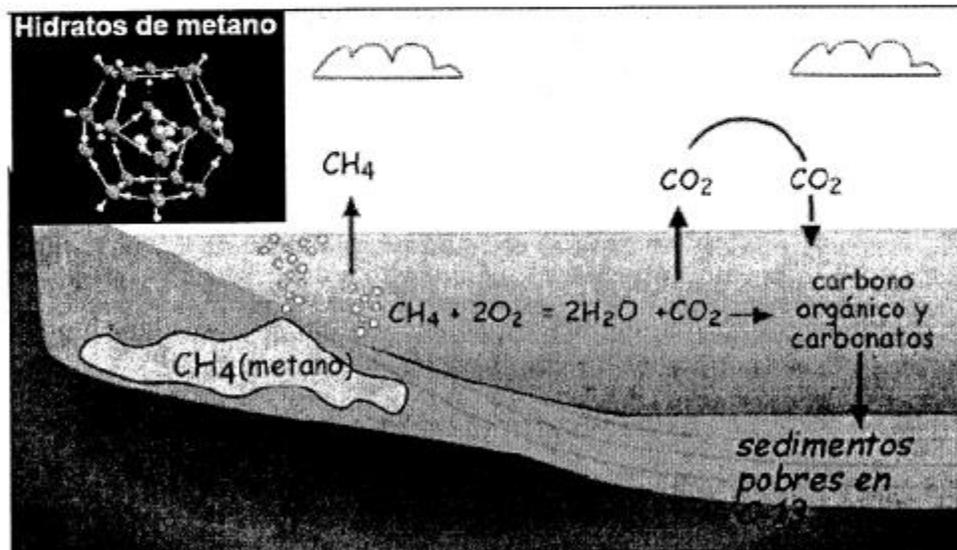


Figura 7: Estructura de un hidrato de metano y diagrama esquemático de su ubicación en la geósfera. Tomado de: [fisica.facyt.uc.edu.ve/relampago/5.%20Microfisica/Asovac%202004.pdf](http://fisica.facyt.uc.edu.ve/relampago/5.%20Microfisica/Asovac%202004.pdf)



## Gas Metano Asociado a Mantos de Carbón

El carbón mineral ha sido definido como una roca fácilmente combustible que contiene más del 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonáceo. Representa la principal fuente energética en el mundo, con reservas probadas para durar 155 años al nivel de producción actual de 5 mil millones de toneladas anuales. El proceso de formación del carbón mineral es complejo; comprende una serie de cambios químicos y físicos que producen una transformación de la materia orgánica originaria. Este proceso es conocido como maduración del carbón mineral. Uno de sus aspectos primordiales es que durante el mismo, se generan cantidades substanciales de gas, principalmente metano, el cual, debido a las características microporosas del carbón, es usualmente retenido en su interior, constituyendo de esta manera, uno de los pocos casos en los que la roca madre actúa también como roca yacimiento de hidrocarburos. Este gas, mejor conocido como coalbed methane (CBM), o metano asociado a capas de carbón (MCC), ha visto incrementada su importancia en los últimos tiempos debido a que constituye una de las principales fuentes no convencionales de gas natural.

Debido a esto, se considera al carbón mineral como un depósito de gas no convencional. Este gas natural está compuesto fundamentalmente por compuestos orgánicos energéticos (gases combustibles) entre los cuales predomina el metano (80- 95%; poder calorífico entre 8.000 y 9.000 Kcal/m<sup>3</sup>) y es el constituyente principal del gas natural), aunque también se pueden encontrar en cantidades menores, dióxido y monóxido de carbono, nitrógeno e hidrocarburos gaseosos C<sub>2+</sub> como etano, propano y butano.

El metano es almacenado en la matriz del carbón en cuatro formas:

- Como gas adsorbido por la matriz carbonífera gracias a la atracción física por la estructura molecular (fisisorción), y puede ubicarse adherido a las moléculas de carbón, en las paredes de los microporos y en la cara de las microfracturas.
- Como gas absorbido dentro de la estructura molecular del carbón.
- Como gas libre dentro de los microporos, diaclasas y fracturas.
- Como gas disuelto en el agua asociada a los mantos de carbón.

El Gas Metano de Mantos de Carbón (MCC) es la fuente de energía emergente de mayor crecimiento en el mundo. La producción de MCC en los Estados Unidos ha crecido cerca del 40% interanual desde el año 1990, ubicando su nivel actual de producción en 1,3 Tcf/año (1 Tcf = 1 BPC), asociada a unos 8.000 pozos productores. Esto es equivalente al 10% de la oferta anual de este país. Las reservas reportadas están en el orden de los 440 Tcf, las cuales son suficientes para soportar el consumo norteamericano por un periodo superior a 20 años. La importancia del MMC se ha venido incrementando en el tiempo, a tal punto que las expectativas de producción en EE.UU. para los años 2.010 y 2.030, predicen que esta fuente aportará valores de 22 y 59%, respectivamente, del total del gas natural requerido. Otros países como Australia, Polonia, China, Indonesia y Reino Unido, están surgiendo como áreas emergentes en la utilización de esta fuente de energía.

## El Gas Natural en Venezuela

En Venezuela, se cuenta con reservas probadas de gas natural de 151,5 billones de pies cúbicos (MMMMPC = BPC), de las cuales 136,3 están asociadas al petróleo. Un 23,6% de los recursos gasíferos totales están ubicados en el Occidente del país (Petróleo y Otros Datos Estadísticos, PODE, año 2005).

De acuerdo a esta misma fuente, la producción total de gas en Venezuela para el año 2005 fue de 70.374 millones de metros cúbicos (2,48 BPC, billones de pies cúbicos). De ese gas asociado, se usó en la industria petrolera el 74,6% (en inyección, transformándolo en productos, como combustible y el arrojado a la atmósfera o quemado-7,9%-) y el 25,4% restante (0,63 BPC) es el que fue al mercado interno (PODE 2005).

El gas natural en Venezuela se encuentra distribuido en todas sus cuencas petrolíferas; sin embargo, los principales yacimientos de condensado y gas natural han sido ubicados en los campos de Patao, Mejillones, Dragón y Río Caribe (Cuenca Oriental de Venezuela), en costa afuera (norte del Estado Sucre) y en el campo Yucal-Placer (norte del Estado Guárico). Un 70% se ubica geográficamente en tierra firme en el Oriente del país y un 30% en el Occidente (figura 8, tabla 7). Las reservas totales de gas del país ascienden a 5,4 billones de metros cúbicos (55% son reservas probadas). Importantes concesiones de gas natural en la plataforma del delta del Orinoco, han sido entregadas para su exploración y cuantificación de reservas.

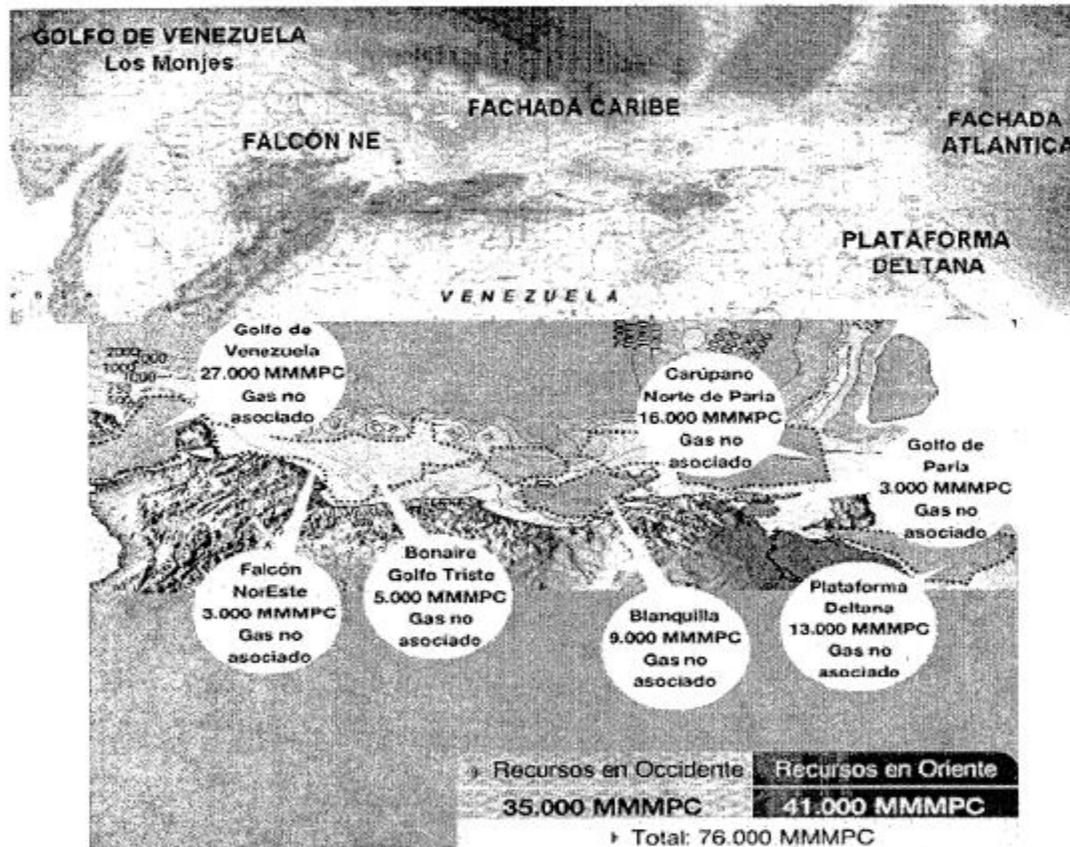


Figura 8: Ubicación y cantidad de los recursos de gas natural en Venezuela. Fuente: Página web PDVSA.



Tabla 7: Composición del gas natural en diferentes áreas de Venezuela (% en volumen).

<b>COMPONENTE</b>	<b>OCCIDENTE (Asociado)</b>	<b>GUARICO (Libre)</b>	<b>ORIENTE (Libre)</b>	<b>ORIENTE (Asociado)</b>	<b>COSTA AFUERA (Libre)</b>
CH <sub>4</sub> Metano	73,1	83,5	76,9	75,1	90,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Etano	11,0	0,6	5,8	8,0	5,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Propano	6,0	0,1	2,5	4,6	2,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> i-Butano	1,1	-	0,5	0,9	0,4
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> n-Butano	1,9	0,1	0,6	1,1	0,7
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> i-Pentano	0,6	-	0,3	0,3	0,3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> n-Pentano	0,5	-	0,2	0,3	0,2
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Hexano	0,5	-	0,2	0,2	0,2
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> Heptanos	0,4	-	0,4	0,2	0,2
CO <sub>2</sub> Dióxido de Carbono	4,4	15,6	12,5	9,2	0,2
N <sub>2</sub> Nitrógeno	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1
<b>GRAVEDAD ESPECÍFICA</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>		
<b>PODER CALORICO Kcal/m<sup>3</sup></b>	<b>1.273</b>	<b>857</b>	<b>1.033</b>	<b>1.126</b>	<b>1.136</b>
<b>BTU/lb</b>	<b>11.328</b>	<b>7.623</b>	<b>9.192</b>	<b>10.020</b>	<b>10.109</b>



## TEMA 2.- TRANSFORMACIONES DE LA MATERIA ORGÁNICA EN CUENCAS SEDIMENTARIAS

Se ha demostrado que el petróleo se origina a partir de la descomposición por microorganismos de restos de organismos vivientes que han sido depositados en ambientes geológicos de baja energía, junto con sedimentos de grano fino. Las transformaciones diagenéticas de este material sedimentario, conducen a la formación de un tipo especial de roca sedimentaria, denominada roca madre de petróleo.

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

Las transformaciones fisicoquímicas de la materia orgánica durante la historia geológica de las cuencas sedimentarias, no pueden ser consideradas como un proceso aislado, ya que están controladas por los mismos factores principales que también son determinantes en cuanto a la variación en la composición de la fase sólida inorgánica (las rocas) y del agua intersticial de los estratos (aguas de formación). Estos factores principales son, la actividad biológica en la etapa temprana, y la temperatura y la presión en estadios posteriores. Las etapas de evolución consideradas son: diagénesis, catagénesis, metagénesis y metamorfismo (figura 9; Tissot y Welte, 1984).

La acumulación de materia orgánica en sedimentos, está restringida de modo particularmente exclusivo a medios acuáticos. Esta materia orgánica es suministrada a la cuenca en forma de partículas (vivas o muertas) o en solución. Tal material puede ser autóctono al ambiente de depositación (proviene de la columna de agua suprayacente o directamente del sedimento donde se acumula), o alóctono (se origina en otro medio).

La distribución de la biomasa en los organismos terrestres (continentes y océanos), es presentada en la tabla 8:

Tabla 8: Distribución de la biomasa en el planeta Tierra (Tomada de Kamshilov, 1976, p.81)

SOBRE BASE SECA:	Plantas Verdes (Continentes)	Animales y microorganismos	TOTAL (Continentes.)	Plantas Verdes (Océanos)	Animales y microorganismos	TOTAL (Océanos)	SUMA TOTAL
10 <sup>12</sup> Tons.	2,4	0,02	2,42	0,0002	0,003	0,0032	2,4232
%	99,2	0,8	100	6,3	93,7	100	

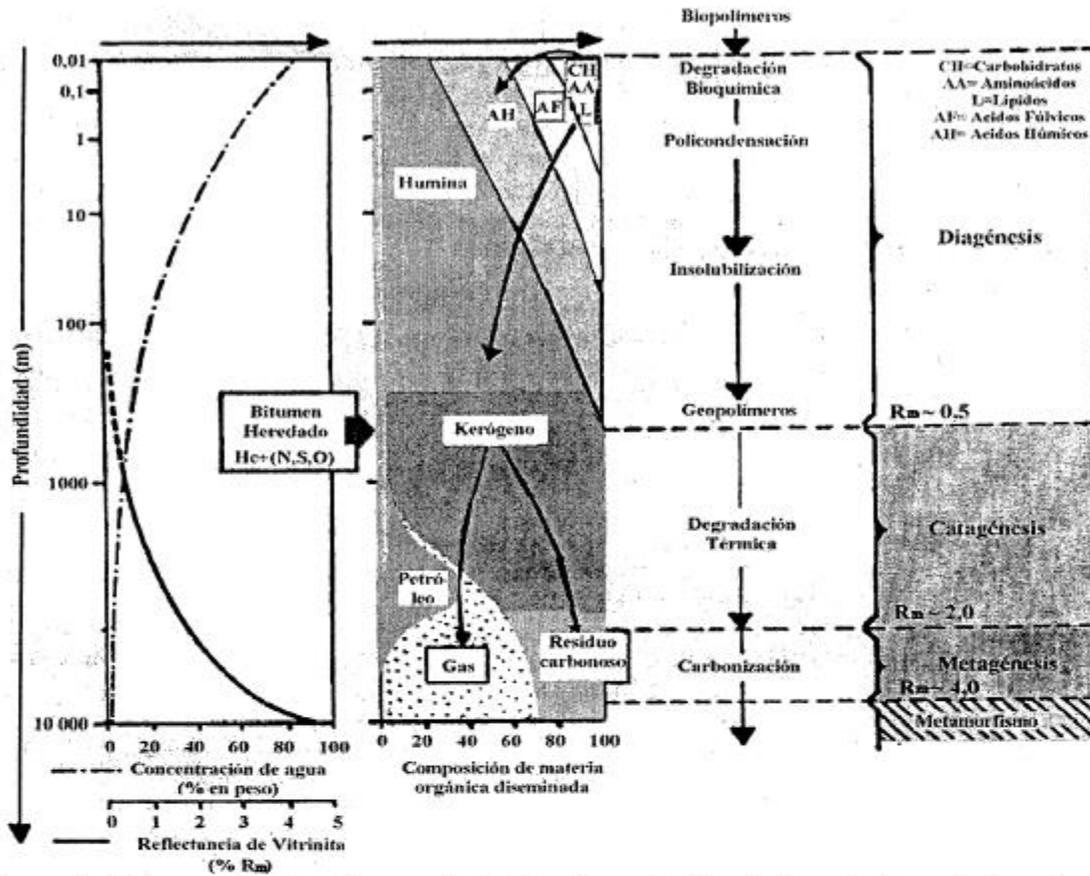


Figura 9: Esquema de las etapas principales de evolución de la materia orgánica, desde organismos vivos hasta comienzos del metamorfismo. Incluye una gráfica de la profundidad respecto a la concentración de agua en el material sedimentario, y respecto a la reflectancia media de la vitrinita  $R_m$  (Tissot y Welte, 1984).

Esta tabla permite reconocer que las plantas superiores vasculares (con lignina) predominan sobre los continentes, mientras que los animales y microorganismos controlan la biomasa de los océanos. Las primeras son la materia prima para los carbones minerales, mientras que los segundos son constituyentes importantes del material orgánico de donde se origina el petróleo.

Los biopolímeros vivos que conforman a las plantas y a los animales, pueden dividirse en cinco grupos: Proteínas, lípidos, carbohidratos, pigmentos y ligninas. Las abundancias típicas de estos grupos en plantas y animales, se presentan en la tabla 9.

La fuente de la materia orgánica a los sedimentos (el tipo de materia orgánica), es una combinación de restos de organismos biológicos de origen marino o continental. Un 95% de la vida en los océanos, está constituida por zoo- y fitoplancton. Los principales productores de materia orgánica entre los componentes del fitoplancton, son las diatomeas unicelulares con un esqueleto silíceo, presentes principalmente en zonas costeras templadas y frías; las peridíneas con pared celular de celulosa y las cocolitoforas con esqueleto calcáreo, ambas típicas de aguas tropicales. Los principales consumidores de estas son pequeños zooplancton herbívoros, como los copépodos, y los peces, que constituyen el tercer eslabón en la cadena



alimenticia marina. La contribución de materia orgánica continental o terrestre a los sedimentos, consiste de esporas transportadas por el viento, polen, resinas, ceras, cutículas, otros restos orgánicos, y material leñoso derivado de plantas superiores (troncos, hojas, etc.) transportado a las cuencas por ríos o por descargas submarinas. Este material sedimentado, puede ser retrabajado por bacterias, hongos u organismos bentónicos marinos, cuyos residuos metabólicos y restos mortales constituyen un aporte adicional a la materia orgánica en sedimentos (Hunt, 1996).

Tabla 9: Concentraciones promedio de biopolímeros en plantas y animales (Hunt, 1996).

SUSTANCIA	PORCENTAJE (en peso) DE CADA GRUPO (base seca libre de cenizas)			
	Proteínas	Carbohidratos	Lípidos	Lignina
Plantas:				
Madera de Abeto	1	66	4	29
Hoja de Roble	6	52	5	37
Agujas de Pino	8	47	28	17
Fitoplancton	23	66	11	0
Diatomeas	29	63	8	0
Licopodios	8	42	50	0
Animales:				
Zooplancton	60	22	18	0
Copépodos	65	25	10	0
Ostras	55	25	12	0
Invertebrados Superiores	70	20	10	0

La energía del medio es un parámetro muy importante. Regímenes altos en energía, como por ejemplo la orilla de una playa sometida a la acción de las olas, conducen más bien a un evento de erosión, en lugar de depositación, o a la acumulación de sedimentos de tamaño de grano grueso. Estos no permiten la retención de partículas orgánicas de baja densidad, y a su vez favorecen una amplia difusión de oxígeno, promoviendo la oxidación (y consumo casi total) del material orgánico acumulado. Por otra parte, si el nivel de energía es muy bajo, prácticamente no hay aportes de sedimentos (y materia orgánica) al medio. La situación ideal, comprende un balance entre un régimen de baja energía que permita la depositación simultánea de partículas de sedimento de 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 (figura 10; Tissot y Welte, 1984).

La cantidad de materia orgánica preservada en sedimentos presenta grandes variaciones, dependiendo de la actividad biológica y el ambiente de depositación. Cuando las plantas y animales mueren, sus tejidos son atacados por microorganismos que utilizan enzimas capaces de descomponer y oxidar las proteínas, carbohidratos y otros compuestos biológicos, en moléculas simples que ellos pueden asimilar en forma de material celular, transformando parte de estos biopolímeros en gases. Bajo condiciones aeróbicas, los principales productos de tales reacciones son agua, dióxido de carbono, e iones sulfato, amonio y fosfato. La biomasa bacteriana muerta eventualmente se incorpora también a los sedimentos. Cuando el oxígeno disponible es agotado, se establecen condiciones reductoras bajo las cuales, los primeros organismos anaeróbicos que se establecen se alimentan a través del proceso de fermentación. En este caso las bacterias, en lugar de utilizar oxígeno molecular disuelto (respiración), usan formas oxidadas de materia orgánica, particularmente carbohidratos, para obtener oxígeno. El principal producto que se forma de este proceso es metano. Otros tipos de bacterias, extraen y utilizan el oxígeno de los iones nitrato y nitrito, con producción de amoníaco, o el oxígeno en óxidos de hierro, a través de la reducción de Fe (III) insoluble a Fe (II) soluble en medios reductores. En aguas marinas,

comparativamente mucho más ricas en iones sulfato que las aguas dulces del continente, se establece una población de bacterias sulfatoreductoras que utilizan el oxígeno presente en este ión, y cuyo producto principal de metabolismo es el ión sulfuro. Este último puede reaccionar con iones hidrógeno para producir ácido sulfhídrico, con Fe (II) en solución para formar precipitaciones del mineral pirita ( $\text{FeS}_2$ ), o con materia orgánica para incorporarse a la misma en forma de azufre orgánico (grupos tioles, mercaptanos, sulfuros, etc.).

### Preservación de la materia orgánica en sedimentos arcillosos o lodos carbonáticos



### Dstrucción de la materia orgánica en sedimentos gruesos depositados bajo condiciones aeróbicas

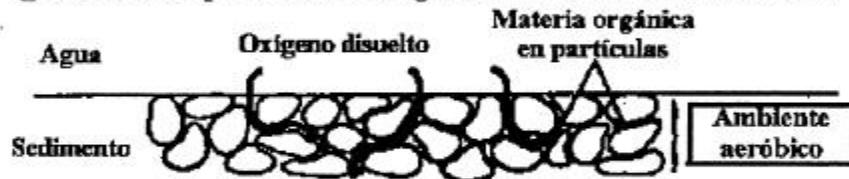


Figura 10: Destino de la materia orgánica en ambientes sedimentarios de alta o baja energía. Modificada de Tissot y Welte, 1984.

En resumen, las transformaciones químicas y microbiológicas que sufre la materia orgánica a bajas temperaturas y presiones, consisten esencialmente en la degradación de los biopolímeros que conforman los seres vivos a monómeros, quienes sufren posteriormente policondensaciones al azar para generar macromoléculas que van a constituir la materia orgánica en rocas sedimentarias, y que se denominan bajo los términos genéricos de bitumen y kerógeno. Todo este proceso se conoce como **Diagénesis** (figura 9; Tissot y Welte, 1984).

El término kerógeno se utiliza para designar al constituyente orgánico de las rocas sedimentarias que no es soluble ni en solventes alcalinos acuosos, ácidos no oxiácidos ni tampoco en solventes orgánicos comunes. Varios autores utilizan la palabra kerógeno para referirse a la materia orgánica total presente en las rocas sedimentarias. Se entiende que la fracción extraíble con solventes orgánicos se conoce como bitumen y que el término kerógeno no incluye bitumen soluble (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).

La figura 11, resume las teorías más aceptadas (Tegelaar, 1993) acerca de la formación del kerógeno. Este último, es representado por las cuatro casillas consolidadas de la parte inferior de la figura, quedando el cuadro aislado (a la derecha) como parte del bitumen.





Existe un método de reconocimiento y clasificación del kerógeno, atendiendo a sus características ópticas. La observación de concentrados de kerógeno en un microscopio de luz reflejada, con objetivos de inmersión en aceite, permite establecer varios tipos, según su material de origen. Así, se habla de kerógeno herbáceo, amorfo, leñoso, algal, etc. Adicionalmente, se ha determinado que éste se compone de diferentes constituyentes básicos en proporciones variables. Algunos de ellos, se pueden identificar al microscopio como Macerales (constituyentes microscópicos más uniformes del kerógeno, comparables con los minerales de otras rocas), principalmente Liptinita, Vitrinita e Inertinita (ver tabla 10); el resto constituye generalmente una masa amorfa (Durand, 1980).

Tabla 10: Principales macerales presentes en el kerógeno.

GRUPO	MACERAL	CARACTERÍSTICA
Vitrinita	Telinita	Paredes celulares
	Telocolinita	Tejidos
	Colinita	Amorfa (gel o gelificada)
	Detrocolinita	Detritus
	Corpocolinita	Rellenos de células
	Vitrodetrinita	Detritus
Liptinita (Exinita)	Esporinita	Esporas, polen
	Cutininita	Cutículas
	Suberinita	Paredes celulares suberinizadas (corcho)
	Fluorinita	Aceites vegetales
	Resinita	Resinas, ceras, látex
	Alginita	Algas
	Bitumininita	Material amorfo (bacteriano, algal, faunal)
	Clorofilinita	Clorofila, Detritus
	Liptodetrinita	Clorofila, Detritus
Exsudatinita	Exudados secundarios (bitumen)	
Inertinita	Fusinita	Paredes celulares (calcínadas, oxidadas)
	Semifusinita	Paredes celulares (parcialmente calcínadas)
	Esclerotinita	Paredes celulares de hongos
	Macrinita	Geles amorfos (oxidados, metabólicos)
	Inertodetrinita	Detritus
	Micrinita	Restos de generación de petróleo

Una propiedad de mucho interés en la geoquímica del petróleo, es el grado de reflectancia de los macerales del grupo de la vitrinita, valor que se incrementa de modo lineal con el aumento en la madurez térmica del kerógeno. Los macerales aislados, previamente inmovilizados con una resina en una pastilla, la cual es pulida, son sumergidos en un aceite mineral para prevenir destellos y luego iluminados con luz monocromática (546 nm, en la región verde del espectro visible). Los valores de reflectancia, generalmente sobre la telocolinita o colinita alfa, medidos contra un estándar, son luego expresados como porcentajes, a través del término  $R_o$  (Durand, 1980). El subíndice "o" significa aceite, es decir reflectancia bajo aceite. La literatura actual utiliza la nomenclatura "Rm", que significa reflectancia media, indicando que el resultado que se reporta es el valor medio de por lo menos cien lecturas (figura 13; Dow y O'Connors, 1982).

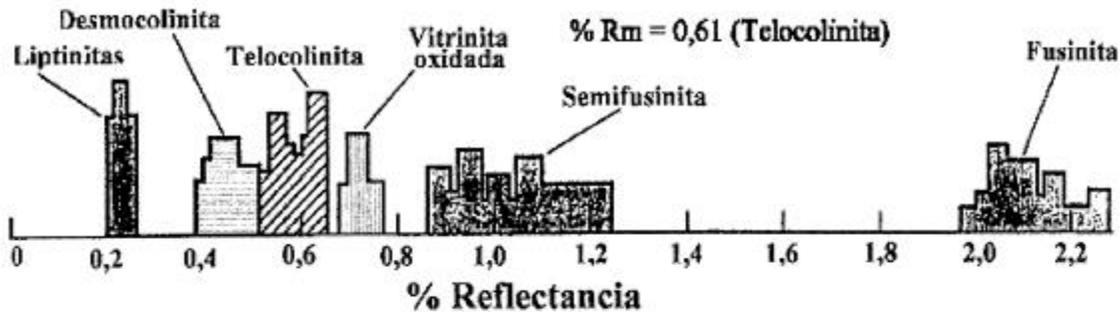


Figura 13: Valor de reflectancia para distintos tipos de macerales. Nótese que el valor reportado como reflectancia de la vitrinita ( $R_m$ ) es la media del histograma de frecuencias de la Telocolinita, o Vitrinita alfa. Tomado de Hunt (1996).

El concepto de madurez térmica del kerógeno, o más bien de la roca madre que lo contiene, está relacionado con su evolución molecular con el incremento progresivo en profundidad de la secuencia sedimentaria que lo contiene, gracias a la depositación continua de nuevos sedimentos en la cuenca. A medida que este material biotransformado que se conoce como kerógeno es soterrado a mayor profundidad, la porosidad y la permeabilidad disminuyen, y la temperatura aumenta. Esto ocasiona el cese de la actividad bacteriana. El incremento progresivo de la temperatura y la presión, promueven reacciones de craqueo térmico del kerógeno, englobadas como **Catagénesis** (figura 9; Tissot y Welte, 1984).

En el caso de las rocas madres de petróleo, el kerógeno se descompone en moléculas más pequeñas y de mayor movilidad que pueden migrar fuera de la roca fuente de grano fino hacia conductos más porosos y permeables que generalmente terminan en una trampa, donde ocurre la acumulación del crudo o gas natural (Tissot y Welte, 1984).

El concepto de la "ventana del petróleo", introducido por Pusey (1973a, b), devino de observaciones de campo que permitieron reconocer que el craqueo térmico del kerógeno y la generación de hidrocarburos, comienzan a una temperatura alrededor de 65°C, y que la destrucción de hidrocarburos líquidos en la roca madre, se hace dominante a valores superiores a 150°C. Este intervalo de temperaturas, es lo que se conoce como la ventana del petróleo.

Al comienzo de la ventana del petróleo, el kerógeno produce un bitumen viscoso, rico en resinas y asfaltenos (Lewan, 1991; Hill y Lewan, 2007). La evolución térmica progresiva de la roca madre, ocasiona la descomposición de este bitumen en petróleo líquido (Ishiwatari et al, 1976; Lewan, 1991; Hill y Lewan, 2007), y posteriormente, en etapas más avanzadas con temperaturas más elevadas, se genera gas húmedo (condensado y mezcla de gas metano con otros alcanos livianos) y finalmente gas seco (solamente metano). En todos los casos, tanto el proceso de formación del petróleo líquido, como el del condensado, están acompañados por la aparición de concentraciones importantes de metano. La catagénesis de los depósitos masivos orgánicos conocidos como carbón mineral, procede a través de varios rangos de madurez térmica creciente (lignito, subbituminoso, bituminoso alto, medio, hasta bajo en volátiles) y casi siempre este proceso trae como consecuencia la producción de algunos hidrocarburos líquidos y mayoritariamente metano (Tissot y Welte, 1984).

En resumen, la catagénesis es el periodo de la evolución térmica de la materia orgánica, en la cual se genera el petróleo. La gráfica de la variación de la cantidad de crudo y gas generado, con el incremento en la profundidad, se conoce como la "ventana del petróleo"

(Tissot y Welte, 1984; figura 9). Esta variable se expresa en términos de la relación bitumen/COT, o hidrocarburos/COT (hc./COT). Si se cuenta con un número suficiente de muestras provenientes de la unidad generadora de petróleo, a diferentes profundidades, la tendencia general de variación de estas relaciones con el incremento de la evolución térmica del kerógeno, puede verse en una gráfica de alguno de estos cocientes respecto a la profundidad de la roca (figura 14).

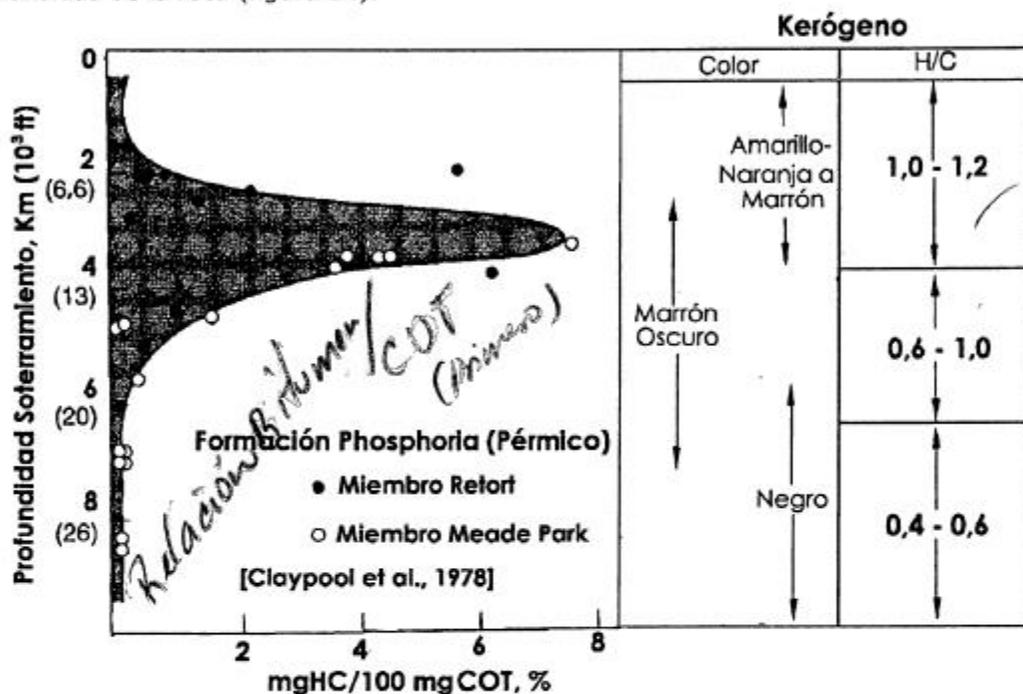


Figura 14: Relación porcentual bitumen/COT (mg de hidrocarburos/100 mg COT) respecto a la profundidad de soterramiento de la roca madre, y su relación con otros parámetros de madurez térmica del kerógeno (color y relación atómica H/C).

Existen muchas limitaciones en la determinación del nivel de madurez térmica de la roca fuente por este método. En primer término, no es fácil contar con una serie de muestras de la misma unidad estratigráfica generadora, a diferentes profundidades en la cuenca, y aunque así fuese posible, es muy probable que se presenten cambios laterales en el tipo de kerógeno o en el gradiente geotérmico, a lo largo de la cuenca. Tales cambios, así como migraciones de bitumen a cortas distancias o acumulaciones locales en zonas de mayor porosidad relativa, afectan la concentración de bitumen en las rocas donde opera alguno de estos procesos, y dificultan el trazado de una curva uniforme de generación de hidrocarburos para una roca fuente en particular (Tissot y Welte, 1984).

Se ha mencionado que no todos los tipos de kerógeno pueden generar petróleo. De hecho el carbón mineral es una forma de kerógeno. Sin embargo, el principal sistema de clasificación del kerógeno se fundamenta sobre los resultados de su análisis químico, y particularmente de su análisis elemental.

Las concentraciones de los principales elementos constituyentes (carbono, hidrógeno y oxígeno), pueden ser graficadas en un diagrama que representa la relación atómica H/C versus la relación atómica O/C (figura 15). Este tipo de gráfico fue presentado por van

Krevelen (1961) para caracterizar carbones y su rango evolutivo (carbonificación, o maduración térmica), y por eso la literatura lo conoce como el Diagrama de van Krevelen.

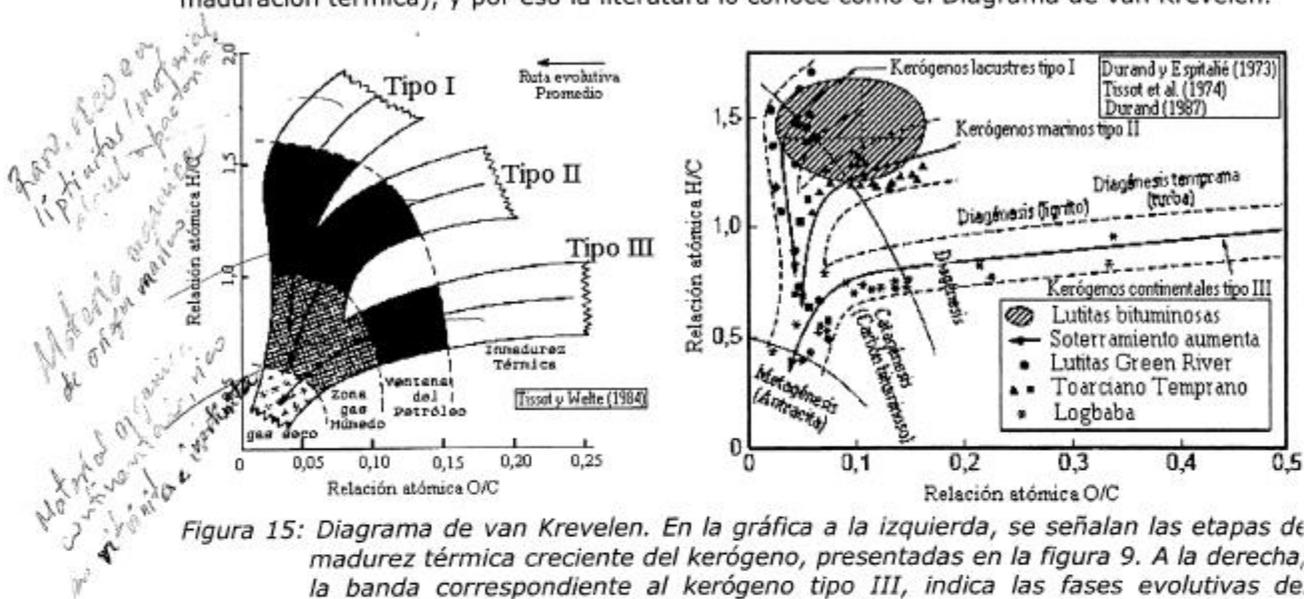


Figura 15: Diagrama de van Krevelen. En la gráfica a la izquierda, se señalan las etapas de madurez térmica creciente del kerógeno, presentadas en la figura 9. A la derecha, la banda correspondiente al kerógeno tipo III, indica las fases evolutivas del carbón mineral. Fuentes: En las figuras.

Se ha demostrado que, al graficar en este diagrama los resultados del análisis elemental de muestras de kerógeno recolectado a varias profundidades en la misma unidad litológica, se obtiene una curva, generalmente llamada la Ruta Evolutiva de ese kerógeno en particular. De modo que este gráfico no solo permite una clasificación de la muestra, sino además el reconocimiento de su nivel evolutivo (diagénesis, catagénesis o metagénesis). Por otra parte, también se estableció que los datos extraídos de muestras en ambientes depositacionales estrechamente relacionados, resultan tener aproximadamente la misma trayectoria. El cumplimiento de este ejercicio con muchas muestras de distintos tipos de rocas formadas de diversos ambientes sedimentarios, originó tres tipos de curvas (en realidad bandas), que corresponden a tres tipos básicos de kerógeno, aunque recientemente se ha reconocido una cuarta clase no generadora de petróleo (kerógeno inertínico). Los tipos extremos de materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias corresponden, por un lado, al kerógeno tipo I, el cual es rico en estructuras alifáticas y consecuentemente en hidrógeno, como ocurre en la materia orgánica de algunos tipos de algas, y por otro lado, al kerógeno tipo III, el cual es rico en núcleos poliaromáticos y grupos funcionales con oxígeno, tal y como corresponde a la materia orgánica formada de plantas superiores de origen terrestre. Cada una de estas curvas comienza con diferentes relaciones atómicas H/C y O/C, de acuerdo con el material orgánico original y las condiciones de depositación. Las curvas se acercan para muestras muy profundas (etapa de metagénesis), donde la composición elemental del kerógeno se acerca a un 100% de carbono (Tissot y Welte, 1984; Killips y Killips, 1993; Hunt, 1996).

Una de las herramientas analíticas más poderosas con la cuales cuenta el geoquímico de petróleo para la caracterización y evaluación de rocas madres de petróleo (Espitalié et al., 1977; Behar et al., 2001), es conocida como pirólisis Rock-Eval (figura 16). En este ensayo, basado en los principios de la cromatografía de gases, la muestra previamente pulverizada es calentada progresivamente hasta una temperatura de 550°C bajo una atmósfera inerte (nitrógeno, helio), utilizando un programa especial de temperatura.

Durante el calentamiento progresivo, los hidrocarburos presentes en la roca en estado libre u ocluido (bitumen), son volatilizados en primer término a una temperatura moderada. La cantidad total de éstos hidrocarburos (señal o pico S1 en la representación gráfica de los resultados, figura 16) se mide mediante un Detector FID (Ionización a la Llama). Con el incremento en la temperatura de calentamiento, la pirólisis del kerógeno resulta en la generación de crudo líquido (pico S2, se detecta también con el FID), y moléculas conteniendo oxígeno, como dióxido de carbono y agua (pico S3). Esto último se reporta conjuntamente como una sola señal, la cual se mide con un detector de conductividad térmica. Un programa de temperatura adecuado permite una buena separación de los picos S1 y S2 en el FID. Sin embargo, la medida de S3 está limitada a una ventana de temperatura conveniente, con el fin de incluir la etapa principal de la generación del CO<sub>2</sub> del kerógeno y así evitar otras fuentes de CO<sub>2</sub> (como la descomposición de carbonatos minerales, especialmente de siderita).

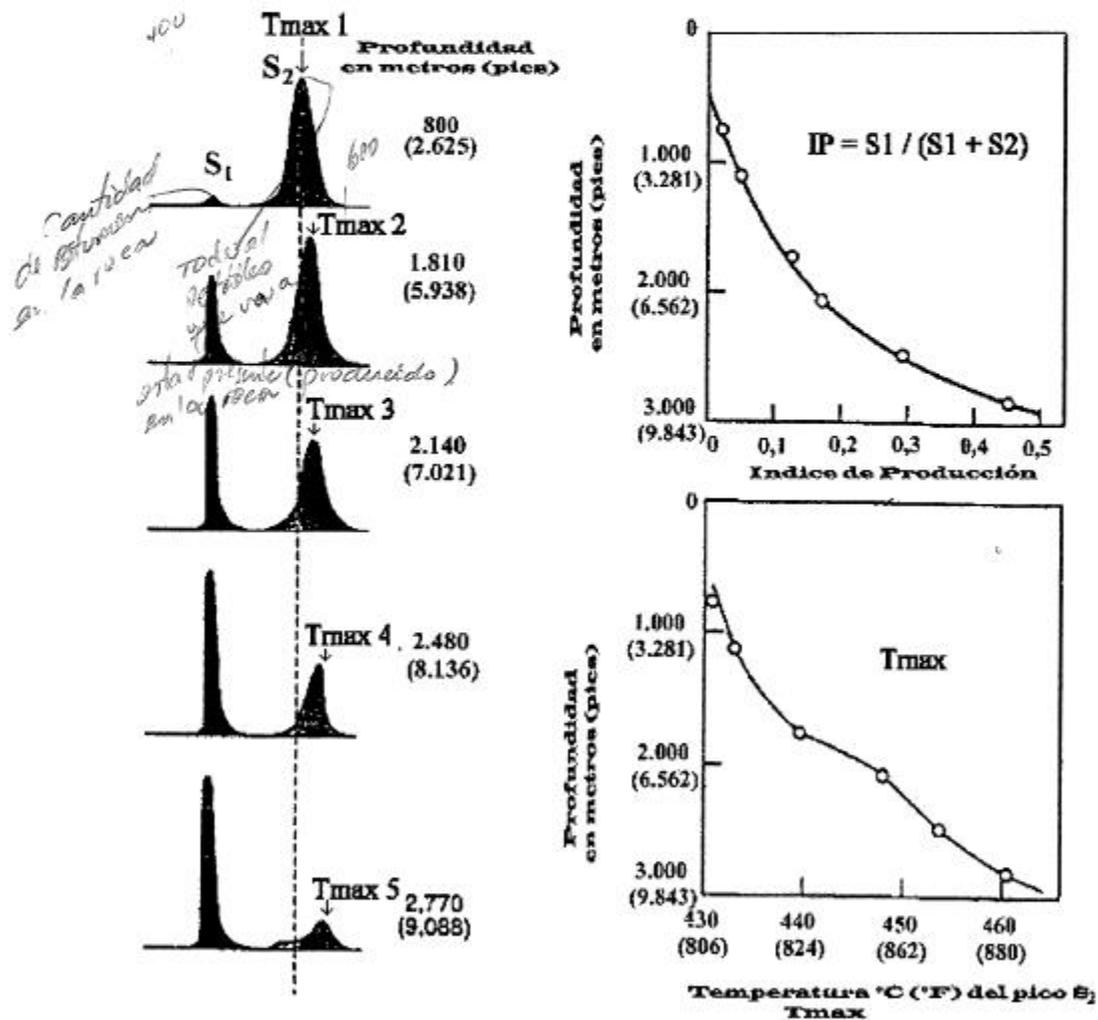


Figura 16: Variación de las señales S1 y S2, así como de la temperatura en el máximo del pico S2 (Tmax) y el Índice de Producción, con la profundidad de la muestra, para rocas recolectadas de una unidad geológica con características de roca madre de petróleo (Tissot y Welte, 1984).



Un cuarto parámetro es la temperatura  $T_{max}$  correspondiente a la temperatura de generación máxima de hidrocarburos durante la pirólisis (temperatura en el máximo del pico  $S_2$ ). Es usada mayormente para la evaluación del nivel de maduración térmica del kerógeno en la roca (figura 16). Presenta la ventaja de no ser afectada por efectos de migración del petróleo, pero es una medida que depende de la velocidad de calentamiento utilizada en el ensayo cromatográfico, por lo cual debe ser calibrada de acuerdo con los procedimientos individuales de cada laboratorio. La tabla 11 incluye los valores de  $T_{max}$  reportados para el comienzo, máximo y final de la ventana del petróleo, así como los correspondientes datos para el Índice de Producción  $IP = S_1/(S_1+S_2)$ , variable equivalente, en ausencia de fenómenos de migración, a la relación bitumen/COT; las dos permiten una evaluación cuantitativa de la cantidad de crudo generado. Ambos cocientes, el primero expresado en gramos de hidrocarburos por tonelada de roca, y el segundo en gramos de hidrocarburos (hc) por kilogramo de materia orgánica, deben necesariamente ser graficados respecto a la profundidad del intervalo analizado (figura 16), con el propósito de identificar valores anómalos producidos por efectos de microacumulaciones locales de bitumen en las rocas madres (Tissot y Welte, 1984).

Tabla 11: *Parámetros geoquímicos que describen el potencial generador de una roca madre (Peters, 1986).*

Cantidad	C.O.T. (% en peso)	$S_1$ (mg HC/g roca)	$S_2$ (mg HC/g roca)
Pobre	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 2,5
Regular	0,5 - 1	0,5 - 1	2,5 - 5
Buena	1 - 2	1 - 2	5 - 10
Muy Buena	> 2	> 2	> 2

*Parámetros geoquímicos que describen el tipo de hidrocarburos generados*

Tipo	IH (mg hc /g COT.)
Gas	0 - 150
Gas y Crudo	150 - 300
Crudo	> 300

*Parámetros geoquímicos que describen los niveles de madurez térmica*

Madurez	IP [ $S_1/(S_1+S_2)$ ]	$T_{máx}$ (°C)	Rm (%)
Tope ventana del petróleo	0,1	435 - 445 (a)	0,6
Base ventana del petróleo	0,4	470	1,4

(a) Depende del tipo de materia orgánica

El tipo de kerógeno es caracterizado por dos variables: El Índice de Hidrógeno ( $S_2$ /Carbono Orgánico Total) y el Índice de Oxígeno ( $S_3$ /COT). Tales índices son independientes de la abundancia de la materia orgánica en la roca y están fuertemente relacionados con la composición elemental del kerógeno. De hecho, se postula que el primero, es equivalente a la relación atómica H/C, y el otro a la O/C, de modo que se puede construir un gráfico similar al Diagrama de van Krevelen, y obtener en principio la misma información sin tener que aislar el kerógeno y realizar su análisis elemental (Figura 17A). El Índice de Hidrógeno se utiliza en cálculos cuantitativos de la cantidad de materia orgánica expulsada de las rocas madres (Pepper y Corvi, 1995), y similar a la relación atómica H/C, se emplea como parámetro para evaluar la madurez térmica del kerógeno (Figura 17B; Arfaoui et al., 2007). Adicionalmente, se puede lograr una evaluación cuantitativa del potencial genético de la roca, usando la pirólisis Rock-Eval. La cantidad  $S_1$  representa la fracción original del potencial genético, el cual ya ha sido transformado efectivamente en hidrocarburos. La

cantidad S2 representa la otra fracción del potencial genético, es decir, el potencial residual no utilizado todavía para generar hidrocarburos. Así, S1+S2, expresados en Kg. de hidrocarburo por tonelada de roca, es una medida del potencial genético de una unidad estratigráfica determinada (Tissot y Welte, 1984).

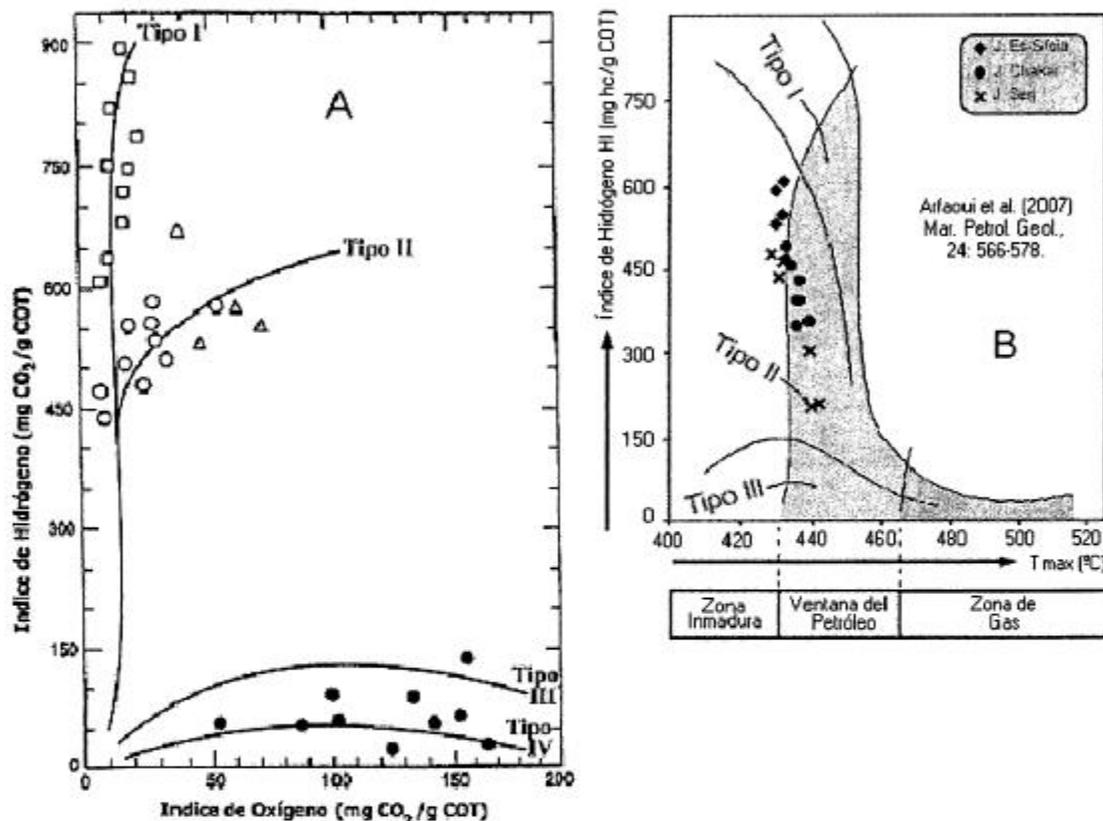


Figura 17: A - Diagrama de van Krevelen (IH vs. IO), obtenido sobre la base de datos de pirólisis Rock-Eval. Tomado de Hunt (1996). B - Índice de Hidrógeno vs Tmax (Temperatura máxima de pirólisis), rocas de la Cuenca Ypresian (Tunisia). Tomado de Arfaoui et al. (2007).

Las señales en un pirograma Rock-Eval están influenciadas por una cantidad de variables que deben tomarse en consideración a fin de obtener una interpretación más exacta. El potencial generador de los carbones es generalmente sobreestimado por pirólisis. La mayoría de estos materiales presentan altas relaciones S2/S3 (>5) y bajos valores de la relación S2/COT (IH <300 mg hc/g COT). Los crudos migrados y los lodos de perforación pueden alterar los datos obtenidos. Las rocas que contienen minerales de arcillas y poseen valores de COT bajos pueden mostrar valores de IH menores y Tmax mayores que la de sus respectivos kerógenos aislados, debido al efecto de adsorción de los pirolizados sobre las arcillas. El valor de Tmax está influenciado por la maduración térmica, el tipo de materia orgánica, la matriz mineral y por contaminación. Muestras con altas concentraciones de materia orgánica pueden sobresaturar el detector por lo que se recomienda su dilución con CaCO<sub>3</sub> puro (Peters, 1986).



Como un resumen de los métodos presentados para determinar el nivel de evolución térmica de una roca madre de petróleo, se incluye a continuación una tabla de correlación entre el tipo de kerógeno, su nivel evolutivo y su paleoambiente depositacional (tabla 12)

Tabla 12: Clasificación de kerógeno y su ambiente depositacional (Modificada de Mukhopadhyay, 1988).

Tipo de Kerógeno	Composición Maceral		Propiedades de Fluorescencia	Variación de IH (Rock-Eval) mgHC/gCOT	Pico de generación (% Ro)	Tipos de hidrocarburos generados	Relación atómica H/C	Ambiente depositacional
	Mayoritarios	Minoritarios						
I	Alginita Algodetrinita Sapropelinita I	Remanentes bacteriales Sapropelinita	Amarillo verdoso para alginita	> 700	0,6 - 0,9	Principalmente crudo	> 1,5	Lacustrino muy anóxico y lagunal marino somero
IIA	Sapropelinita II Liptodetrinita Resinita A + B	Liptinita particulada (A+B) Alginita	Naranja a marrón- Naranja para Sapropelinita II Amarillo para resinita	400 -700	0,6 - 0,9 para resinita 0,3 - 0,7	Principalmente crudo	1,1 a 1,5	Laguna marina anóxica/cuenca profunda Lacustrino o de supramarea
IIB	Liptinita particulada Liptodetrinita	Alginita Sapropelinita II Desmoccolinita Hemosapropelinita	Amarillo para esporinita, cretinita	150 - 400	0,7 a 1,1	Crudo y gas	0,8 a 1,3	Lagunas de anoxicidad baja a media, manglares pantanos y deltas
III	Vitrinita (Teloccolinita Hemosapropelinita)	Resinita Inertinita Esporinita	Marrón Oscuro para resinita	25 - 150	0,8 - 1,0 (crudo) 1,0 - 1,5 (gas)	Principalmente crudo	0,5 a 0,8	Pantanos de agua dulce o salobre de baja anoxicidad a baja oxidación
IV	Inertinita	Vitrinita	-	225	No produce hidrocarburos	No produce hidrocarburos	0,5	Pantanos óxicos y cuencas marinas óxicas

La última etapa de la evolución de la materia orgánica en las rocas sedimentarias, precursora del metamorfismo, se le denomina Metagénesis de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984). En esta etapa, los minerales son severamente transformados; por ejemplo, los minerales de arcilla pierden el agua intersticial, obteniendo un mayor grado de cristalinidad; se observa la desaparición de la esmectita (montmorillonita) y la caolinita, tomando sus lugares, respectivamente, la illita y la clorita. También se reporta la aparición de micas. Los óxidos de hierro que contienen agua estructural (goetita), cambian a óxidos sin agua (hematita). Ocurren eventos severos de presión-disolución y la roca sufre un alto grado de recristalización, formándose por ejemplo una cuarcita a partir de una arenisca cuarzosa. Las rocas alcanzan condiciones de temperatura que conducen a la Metagénesis del kerógeno. En esta etapa, la materia orgánica presente en las rocas, está constituida únicamente por metano y un residuo sólido rico en carbono, sobre el cual comienza a desarrollarse un ordenamiento cristalino. El carbón mineral se convierte en antracita (Tissot y Welte, 1984).

Las condiciones del verdadero metamorfismo comienzan con el desarrollo de las facies de los esquistos verdes y de las anfibolitas. El carbón es transformado en metaantracita, la cual tiene un valor de reflectancia de vitrinita de más del 4%. Los constituyentes del kerógeno residual son convertidos a grafito (Tissot y Welte, 1984).

Un resumen de todos estos procesos, es presentado a continuación (figura 18):

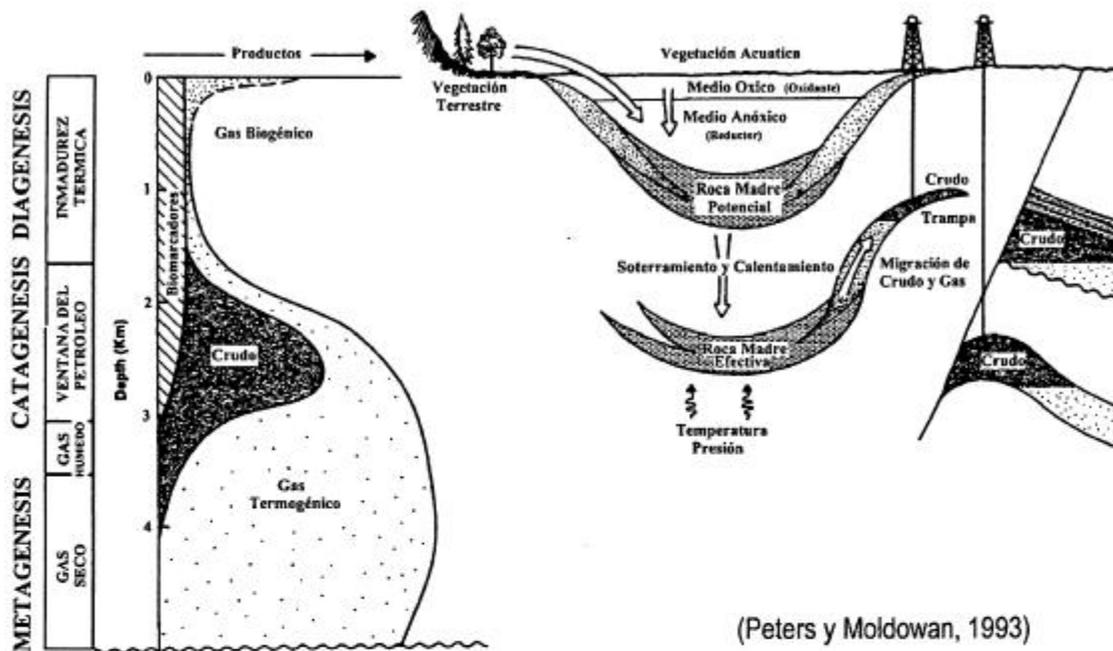


Figura 18: Transformaciones de la materia orgánica con la evolución de las cuencas sedimentarias, hasta formar acumulaciones de petróleo (Peters y Moldowan, 1993).

Una vez culminado el tema respecto a la madurez térmica de las rocas madres, se discutirá el tópico de la migración del petróleo.

### TEMA 3.- MIGRACIÓN Y ACUMULACIÓN DEL PETRÓLEO

La sumatoria de eventos que transcurren desde la generación de fluidos orgánicos por parte del kerógeno, hasta la formación de un yacimiento de crudo o gas, ha sido englobada bajo el nombre genérico de migración. La migración comprende el proceso de transporte de petróleo, desde su roca madre, hasta su lugar de acumulación. En este sentido, la literatura (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996) distingue dos tipos de migración; primaria, el movimiento del bitumen hasta su salida de la roca madre; y secundaria, el transporte de petróleo a través de rocas más permeables que la roca fuente, hasta su lugar de acumulación, o trampa (figura 19).

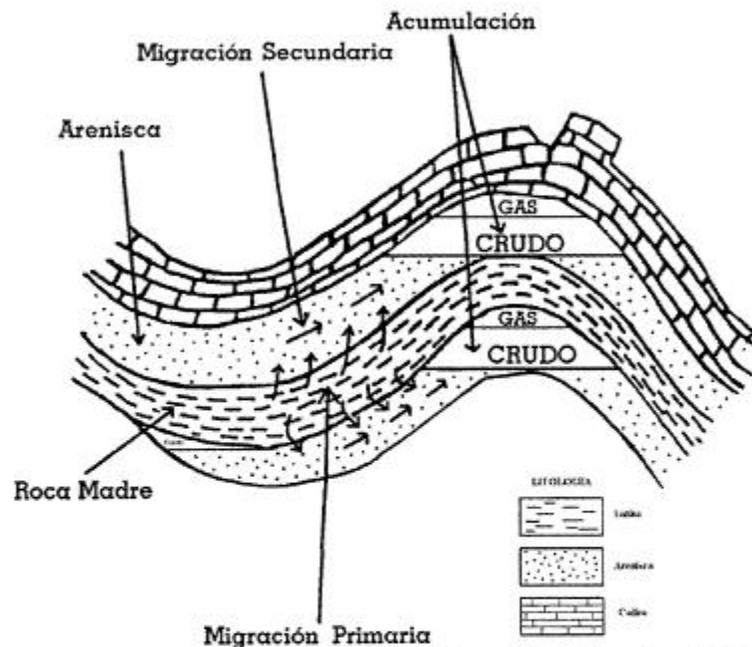


Figura 19: Procesos de migración y acumulación del petróleo. Tissot y Welte (1984).

El mecanismo de migración primaria más aceptado hoy en día (Ungerer, 1993 [en](#) Bordenave, 1993), involucra la formación de una fase orgánica continua (figura 20). La roca madre potencial es soterrada progresivamente, con un incremento creciente de la temperatura y la presión litostática. El kerógeno inmaduro no ha generado aun petróleo. Debido a que la presión dentro de los poros de la roca madre es mayor que la presión en los poros de las rocas adyacentes, el agua contenida en la roca madre, drenará hacia las rocas permeables vecinas, lo cual ocasionará una disminución en el volumen de la roca madre (etapa 1, figura 20).

A comienzos de la catagénesis, el crudo comienza a formarse dentro de la roca madre, pero no en cantidad suficiente como para formar una fase orgánica continua. En consecuencia, la presión capilar se opone a su expulsión. El agua continúa saliendo de la roca madre (etapa 2, figura 20). La generación de nuevos hidrocarburos, resinas y asfaltenos, los cuales ocupan un volumen adicional creciente, introduce un aumento de la presión dentro de la roca madre. En un nivel más avanzado de la catagénesis, la mayoría del agua originalmente presente en la roca madre ha sido expulsada, y el crudo finalmente logra constituir una fase

continúa en ciertas porciones o franjas de la roca madre. Alcanzada esta etapa (no. 3, figura 20), ya la presión capilar deja de ser una barrera para la expulsión del petróleo de la roca madre, debido al exceso de presión en el interior de la misma, y el crudo logra su salida hacia rocas supra e infrayacentes con mayor porosidad y permeabilidad (Ungerer, 1993 en Bordenave, 1993).

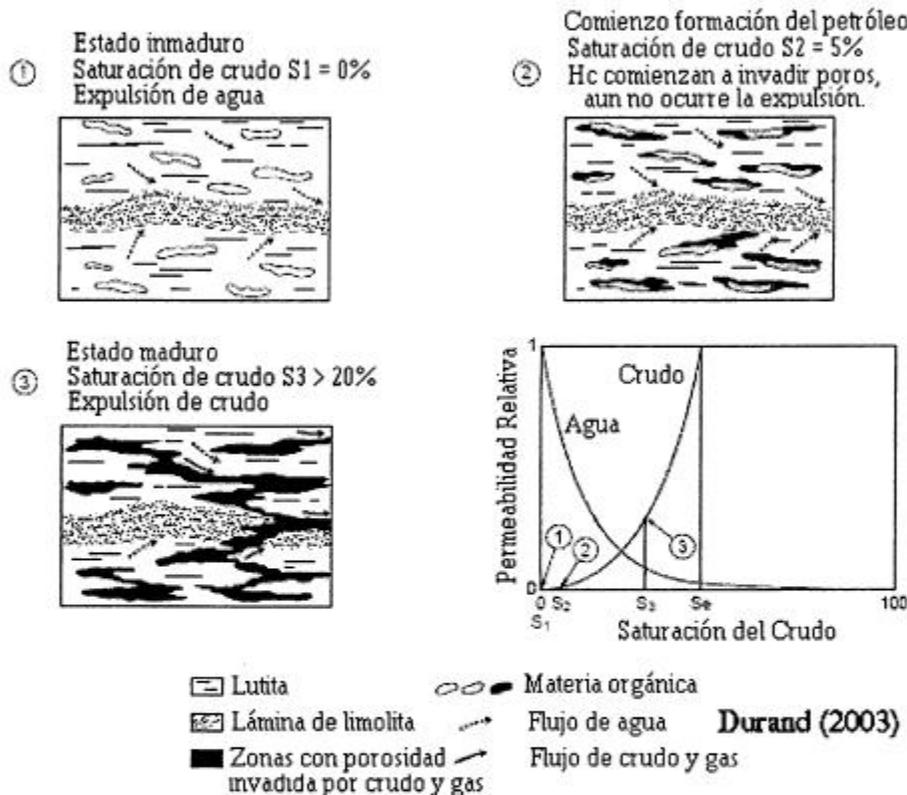


Figura 20: Migración primaria y expulsión del crudo, a través de la formación de una fase orgánica continua (Durand, 2003).

Si la expulsión del petróleo es comparativamente fácil, lo cual ocurre en rocas madres ricas en materia orgánica, como la Formación la Luna del Cretáceo de la Cuenca del Lago de Maracaibo (COT: 4-9% al comienzo de la catagénesis; Talukdar et al., 1986), el sistema es abierto, y la mayoría del petróleo formado se ubica en el resto de la cuenca. Si la expulsión se hace muy difícil, la roca madre se comporta como un sistema cerrado; el crudo permanece dentro de la roca madre y, con el incremento en la temperatura y tiempo, es craqueado en productos livianos antes de ser expulsado (Ungerer et al., 1988).

La figura 21 demuestra el fraccionamiento que ocurre entre el bitumen (crudo formado y retenido en la roca madre) y el crudo efectivamente expulsado de la misma. Considerando exclusivamente los hidrocarburos, el bitumen estará enriquecido en naftenos y aromáticos, mientras que el crudo poseerá mayores concentraciones de parafinas (normales y ramificadas; Hunt, 1961). Con relación a la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), ya se mencionó arriba que los crudos retenidos en la roca madre (bitúmenes) quedarán enriquecidos en resinas y asfaltenos, el petróleo expulsado presenta un predominio de hidrocarburos saturados (parafinas; Sandvik et al., 1992).

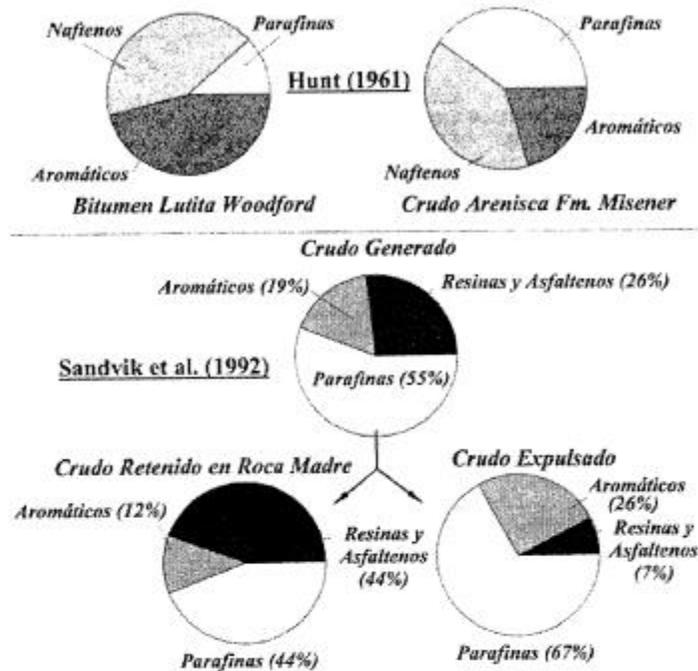


Figura 21: Fraccionamiento composicional entre crudo (expulsado) y bitumen (roca madre).

La migración secundaria es el movimiento del crudo o gas expulsado de la roca madre, como una monofase continua de fluido, a través de rocas de grano más grueso que la anterior, cuyos poros están saturados con agua. La presencia de fracturas en estas, puede en algunos casos facilitar este proceso.

Bajo condiciones hidrostáticas, la migración secundaria depende básicamente de un compromiso entre dos fuerzas; la propiedad de los hidrocarburos de flotar en un medio acuoso, debido a su menor densidad (flotación), y la presión capilar (figura 22). La magnitud de la fuerza de flotación para una columna de crudo puede ser determinada, conociendo las densidades de la fase de hidrocarburos (0,5 - 1,0 g/cc) y la fase acuosa (1,0 - 1,2 g/cc) (Schowalter, 1979).

La presión capilar ha sido definida como la diferencia de presión entre las dos fases petróleo-agua, en la roca en la cual el crudo o gas está tratando de penetrar. Depende de la tensión interfacial entre las fases (petróleo-agua), el radio del orificio del poro de la roca, y la humectancia. Este último termino se define como el trabajo necesario para separar un fluido de un sólido, lo cual es función de la energía interfacial combinada de los sistemas petróleo-agua, petróleo-roca y agua-roca. En el caso de un poro cilíndrico, la presión capilar puede ser cuantificada utilizando la ecuación  $P_d = (2\gamma \cos\theta)/R$ .  $\gamma$  = tensión interfacial;  $\cos\theta$  = humectancia; R = radio de la garganta del poro. La tensión interfacial oscila entre 5 y 35 dinas/cm para sistemas agua-crudo, y entre 30 y 70 dinas/cm para interfases gas-agua. El ángulo de contacto entre las fases crudo y agua, contra la superficie de la roca, es supuesto como 0°; así,  $\cos 0 = 1$ . El diámetro de la garganta de los poros interconectados, puede ser determinado indirectamente a través de mediciones de porosidad en núcleos o testigos de perforación (Schowalter, 1979).

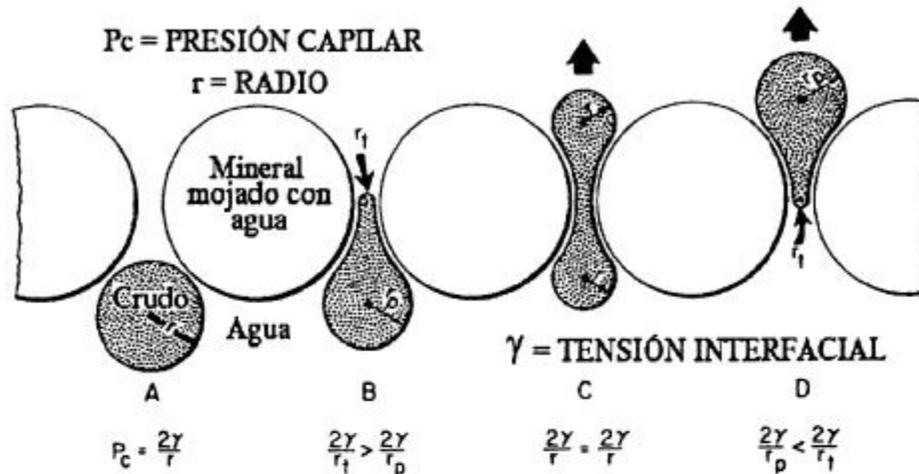


Figura 22: Diagrama esquemático de la migración secundaria de una gota de petróleo en una roca clástica con minerales mojados con agua. Tomado de Berg (1975)

Cuando existe en el subsuelo una condición hidrodinámica, el movimiento del acuífero (dirección ascendente o descendente del flujo de agua) puede acelerar o retardar la flotación del petróleo. Este efecto puede ser cuantificado, conociendo el gradiente potenciométrico y el buzamiento de la formación (Schowalter, 1979).

La migración secundaria del petróleo, culmina con la formación de un depósito (acumulación de crudo, gas o mezcla de ambos, donde siempre habrá una cantidad variable de agua asociada), confinado en una trampa (figura 23)

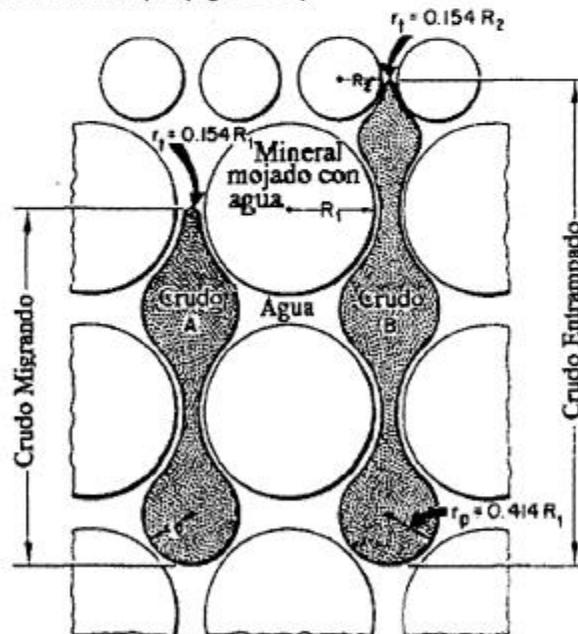


Figura 23: -Izquierda-Migración del crudo A; -Derecha-Comienzo de la acumulación del crudo B al alcanzar un intervalo de menor porosidad, el cual impide su migración. Tomado de Berg (1975).

Una trampa está constituida por cualquier combinación de rocas permeables, la cual contenga cantidades de interés comercial de petróleo. El cierre de una trampa se define como la distancia vertical entre el punto más alto, o cresta de la misma, y el plano de rebose, es decir, el nivel al cual el petróleo se rebose (se sale, se desborda, se derrama) y avanza hacia estratos permeables adyacentes. La parte productiva del depósito es denominada arena neta petrolífera ("pay"). Su espesor vertical es conocido como el espesor neto de arena petrolífera ("gross pay"). Tales elementos se muestran en la figura 24. La acumulación de crudo y gas en una trampa estructural sencilla, es explicada en la figura 25.

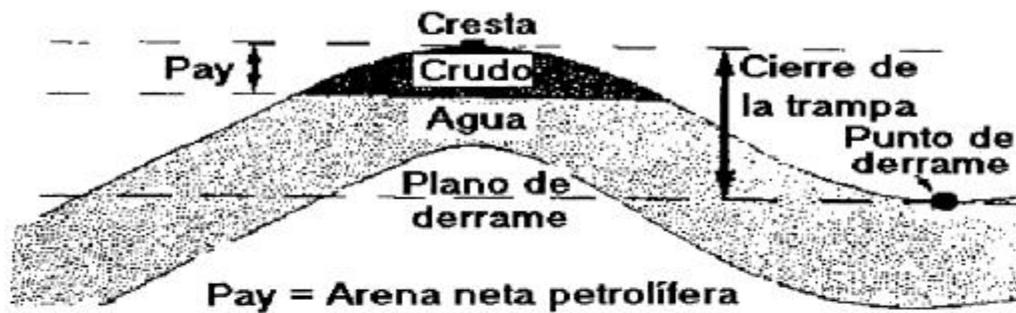


Figura 24: Elementos de una trampa (anticlinal)

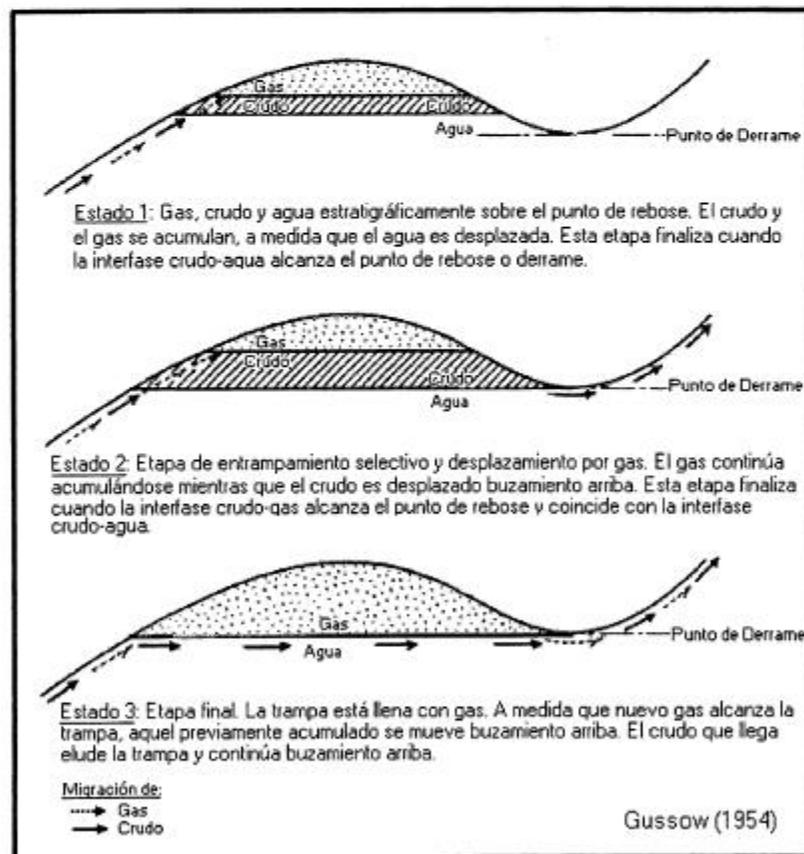


Figura 25: Mecanismo de acumulación de crudo y gas en una trampa estructural sencilla.

Los tres elementos más importantes en una trampa son, (1) su cercanía a una ruta de migración de petróleo; (2) la permeabilidad de su roca sellante; y (3) su tamaño (Hunt, 1996). Las trampas se clasifican en estructurales y estratigráficas. Dos ejemplos de cada uno de estos tipos de trampas, incluyendo los elementos previamente descritos, son incluidos en las figuras 26 y 27.

La figura 26 representa un mapa geológico y la sección correspondiente a la altura máxima del anticlinal utilizado como ejemplo de trampa estructural. La línea de corte representa además la principal ruta de migración del petróleo. En este tipo de estructura, la fuerza de flotación de la columna de crudo está dirigida verticalmente en sentido ascendente respecto a la estratificación. Para una secuencia clástica típica, pueden haber una serie de estratos adyacentes con presiones capilares ( $P_d$ , figuras 26 y 27) que varían entre 0,2 y 200 psi. Un solo estrato dúctil (una lutita, por ejemplo), con un valor alto de  $P_d$ , es suficiente para entrapar el crudo tanto vertical como lateralmente, hasta el punto de rebose, suponiendo por supuesto que tal estrato cubre totalmente la estructura productora en sus tres dimensiones (Hunt, 1996).

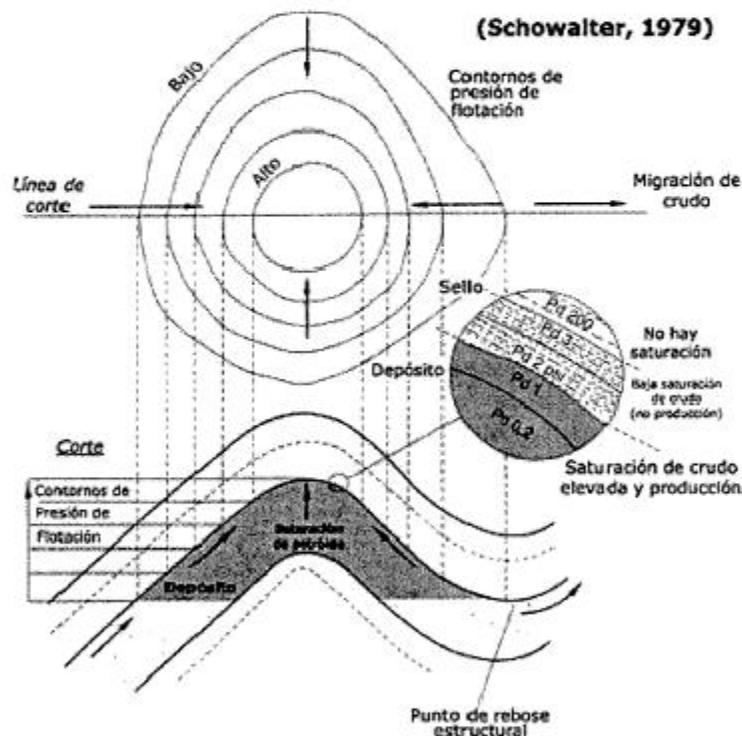


Figura 26: Trampa estructural: Planta y corte. Tomado de Schowalter (1979).

En contraste, una trampa estratigráfica (figura 27) en la cual la columna de crudo se mueve en sentido paralelo (a lo largo) del plano de estratificación, podría tener fugas, indicadas por flechas en el corte, las cuales se mueven en el sentido de la ruta principal de migración de crudo. Tal fenómeno se debe a la presencia, dentro de la arenisca inicialmente productora, de una capa delgada de limolita con una baja presión capilar, tal y como el estrato con  $P_d = 2,0$  psi, mostrado en la figura. Debido a que la presión de flotación del petróleo está dirigida en dirección paralela y ascendente respecto al estrato, en lugar de en una dirección perpendicular (caso del anticlinal), la posibilidad que el petróleo atravesase un estrato de baja

Pd, es comparativamente muy alta. En consecuencia, el riesgo de no encontrar hidrocarburos en una trampa estratigráfica, es mayor que en el caso de una trampa estructural (Schowalter, 1979).

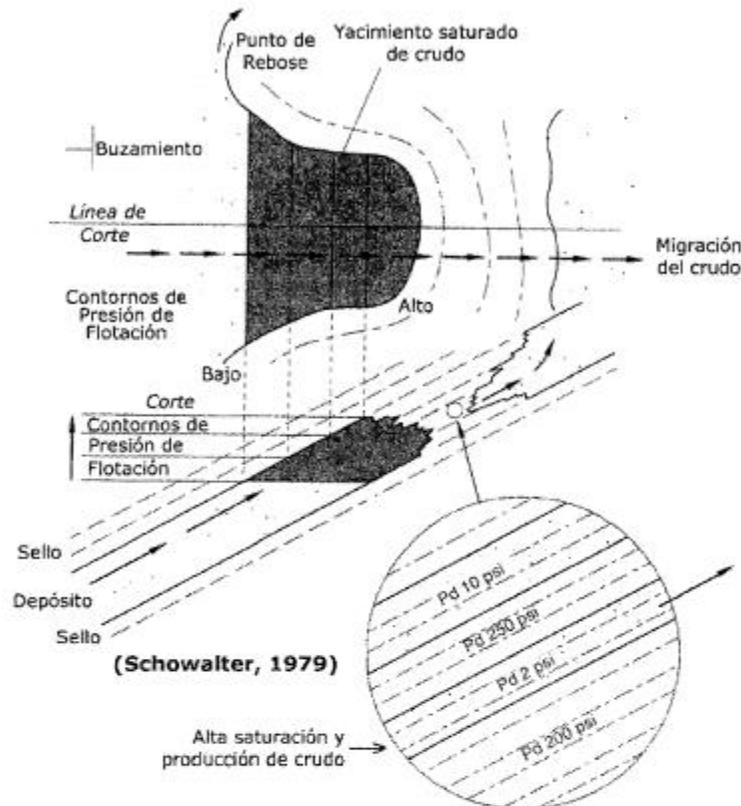


Figura 27: Trampa estratigráfica: Planta y corte. Tomado de Schowalter (1979).

Visto en un contexto general, 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), ya que las moléculas pesadas viajan con mayor lentitud, o por geocromatografía (cromatografía natural; 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). Las relaciones saturados/aromáticos y alcanos normales/cicloalcanos aumentan (Vanderbroucke et al., 1983). Otros ejemplos han sido documentados en Whelan et al. (1986).

El proceso en sí de formación de yacimientos de crudo y gas ha sido considerado por Gussow (1954). Dependiendo de las condiciones hidrodinámicas de la cuenca, y utilizando el principio de "entrapamiento diferencial" (cada vez que dos o más fluidos de diferente densidad lleguen a una trampa, el fluido más denso es desplazado) y la ley de gravedad, el autor explica la presencia de yacimientos de crudo y gas en diferentes regiones de una cuenca sedimentaria.

Gussow (1954) propone que, en el curso de la migración, el petróleo se acumula en la primera trampa encontrada, donde el gas, crudo y agua se separan atendiendo a sus densidades relativas. La acumulación progresiva de crudo y gas, desplaza al agua originalmente presente en los poros de las rocas que constituyen la trampa. Cuando la trampa está llena de hidrocarburos, y la superficie de contacto agua-crudo sobrepasa el punto de saturación, el crudo sigue su camino ascendente y va a acumularse en una segunda trampa. Pero el gas situado en la primera trampa por encima del crudo, continua acumulándose en esta, por lo que eventualmente expulsará de un todo al crudo, y el gas que alcance posteriormente a la primera trampa (gas sobrante) proseguirá su ruta hacia la segunda trampa, repitiéndose el proceso. Esto implica que, en una región donde existan varias estructuras sucesivas, desde el centro de la cuenca (más profundas) hacia los márgenes (cada vez menos profundas), y donde los desplazamientos del petróleo no están impedidos por movimientos de aguas subterráneas, se tendrá que las trampas más profundas serán gasíferas, las intermedias, productoras de petróleo, y las más altas, en las proximidades del borde de la cuenca, únicamente acuíferas (figura 28).

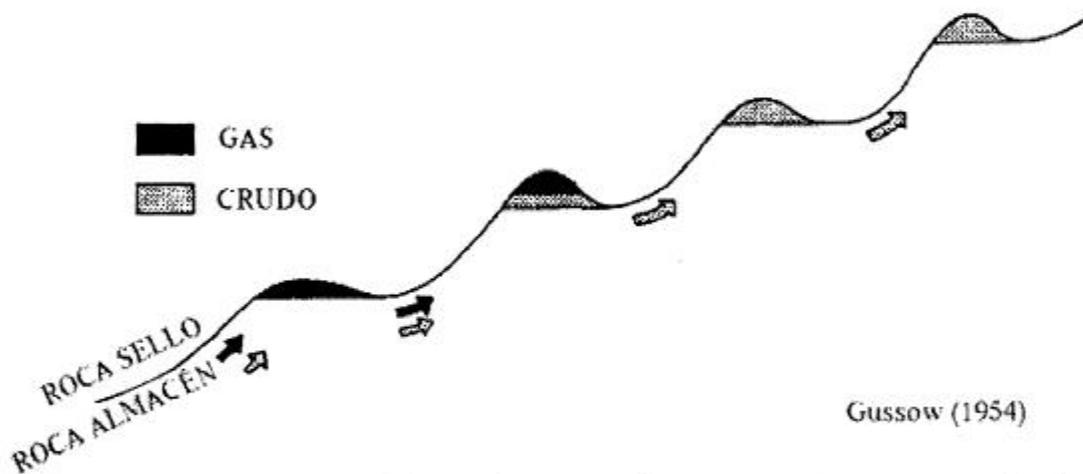


Figura 28: Entrampamiento diferencial entre crudo y gas, entre trampas estructurales conectadas, en las cuales se alcanzó el punto de derrame. El gas quedará atrapado buzamiento abajo del crudo. Tomada de Schowalter (1979).

En contraposición al caso anterior, la figura 29 ilustra el caso del atrapamiento diferencial por un sello ineficiente (fuga de petróleo) en una trampa estratigráfica. La acumulación por fuga, es comparada con la situación anterior, en la cual las trampas estructurales se llenaban al alcanzar el punto de derrame. Aquí, cuando el crudo y el gas están presentes como dos fases en la trampa estratigráfica, el gas se coloca buzamiento arriba del estrato almacén. A medida que el depósito se llena y se incrementa la presión de flotación, puede ocurrir, si la barrera de permeabilidad no es completamente eficiente, que parte del petróleo (principalmente gas, con algo de crudo), migre al compartimiento siguiente. Si este fenómeno se repite a lo largo de la trampa estratigráfica, eventualmente solo la fase gaseosa migrará buzamiento arriba, venciendo sucesivamente las barreras de permeabilidad. Nótese que, en contraposición al caso anteriormente discutido, la acumulación por fuga producirá una situación en la cual el gas quedará atrapado en los niveles someros respecto al crudo, obteniéndose exactamente lo contrario del atrapamiento diferencial por derrame (Schowalter, 1979).

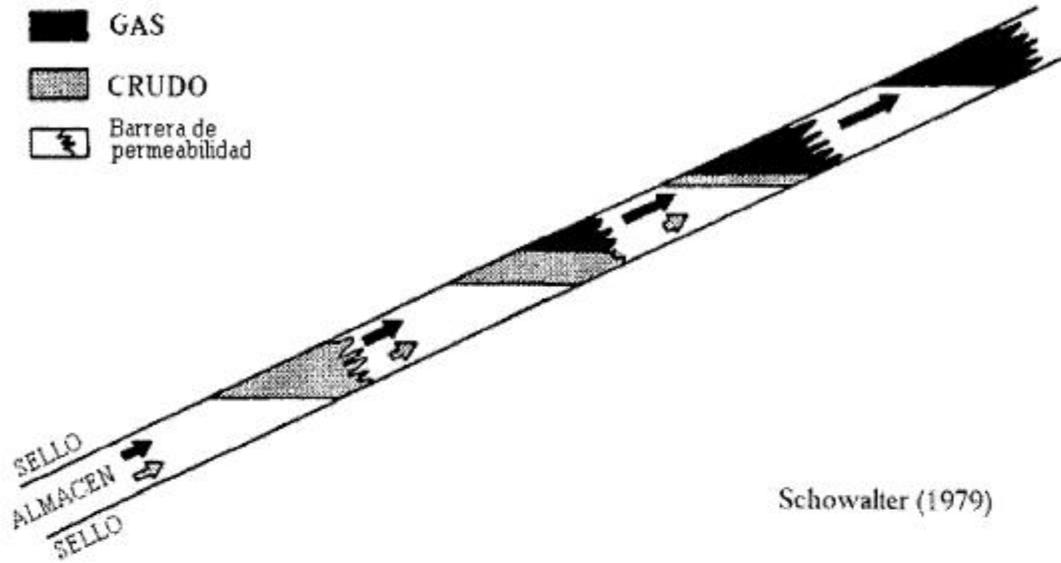


Figura 29: Entrampamiento diferencial entre crudo y gas, entre trampas estratigráficas conectadas por barreras de permeabilidad ineficientes, que permiten la fuga del petróleo, buzamiento arriba. En este caso, el crudo quedará atrapado buzamiento abajo del gas. Tomada de Schowalter (1979).

## TEMA 4.- TRANSFORMACIONES DEL PETRÓLEO EN LA ROCA ALMACÉN

Una vez acumulado en un depósito, el crudo puede sufrir eventos de alteración, ocasionando cambios en las características originales del mismo. Entre los principales procesos de alteración que pueden variar la composición de un crudo se menciona en la literatura la biodegradación, el lavado por aguas, la deasfaltación, la alteración térmica, la segregación por gravedad, el fraccionamiento evaporativo y la interacción química fluido-roca (figura 30; Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996). A continuación, se discutirá brevemente cada uno de ellos.

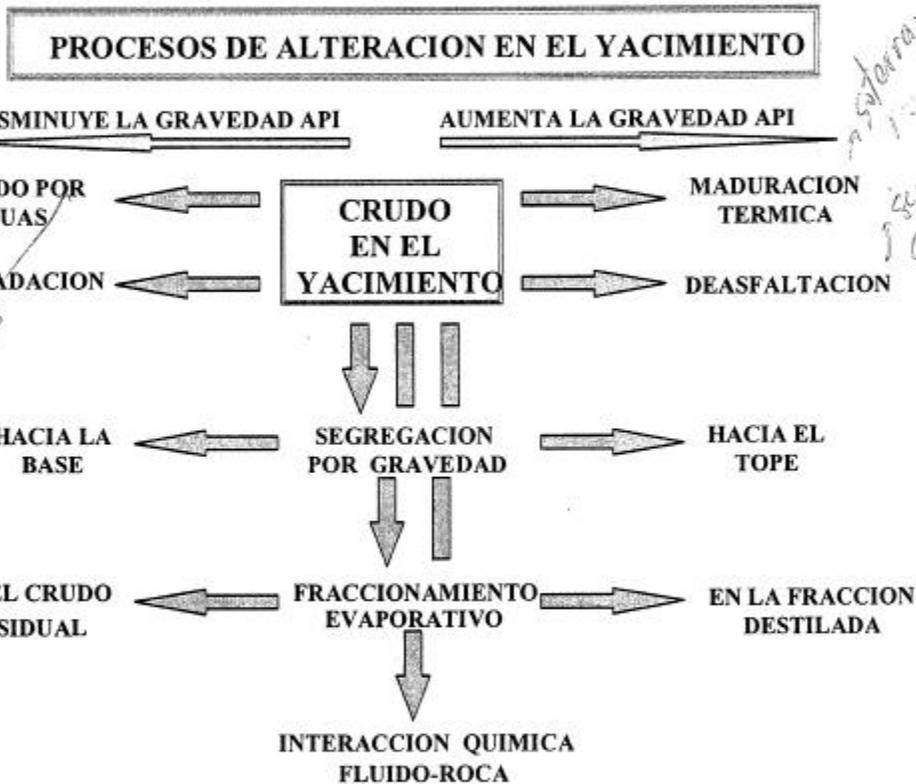


Figura 30: Esquema de los principales procesos de alteración del petróleo en el depósito, y su efecto sobre la gravedad API del crudo. Tomada de Waples (1981).

### Biodegradación

Este proceso de alteración consiste en el ataque de microorganismos (principalmente bacterias, pero también levaduras, mohos y hongos filamentosos) al crudo, dando como resultado una remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos presentes en él. Tal efecto ocurre cuando aguas meteóricas portadoras de nutrientes y bacterias penetran al yacimiento (Winters y Williams, 1969; Bailey et al., 1973; Connan, 1984).

La secuencia del grado de biodegradación en los compuestos presentes en el crudo (figura 31), postula que las parafinas normales son más rápidamente degradadas que otros hidrocarburos de peso molecular similar (Figura 32; Jobson et al., 1972; Bailey et al.,

1973). Los n-alcenos más ligeros son relativamente resistentes al ataque, frente a los de mayor peso molecular (Laskin, 1979). La secuencia de biodegradación creciente para moléculas de un mismo peso molecular corresponde al siguiente orden: n-parafinas - alkilciclohexanos - alkilbencenos - parafinas ramificadas - isoprenoides acíclicos - alquilnaftalenos - alcanos bicíclicos - esteranos regulares C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub> - hopanos C<sub>30</sub> a C<sub>35</sub> - esteranos regulares C<sub>21</sub> y C<sub>22</sub> - terpanos tricíclicos- hidrocarburos aromáticos (Bailey et al., 1973; Milner et al., 1977; Connan, 1984; Fisher et al., 1998; George et al., 2002).

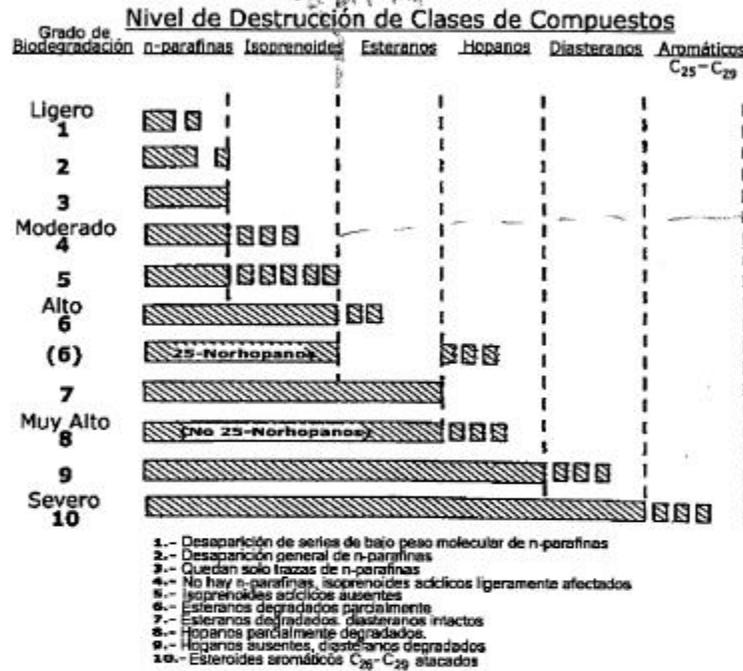


Figura 31: Efecto de varios niveles de biodegradación sobre un crudo térmicamente maduro. Tomada de Peters y Moldowan (1993)

*Esta es el curso de al lado*

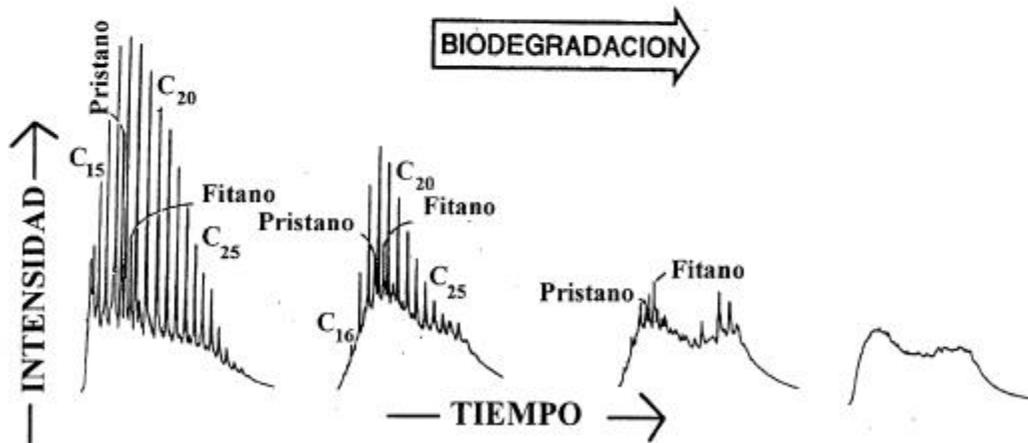


Figura 32: Secuencia de aumento en el grado de Biodegradación. Tomada de Sassen (1980).

Volkman (1984), en su estudio de biodegradación de hidrocarburos aromáticos en crudos de Australia, complementa la tabla anterior, introduciendo detalles sobre la desaparición secuencial de estos compuestos (tabla 13 y figura 33).

Tabla 13: Efectos de la biodegradación sobre la composición de hidrocarburos saturados y aromáticos, en un crudo parafínico maduro. Tomada de Volkman (1984).

Nivel	Composición Química	Grado de Biodegradación
1	n-alcanos abundantes.	No degradado
2	n-alcanos livianos removidos.	Menor
3	>90% n-alcanos removidos.	
4	Alquilociclohexanos y alquilbencenos removidos; Isoprenoides acíclicos y naftaleno reducidos.	Moderada
5	Isoprenoides y metilnaftalenos removidos; remoción selectiva de C2-naftalenos.	
6	Alcanos bicíclicos C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> removidos.	Extensa
7	>50% (20R)-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H) esteranos removidos	Muy extensa
8	Distribución de esteranos y de esteroides aromáticos alterada; Hopanos demetilados abundantes.	Severa
9	Ho hay esteranos; predominan los hopanos demetilados.	Extrema

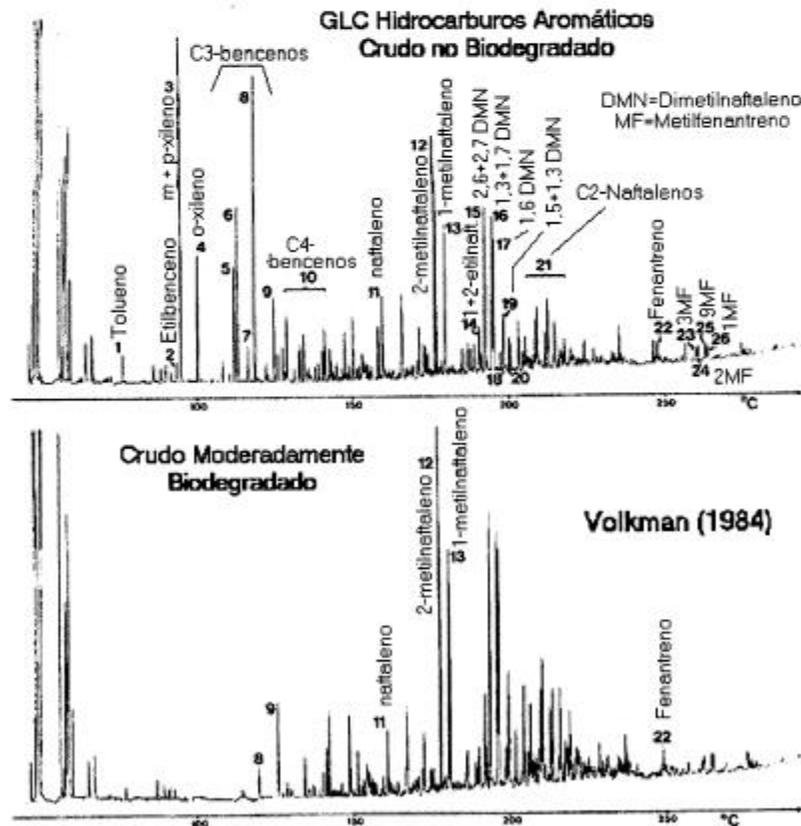
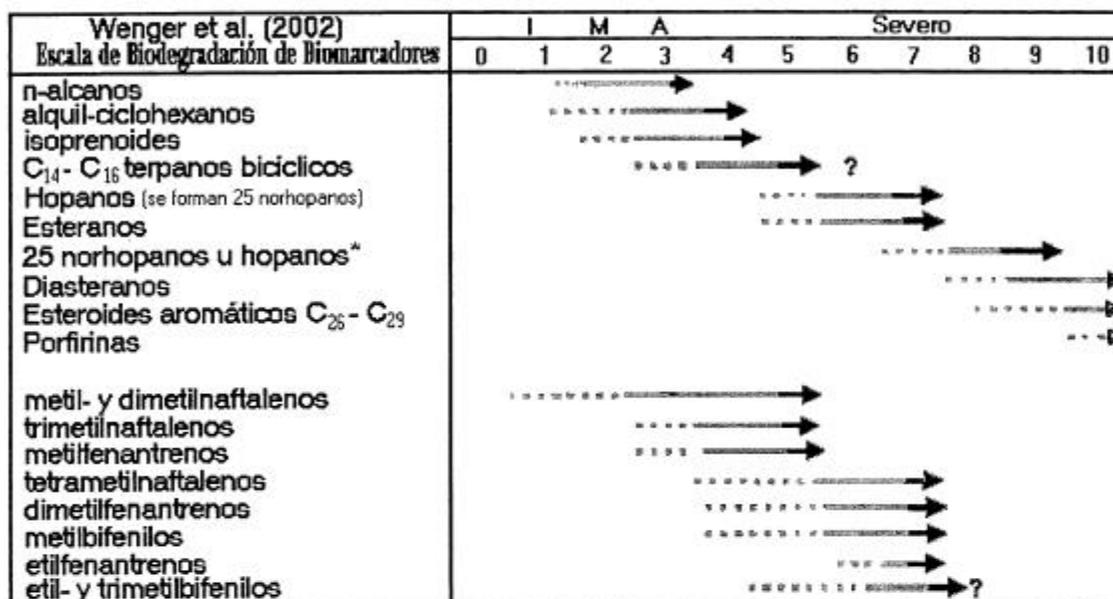


Figura 33: Cromatograma de gases para hidrocarburos aromáticos de un crudo no biodegradado y uno moderadamente biodegradado. Tomada de Volkman (1984).

Wenger et al. (2002) evalúa una serie de crudos geoquímicamente correlacionados, con distintos niveles de biodegradación (definido por los autores de incipiente a severo) y reporta cambios en la gravedad API y viscosidad, de 36,1 a 21,4º API, y de 0,38 a 7,5 centipoises, respectivamente.

La escala de biodegradación más aceptada hoy en día (Peters et al., 2005), y que resume las anteriores, es presentada a continuación (figura 34):



\* Los hopanos se degradan sin la formación de los 25-norhopanos.

Figura 34: El grado de avance del proceso de biodegradación sobre un crudo maduro, puede ser clasificado en una escala del 1 al 10 utilizando como criterio, la resistencia diferencial de distintas clases de compuestos al ataque bacteriano. La biodegradación es un proceso cuasi-secuencial, debido a que algunos de los compuestos más susceptibles al ataque, pertenecientes a las familias de compuestos más refractarios hacia el ataque bacterial, pueden ser atacados, antes de que las familias de compuestos más fáciles de metabolizar por las bacterias, sean completamente destruidos. Las flechas indican alteración ligera (líneas punteadas), disminución notable (líneas grises) y eliminación total (líneas negras). La secuencia de alteración de hidrocarburos poliaromáticos alquilados, está basada en los artículos de Fisher et al. (1998) y Triolio et al. (1999). El grado de biodegradación de Wenger et al. (2002), indicado en la figura, refleja los principales cambios en la calidad del crudo (L, ligeramente biodegradado; M, biodegradación moderada; A, biodegradación avanzada). Tomada de Peters et al. (2005).

Los principales cambios que se reportan en la composición total del crudo, cuya magnitud depende del grado de biodegradación, son:

- Disminución de la gravedad API del crudo (reduciendo su valor).
- Elevación de la viscosidad (afectando la productividad del yacimiento).
- Aumento en la concentración de asfaltenos (respecto a saturados y aromáticos).



- Decrecimiento de las relaciones elementales H/C.
- Incremento en las concentraciones de los elementos N, S y O y metales traza.

Tales cambios se deben principalmente a la remoción preferencial de hidrocarburos, aumentándose por lo tanto en el crudo el contenido de resinas y asfaltenos (Price, 1980). Así mismo, el aumento de nitrógeno se debe además a la adición de material celular de los microorganismos que biodegradan al crudo (Bailey et al., 1973).

Como un ejemplo de lo anterior, se reportan los resultados obtenidos por Miller et al. (1987) sobre un conjunto de crudos genéticamente correlacionados (tabla 14):

Tabla 14: Cambios en las propiedades de crudos de Oklahoma (EEUU) con el avance del proceso de biodegradación. Tomada de Miller et al. (1987).

Nivel de Biodegradación	Gravedad API	Azufre (% p/p)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
No degradado	32	0,6	30,6	16,4
Moderado	12	1,6	224	75,1
Severo (arenas bituminosas)	4	1,5	137,5	68,5

	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
No degradado	55%	23%	21%	2%
Moderado	25%	21%	39%	14%
Severo (arenas bituminosas)	20%	21%	41%	21%

Las variaciones verticales y laterales en las propiedades del crudo (como gravedad API y viscosidad), ocasionadas por biodegradación diferencial, pueden ser cartografiadas a lo largo del campo petrolero. Dichas gradaciones son de dos tipos:

- Variaciones debido a la distancia al contacto agua-petróleo. Debido a que la biodegradación procede sobre, o cercano al contacto agua-petróleo (Head, et al., 2003), la columna de crudo biodegradado generalmente sufre una gradación composicional, con el crudo más afectado, ubicado más cerca del contacto agua-petróleo.
- Variaciones debido a pulsos de llenado del yacimiento. Debido a que la escala de tiempo en que ocurre la biodegradación, es similar a la escala de tiempo en la cual los depósitos se cargan con crudo migrado (Larter et al., 2003), una columna de crudo biodegradado puede estar compuesta por crudo que alcanzó primero la estructura (carga primaria), y pulsos sucesivos de crudos que llegaron en tiempos geológicos posteriores (carga secundaria). La carga primaria podría haber sufrido un grado más avanzado de biodegradación que la carga secundaria, por haber permanecido mayor tiempo en el depósito.

Entre los parámetros que determinan la ocurrencia o no del proceso de biodegradación, se pueden señalar:

- La temperatura, un factor necesario para que ocurra cualquier actividad biológica. La literatura señala un límite superior de temperatura, para la existencia de bacterias aeróbicas, en el orden de 75-80 °C (Rheinheimer, 1973).
- La profundidad, la cual afecta no solo la temperatura del yacimiento, sino la facilidad del alcance de las aguas meteóricas portadoras de oxígeno y bacterias al mismo.



- Eh y pH, éstos parámetros fisicoquímicos determinan la actividad bacteriana en las aguas asociadas a los crudos, así como la extensión de las reacciones de oxidación a las que son sometidos los compuestos biodegradados.

Hoy en día, se reconoce que la biodegradación del petróleo puede ocurrir bajo condiciones óxicas (en, o cerca de la superficie) o anóxicas (Zengler et al., 1999), debido a la acción de distintas familias de organismos. La biodegradación en el contacto agua-petróleo en niveles profundos, puede proceder bajo ambientes anóxicos, a través del ataque por bacterias reductoras del ión sulfato, en aguas en las cuales este ión esté presente (Holba et al., 1996), o por bacterias metanogénicas, en casos en los cuales la concentración de ión sulfato en solución es baja (Larter et al., 2006, Bennett et al., 1993). En todos los eventos, este proceso requiere una serie de nutrientes esenciales (nitrógeno, fósforo, potasio) que pueden ser suministrados por la disolución o alteración de minerales presentes en la columna sedimentaria (Larter, et al., 2006).

### Lavado por Aguas

Este término se refiere a la remoción gradual de los constituyentes del petróleo más solubles en agua (tabla 13). La forma cómo las aguas pueden penetrar hasta un yacimiento, es a través de fallas, fracturas y zonas de alta permeabilidad. Cabe mencionar el hecho que procesos de alteración como el lavado de aguas y la biodegradación, operan generalmente al mismo tiempo (Evans et al., 1971; Bailey et al., 1973; Palmer, 1984). El efecto global del ingreso y egreso de las aguas meteóricas dentro del yacimiento es la remoción gradual y selectiva de los compuestos solubles en agua, presentes en el crudo.

Tabla 13: Solubilidad de algunos hidrocarburos de interés en agua destilada a 25 °C y 760 mm Hg (Tomado de Mc Auliffe, 1966, p. 1092; Sutton y Calder, 1975; Eganhouse y Calder, 1976).

Hidrocarburo	Solubilidad (ppm)
n-Pentano	38
n-Hexano	9,5
n-Heptano	2,9
n-Octano	0,7
2,2,4-Trimetilpentano	2,4
Ciclopentano	156
Ciclohexano	55
Dimetilciclohexano	6
Benceno	1780
C2-bencenos	146-170,5
C3-bencenos	48,2-75,2
Tolueno	534,8
Etilbenceno	152
Isopropilbenceno	50
Naftaleno	31,3
Metilnaftalenos	24,6-25,8
2-etilnaftaleno	8
Fenantreno	1,1



Los datos de solubilidad de hidrocarburos en agua (Mc Auliffe, 1963; Sutton y Calder, 1975; Price, 1976), aportan los siguientes hechos:

- Dentro de una serie homóloga de compuestos, las solubilidades decrecen marcadamente con el aumento en el número de átomos de carbono.
- Para un número fijo de átomos de carbono en la molécula, la solubilidad aumenta con la formación de anillos.
- En el caso de parafinas, la presencia de ramificaciones aumenta la solubilidad, este hecho no se cumple para naftenos y aromáticos.
- La solubilidad de los hidrocarburos en el crudo aumenta con la presencia de insaturaciones.

Los principales efectos causados por el proceso de lavado por agua sobre los crudos son:

- Una disminución relativa en la concentración de hidrocarburos en el intervalo de la gasolina y de naftenos frente a parafinas; también disminuye el contenido de los hidrocarburos aromáticos.
- Una reducción o desaparición de dibenzotiofeno y metil-dibenzotiofenos, así como pérdida de hidrocarburos aromáticos hasta  $C_{17}$ .
- Un enriquecimiento relativo de las fracciones de resinas y asfaltenos como resultado de la solubilización de las fracciones livianas.
- Una disminución de la gravedad API del crudo por eliminación de los componentes más livianos (Milner et al., 1977; Palmer, 1984).

## Deasfaltación

Es el proceso mediante el cual se produce la precipitación de asfaltenos en crudos de gravedad API medios a pesados, por disolución de grandes cantidades de fluidos livianos y gases, generados ya sea por alteración térmica en el depósito del crudo ó por inyección de estas moléculas de bajo peso molecular que son transportadas durante la migración secundaria y alcanzan al depósito de crudo más pesado (Milner et al., 1977; Tissot y Welte, 1984). Otra causa de deasfaltación tiene que ver con alteraciones introducidas por el hombre, durante la perforación del pozo o durante procesos de recuperación secundaria de petróleo. En cualquier caso, el resultado final de este proceso es la generación de un crudo más liviano respecto al original.

## Maduración Térmica

Una característica común de los yacimientos de crudo, es la tendencia a incrementar su gravedad API con el aumento en la profundidad del intervalo productor. Una de las explicaciones para este fenómeno, tiene que ver con el proceso de maduración térmica del crudo en el depósito. Tal proceso, consiste en el desproporcionamiento (craqueo y policondensación) de compuestos aromáticos y resinas, para generar asfaltenos e hidrocarburos livianos. Estos últimos pueden promover una deasfaltación del crudo, dando como resultado final de todo el proceso un crudo menos pesado. Todo el proceso es inducido por el incremento en la temperatura con la profundidad del intervalo productor, y ocurre comúnmente en depósitos cuyas temperaturas están en el orden de los 160 - 200°C, considerando un gradiente geotérmico normal (Kartsev, 1964).

El efecto de la maduración térmica puede ser visto en la cromatografía de gases de hidrocarburos saturados. En la figura 35, se presentan los cromatogramas de dos crudos genéticamente relacionados, donde el segundo ha sido afectado por este proceso:

*La maduración térmica genera deasfaltación*

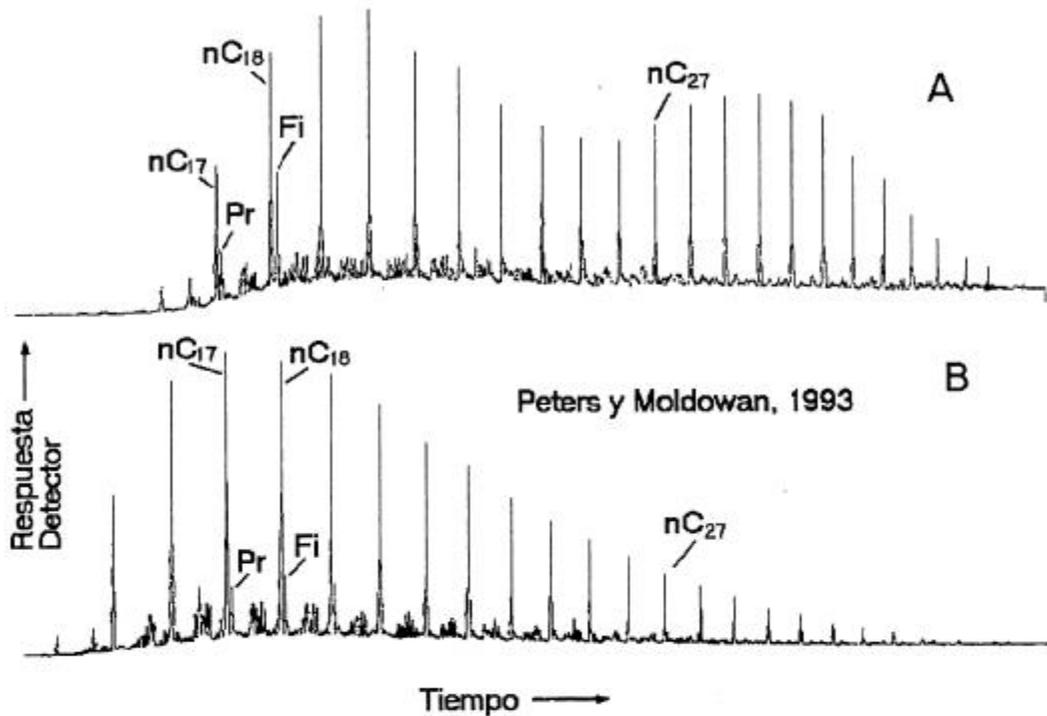


Figura 35: Cromatografía de gases para hidrocarburos saturados, sobre dos crudos generados por la misma roca fuente. Nótese las diferencias en la distribución de *n*-parafinas y las relaciones pristano/*n*-C<sub>17</sub> y fitano/*n*-C<sub>18</sub>. Tomada de Peters y Moldowan, 1993.

El crudo A exhibe una distribución de *n*-parafinas de tipo bimodal, característica de una roca madre depositada en un ambiente continental (Tissot y Welte, 1984); el crudo B ha sufrido craqueo térmico de las *n*-parafinas pesadas, mostrando una distribución de tipo unimodal, típica de rocas madres marinas. La producción de *n*-alcanos livianos, por craqueo, se refleja en una importante disminución de las relaciones pristano/*n*-C<sub>17</sub> y fitano/*n*-C<sub>18</sub> en el crudo B, respecto al crudo A.

### Segregación por Gravedad

Proceso que altera la composición del crudo en respuesta a la acción de la gravedad, observándose que los compuestos pesados (resinas y asfaltenos) descienden en la columna de petróleo, mientras que los hidrocarburos livianos se concentran en la parte superior del yacimiento. Se expresa por un cambio progresivo en la gravedad API, de valores altos en el tope hasta gravedades cada vez menores a medida que se alcanza la base del intervalo productor (Creek y Schrader, 1985; Whitson y Belery, 1994; Lira-Galeana et al., 1994).

### Fraccionamiento Evaporativo

Este proceso ha sido definido como la pérdida anormal de compuestos livianos del crudo, en el intervalo de las gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) caracterizada por una volatilización preferencial de parafinas livianas de bajo peso molecular, sobre los compuestos aromáticos de peso molecular similar en el crudo. Puede ser detectada en regiones del yacimiento asociadas con

En el Ferial según el profesor da la fracción evaporativa

fallas, o barreras de permeabilidad ineficientes, y su reconocimiento es importante porque este fenómeno permitiría la acumulación de condensados en niveles estratigráficos suprayacentes (figura 36; Thompson, 1987). De los estudios realizados por este autor sobre fraccionamiento evaporativo, se llegó a las siguientes conclusiones:

- El petróleo se vaporiza parcialmente en el yacimiento, si la roca sellante es ineficiente (permite el escape de moléculas livianas).
- Las grandes presiones de gas en solución, ocasionan escapes de fluidos a través de las fallas para formar acumulaciones independientes de gas-condensado.
- El petróleo residual generado por este proceso, muestra un fraccionamiento interno. Debido a la pérdida (escape) de hidrocarburos saturados livianos, hay un incremento en el contenido de hidrocarburos aromáticos y nafténicos respecto a las parafinas, en el petróleo residual (figura 37).

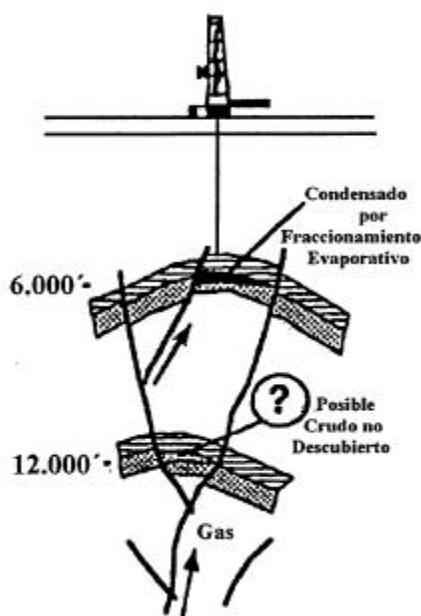


Figura 36: Diagrama esquemático del efecto del fraccionamiento evaporativo, sobre la posibilidad de prospección de depósitos profundos de crudo. Tomada de Thompson (1987).

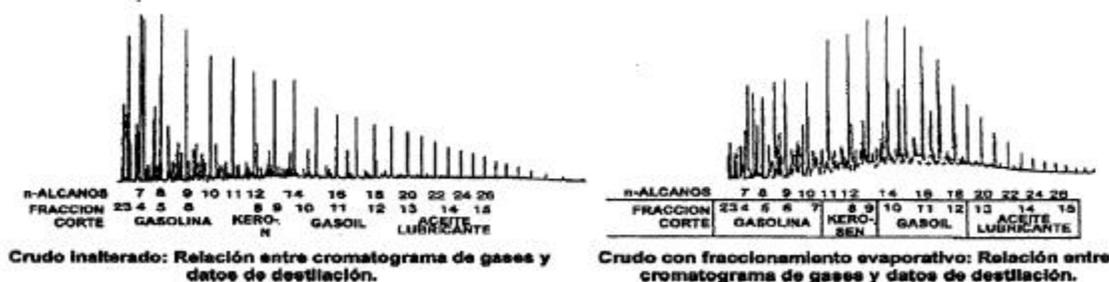


Figura 37: Efecto del fraccionamiento evaporativo sobre la composición del crudo, visto sobre la cromatografía de gases de crudo total. Tomada de Thompson (1987).



Según Thompson (1988) este proceso de alteración se fundamenta en los siguientes principios; la disposición de una molécula de un compuesto dado a pasar a la fase de vapor, depende de su presión de vapor, o más estrictamente, de su fugacidad. La fugacidad a su vez es una función que depende de varios factores, como el peso molecular, la estructura isomérica del compuesto, la clase de hidrocarburo y también es influenciada por la composición de la mezcla de hidrocarburos bajo consideración. Para el caso de los gases, el efecto del peso molecular es dominante; es decir, la fugacidad del metano es muy superior a la del etano, y así progresivamente con el propano, butano, etc., pero en el intervalo de las gasolinas, la mayoría de los compuestos poseen pesos moleculares similares. En este caso, los efectos predominantes sobre la fugacidad, serán la estructura molecular y la clase de hidrocarburo. Los hidrocarburos aromáticos se comportan de modo anómalo respecto a las parafinas y a los naftenos; su carácter dipolar (nubes $\pi$ ) induce polaridad en otras moléculas, originando complejos transitorios de alto peso molecular en la fase líquida. Este fenómeno limita relativamente la habilidad de los aromáticos de pasar a la fase de vapor, por lo cual este tipo de moléculas se acumularán en los crudos residuales. Los naftenos también tienden a concentrarse en los crudos residuales, pero en menor extensión que los aromáticos, por su rigidez respecto a la de otros tipos de alcanos y su rotación restringida, hechos que favorecen las interacciones entre moléculas del mismo compuesto (intramoleculares). Finalmente, para cualquier número de átomos de carbono determinado, los alcanos ramificados poseen una fugacidad mayor que la de los n-alcanos, por lo cual son preferencialmente concentrados en la fase de vapor. Esto último se explica por que los alcanos ramificados poseen una menor área de contacto respecto a los de cadena recta, razón por la cual las atracciones intramoleculares, a través de fuerzas de Van der Waals, son comparativamente reducidas.

### Interacción Química Fluido-Roca

La interacción química fluido-roca, también conocida como geocromatografía o cromatografía natural, consiste en la retención selectiva de moléculas heteroatómicas con grupos funcionales polares, los cuales interactúan con la superficie de las arcillas (Chakhmakhchev et al., 1983; Vanderbroucke et al., 1983; Bonilla y Engel, 1986, 1988; Zhao-An y Philp, 1987). En procesos de migración primaria, este fenómeno podría ser responsable del enriquecimiento en resinas y asfaltenos que presentan los bitúmenes en rocas madres, respecto al predominio de saturados y aromáticos que poseen los crudos geoquímicamente asociados con estos bitúmenes. Dicho de otro modo, el petróleo que no pudo abandonar la roca fuente, quedó con una mayor concentración de aquellos compuestos químicos polares que interactuaron más fuertemente con los minerales de arcilla en la roca, mientras que el petróleo que abandonó la roca madre, se llevó la mayor cantidad de aquellos compuestos no polares (hidrocarburos) que interactúan muy poco con los minerales con superficies polares de las rocas (Tissot y Welte, 1984).

En términos de migración secundaria y llenado progresivo de un depósito (yacimiento) de crudo, se ha observado en crudos pesados del campo Boscán (Escobar, 1987; Escobar y Pasquali, 1987) una tendencia de disminución relativa en la concentración de especies químicas heteroatómicas polares (resinas y asfaltenos, porfirinas) en el crudo, a lo largo del eje de migración, y aumento proporcional de moléculas no polares (hidrocarburos saturados) en la misma dirección. La construcción de curvas de isoconcentración de vanadio, porfirinas, resinas más asfaltenos, junto con un análisis detallado de la geología del campo bajo consideración, permitió a los autores detectar tendencias de variación regular en la concentración de estos parámetros geoquímicos, explicables por efecto de cromatografía natural, que posibilitaron la postulación de rutas de migración secundaria y llenado del depósito de crudos del campo Boscán en el Eoceno.

En el yacimiento cretáceo de crudos medios-livianos en el campo Alpuf (Costa Occidental del Lago de Maracaibo, figura 57, Escobar et al., 1987), también se estableció una tendencia de disminución regular en las concentraciones de vanadio, níquel, azufre, porfirinas y resinas más asfaltenos, en una dirección común (ruta de migración secundaria propuesta). Además, la concentración de los esteranos  $C_{27}$  se incrementa en el sentido antes mencionado, a expensas de los esteranos más pesados ( $C_{29}$ ) y la relación entre el diterpano tricíclico de 23 átomos de carbono y el hopano  $C_{30}$  también aumenta de modo similar. La disminución en concentración de aquellas variables geoquímicas asociadas con las partes polares del crudo, se puede explicar por cromatografía natural, mientras que el incremento en concentración de cicloalcanos livianos respecto a homólogos pesados, se explica por efectos de segregación gravitacional (Seifert y Moldowan, 1978).

La aplicación de herramientas de geoquímica de exploración y geoquímica de producción sobre veintitrés muestras de crudo, de pozos productores de la Formación Marcelina (Paleoceno) en el campo Alturitas, Estado Zulia, Venezuela (figura 38; Escobar et al., 2007a), demostró la presencia de continuidad del yacimiento, vertical y lateral, para un mismo tipo geoquímico de crudo marino. Esto permitió proponer un solo pulso de generación y expulsión de su roca madre, con posterior migración secundaria y acumulación, sin procesos ulteriores de alteración en el yacimiento.

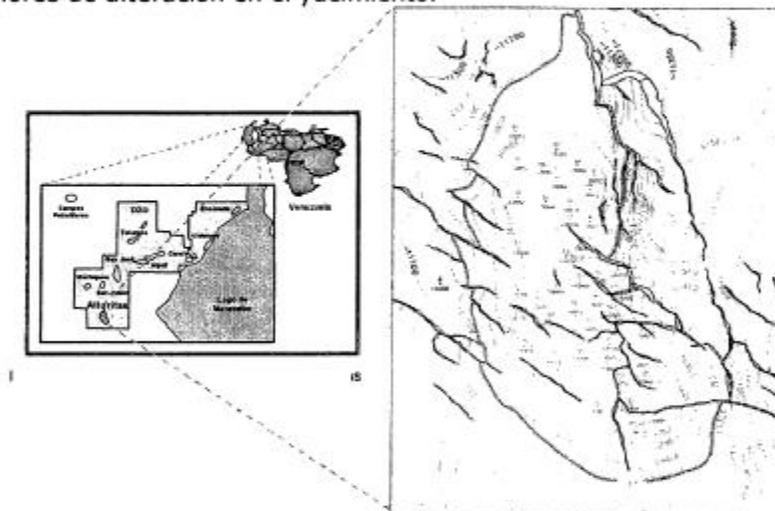


Figura 38: Pozos estudiados en el campo Alturitas. Tomada de Escobar et al. (2007a).

La figura 39 muestra un mapa estructural con la localización de los pozos (Alt-xx) y las curvas de isoconcentración de porfirinas (en ppm) y resinas más asfaltenos (en % p/p) de los correspondientes crudos. Se observa una tendencia de disminución en las concentraciones absolutas de estas variables, en el sentido generalizado sureste-noroeste, a partir del sistema principal de fallas que conforma el límite oriental de la estructura anticlinal productora de petróleo en el Paleoceno del campo Alturitas. Adicionalmente, la figura 40, la cual representa las curvas de isoconcentración de vanadio y níquel (ambos en ppm) para crudos recolectados de los pozos distribuidos a lo largo del campo, permite reconocer el mismo comportamiento para estas variables.

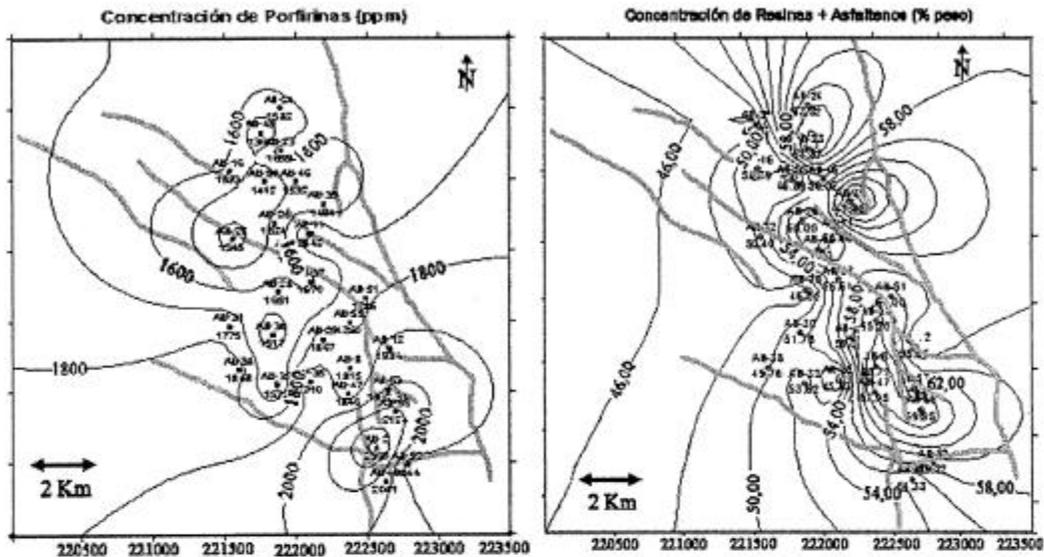


Figura 39: Mapas de isoconcentración de porfirinas, y de resinas más asfaltenos, crudos de Alturitas. Los trazos gruesos (rojo) son fallas. Tomada de Escobar et al. (2007a).

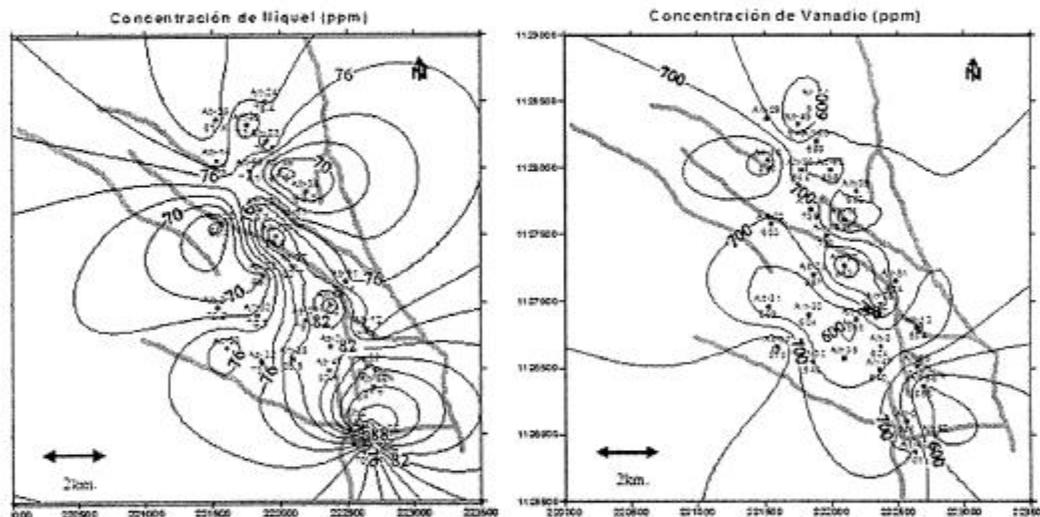


Figura 40: Mapas de isoconcentración de níquel y de vanadio, crudos de Alturitas. Los trazos gruesos (rojo) son fallas. Tomada de Escobar et al. (2007a).

Se esperaría un comportamiento similar en cuanto a las tendencias observadas en las figuras anteriores, si todos los metales traza presentes en los crudos, estuviesen presentes en forma de complejo porfirínico. A fin de establecer el uso de estas variables como parámetros independientes, se partió 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 este valor, con la cantidad total de este metal, determinado por ICP-OES en crudo total. En promedio, el vanadio asociado a estructuras porfirínicas está en el orden del 31%. El resto, estará asociado a otros complejos organometálicos del crudo que no presentan banda de absorción Soret en el espectro UV-Visible. Esto valida el uso de las variables arriba especificadas, como indicadores de rutas de migración (Escobar et al., 2007a).

Siguiendo las ideas reportadas por Talukdar et al. (1986) y Escobar (1987), se interpreta que las grandes fallas que afectan a la Cuenca del Lago de Maracaibo, han sido los medios a través del cual el petróleo generado de las rocas madres de la Formación la Luna, ha alcanzado los niveles productores del Terciario (principalmente Paleoceno, Eoceno y Mioceno). Para el caso particular del campo Alturitas (Escobar et al., 2007a), el crudo migró a través de la falla que limita al este la estructura productora, desde el Cretáceo, hasta alcanzar zonas de permeabilidad favorable a la migración lateral en rocas de la Formación Marcelina. Desde allí, el crudo se movilizó lateralmente en sentido sureste-noroeste y saturó la estructura anticlinal. La figura 41 presenta un esquema del modelo propuesto de migración secundaria.

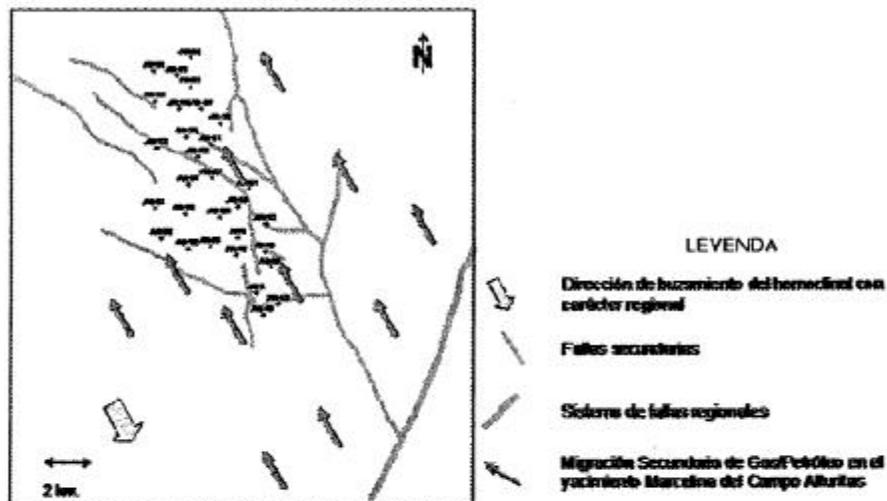


Figura 41. Esquema propuesto para la migración secundaria en el yacimiento Marcelina del Campo Alturitas. Tomada de Escobar et al. (2007a)

El crudo producido de pozos más cercanos a esta falla, arroja mayores concentraciones de vanadio y níquel por haber migrado una menor distancia. Los crudos más alejados de la falla, producidos de pozos ubicados al este de la misma, han migrado una mayor distancia, razón por la cual su concentración absoluta de V y Ni es menor, consecuencia del efecto de cromatografía natural asociado a la migración secundaria del petróleo (Al Shahristani y Al Athyia, 1972; Lewan, 1984). Nótese que a pesar de tener variaciones en la concentración de estos metales traza por efecto del proceso de migración, los cocientes V/Ni se mantienen constantes (9,4 a 10,8), ratificando la presencia de un solo tipo de crudo en el campo Alturitas (Tissot y Welte, 1984).



*Julio Pacheco*



## TEMA 5.- ESTUDIO GEOQUÍMICO DEL PETRÓLEO

La composición del petróleo acumulado en una trampa, es el resultado de una serie de factores, tales como la naturaleza de la materia orgánica que le dio origen, su evolución térmica, el proceso de migración, la posibilidad de alteraciones post-acumulación en el depósito, etc. (Tissot y Welte, 1984). El estudio geoquímico del crudo, consiste en la caracterización y determinación de la composición química del mismo, en términos de sus constituyentes (parafinas, azufre, metales traza, etc.) con el propósito de establecer los procesos naturales responsables de la composición específica encontrada.

Los principales procesos geológicos que influyen de modo más determinante la composición final de los crudos, son los siguientes (Tissot y Welte, 1984):

- El paleoambiente depositacional; materia orgánica marina vs. continental, roca madre detrítica o carbonática, Eh, pH.
- La evolución térmica; historia de soterramiento de la roca madre, gradientes geotérmicos.
- La historia de migración del crudo y llenado de las trampas.
- La alteración del crudo en el depósito; biodegradación, fraccionamiento evaporativo, etc.

En tal sentido, el análisis composicional más comúnmente empleado en la geoquímica del petróleo, comprende una serie de determinaciones químicas, tales como el análisis SAR/A (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos); la cromatografía de gases, tanto sobre crudo total, para identificar la huella digital del crudo, como sobre las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos; la cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas sobre estas mismas fracciones, enfocada hacia el estudio de biomarcadores; y la cuantificación de porfirinas, azufre, vanadio y níquel.

Toda esta información, puede ser orientada hacia la búsqueda de nuevos yacimientos (estudios de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre), a través de las distintas aplicaciones de la geoquímica de exploración. También, puede ser de utilidad en la geoquímica de producción, la cual está abocada hacia el manejo eficiente de yacimientos maduros y prospectos marginales. El primer tópico, será considerado a continuación.

### Geoquímica de Exploración: Correlaciones Geoquímicas

La figura 42 representa una sección hipotética en un área en la cual se realiza una exploración con fines petroleros. En la misma, se muestra la ubicación del pozo 1, el cual arrojó volúmenes comercialmente interesantes de crudo, y el pozo 2, pozo stratigráfico con fines de revisión de las unidades geológicas presentes en la cuenca, el cual resultó seco. Del estudio realizado sobre las rocas del pozo 2, se estableció la presencia de una unidad con características de roca madre (indicada en la figura). Los estudios geofísicos arrojan tres nuevos prospectos, denotados con las letras A, B y C. La geoquímica del petróleo puede aportar directrices acerca de cual debe ser considerado el principal objetivo exploratorio. Un ejercicio de correlación entre el crudo obtenido del pozo 1 y las muestras de roca madre recolectadas en el pozo 2, puede ser la clave para resolver este problema.

Uno de los problemas fundamentales de la geoquímica orgánica del petróleo, de gran interés económico, es el establecimiento de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre. Las primeras pueden definirse como el establecimiento de nexos genéticos entre varias muestras de crudo procedentes de distintos pozos perforados en una cuenca sedimentaria. Las

correlaciones crudo-crudo se fundamentan en la comparación entre ciertas características o parámetros geoquímicos que han sido previamente determinados sobre los crudos.

Con el ejercicio de realizar correlaciones crudo-crudo, se pretende conocer si los crudos han sido derivados de una, o varias, rocas fuentes. A pesar de que las correlaciones crudo-crudo no permiten saber de hecho, cual es la roca madre de los mismos, si permiten el reconocimiento de las características del ambiente deposicional de esta roca, lo cual facilita la escogencia de los mejores intervalos de posibles rocas madres, presentes en una columna sedimentaria, para realizar posteriormente correlaciones crudo-roca madre.

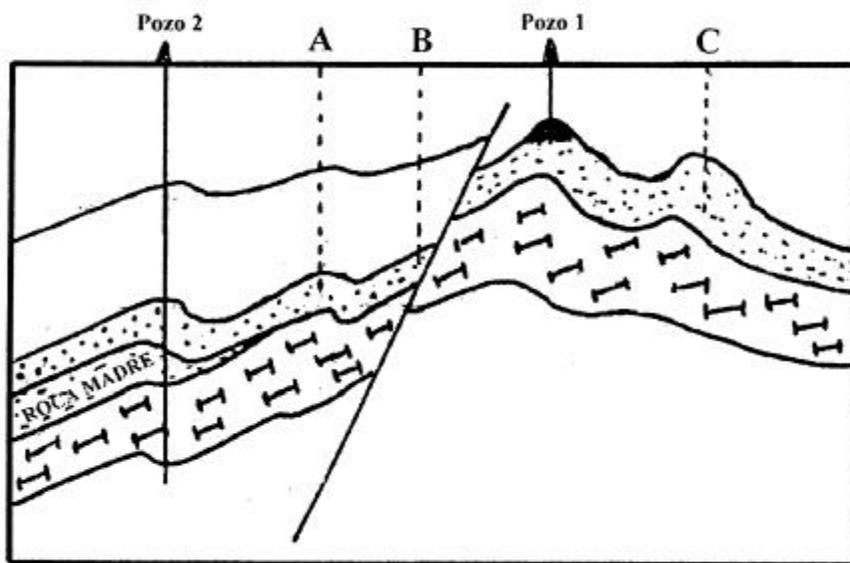


Figura 42: Sección hipotética a lo largo de un área en etapa de exploración temprana. Tomado de Waples (1981).

En la situación representada en la figura 42, si se establece una correlación entre el crudo presente en el pozo 1 y la roca madre, la localización A se vuelve el objetivo exploratorio principal. La selección del objetivo B depende de la historia tectónica del área. Si no hay correlación entre el crudo del pozo 1 y la roca madre del pozo 2, el punto C se transforma en el principal objetivo exploratorio.

Una correlación crudo-roca madre puede ser definida como la determinación de nexos genéticos entre muestras de petróleo procedentes de distintos yacimientos, y el material orgánico asociado a un estrato sedimentario con características geoquímicas de roca fuente. Similar al caso anterior, las correlaciones se realizan por comparación entre una serie de características composicionales, que han sido determinadas sobre los materiales orgánicos objeto del estudio.

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



roca madre, que permitan reconocer el origen de los crudos, es de mucha importancia en la definición de nuevos objetivos exploratorios (Escobar, 1987).

La escogencia de los parámetros composicionales a ser correlacionados, dependerá de la evaluación previa de una serie de procesos de alteración que pueden afectar al crudo, no solamente durante su migración, sino posterior a su acumulación en el yacimiento. Procesos tales como la cromatografía natural asociada a la migración, la biodegradación, el lavado por aguas, la deasfaltación y la maduración térmica en el yacimiento, afectan de diverso modo a ciertas características de los crudos a correlacionar. En adición, debe considerarse el hecho que una roca madre genera crudos de distintas composiciones a medida que es soterrada a mayores profundidades, con el consiguiente aumento en la temperatura. Todo esto significa que debe realizarse una evaluación previa de los parámetros a comparar, a objeto de asegurarse en lo posible de que tales variables no han sido alteradas por los procesos antes descritos. Es importante recalcar el hecho que un estudio de correlaciones geoquímicas confiable, debe estar soportado como mínimo por tres o cuatro parámetros independientes de correlación, de modo de minimizar, en lo posible, el efecto de los diversos procesos antes mencionados, y brindar validez científicamente rigurosa (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).

Como una manera de garantizar el éxito del ejercicio de correlacionar crudos con rocas madres, Curialé (2008) presenta las siguientes recomendaciones: (1) Seleccione muestras representativas utilizando métodos estadísticamente defendibles. (2) Establezca la variabilidad composicional inherente para cada roca madre prospectiva, tanto lateral como temporal, debida tanto a las características depositacionales como a la madurez térmica. (3) Evalúe la posibilidad de cambios en la composición del crudo, tanto durante su migración, como en el depósito, gracias a procesos de alteración. (4) Soporte cada correlación con la historia de migración derivada de un modelo tipo 4D. (5) Reevalúe los resultados de las correlaciones, con datos frescos provenientes de nuevos esfuerzos exploratorios. De esta manera, no solo se incrementa la credibilidad y fiabilidad de la correlación, sino que se obtienen datos y parámetros de riesgo que podrán ser empleados directamente en la evaluación de la cuenca.

Los parámetros más comúnmente empleados en la literatura, para llevar a cabo estas correlaciones, son la distribución de n-parafinas, o de hidrocarburos aromáticos, ambas por cromatografía de gases; la relación pristano/fitano; la distribución de esteranos y terpanos por cromatografía de gases-espectrometría de masas; y la relación vanadio/níquel. Recientemente, se han incorporado nuevas variables, como por ejemplo los diagramas Estrella, y relaciones entre otros biomarcadores como por ejemplo los benzotiofenos y los benzocarbazoles (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996). Estas determinaciones químicas a ser realizadas sobre crudos y bitúmenes, serán discutidas a continuación.

### **Análisis SARA**

La determinación de las cuatro familias de compuestos químicos que conforman el crudo, en términos de la concentración de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, permitió establecer un sistema de clasificación de crudos (figura 3; Tissot y Welte, 1984).

La representación de estas variables, en un diagrama ternario que incluye hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas más asfaltenos en los tres vértices del mismo (figura 43), posibilitó a Tissot y Welte (1984) la inclusión de 636 muestras de crudos de todo el mundo, incluyendo algunos crudos pesados y asfaltos de arenas bituminosas. El gráfico permite reconocer en primer término un campo de isofrecuencias, correspondiente a una concentración de hidrocarburos saturados en el orden de 60% en peso, que determina la

familia de crudos normales (maduros, no alterados) que generalmente son del tipo parafínico-nafténico (Tissot y Welte, 1984). Un segundo grupo de crudos, normales, con tenores de saturados en el orden de 35-40% en peso, representan crudos de carácter más aromático. El tercer grupo, con valores de resinas más asfaltenos superiores a 40% en peso, constituyen una familia de crudos pesados y asfaltos, muy probablemente alterados, aunque este subgrupo abarca también crudos pesados inmaduros térmicamente (Tissot y Welte, 1984).

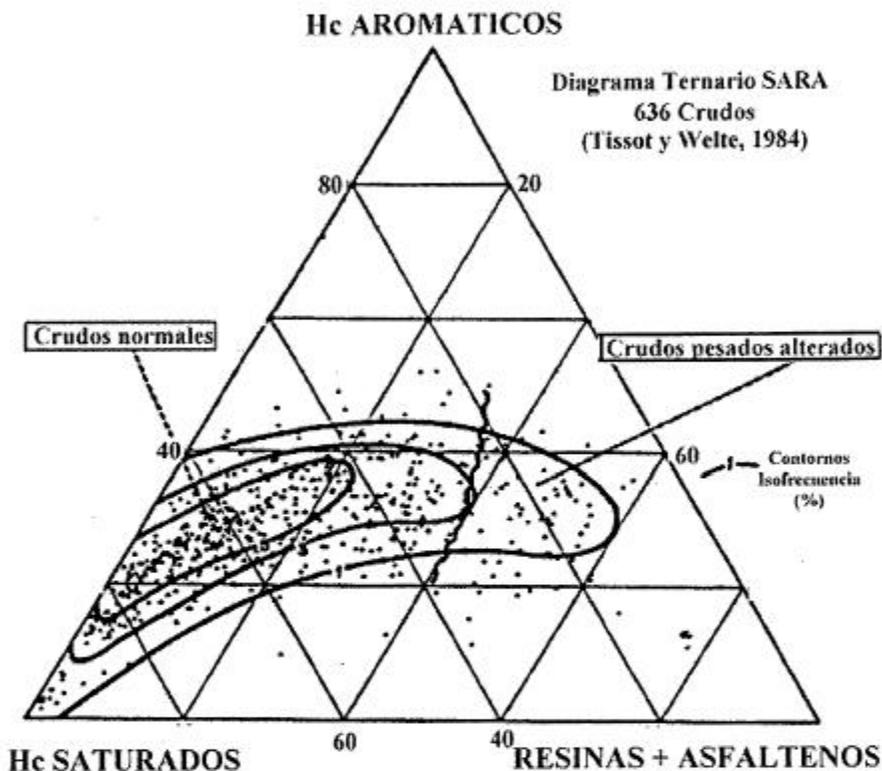


Figura 43: Diagrama ternario (Saturados/Aromáticos/Resinas más Asfaltenos) que incluye la composición de 636 crudos de todo el planeta. Tomada de Tissot y Welte (1984).

### Análisis de Saturados y Aromáticos por Cromatografía de Gases

La figura 44 muestra el resultado del análisis por cromatografía de gases, de una fracción de hidrocarburos saturados  $C_{15}^+$  de un crudo convencional. Esta figura, representa una gráfica de respuesta relativa del detector utilizado en el equipo (detector de ionización a la llama, o FID), respecto al tiempo de retención de los distintos compuestos. Se muestra en ella una serie de señales, cada una correspondiendo a un hidrocarburo saturado específico, aunque también aparecen "lomos" o "jorobas", atribuidas a cicloparafinas que la columna cromatográfica no fue capaz de separar (resolver). Se identifican una serie de señales prominentes a espaciados regulares entre ellas, correspondiendo cada pico a una n-parafina específica (entre  $C_{10}$  y  $C_{40}$ ). También se ven los principales hidrocarburos isoprenoides acíclicos presentes en este tipo de muestras (fitano  $C_{20}$ ; pristano  $C_{19}$ ; nor-pristano,  $C_{18}$ ; farnesano,  $C_{15}$ ), así como la región donde eluyen dos familias importantes de alcanos nafténicos; los hopanos y los esteranos (se analizan por cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas).

La distribución de n-parafinas ha sido generalmente utilizada como un indicador del ambiente depositacional de la roca madre (Leythaeuser y Welte, 1969; Tissot y Welte, 1984). La materia orgánica depositada en un ambiente marino consiste principalmente en fitoplancton con cantidades menores de zooplancton y algas bénticas. El patrón de distribución de n-parafinas característico de la evolución térmica de este material, generalmente de tipo unimodal, consiste predominantemente de n-parafinas de peso molecular comprendido entre  $C_{12}$  y  $C_{20}$  con un máximo frecuente en  $C_{15}$  y  $C_{17}$ , visto en el cromatograma de gases.

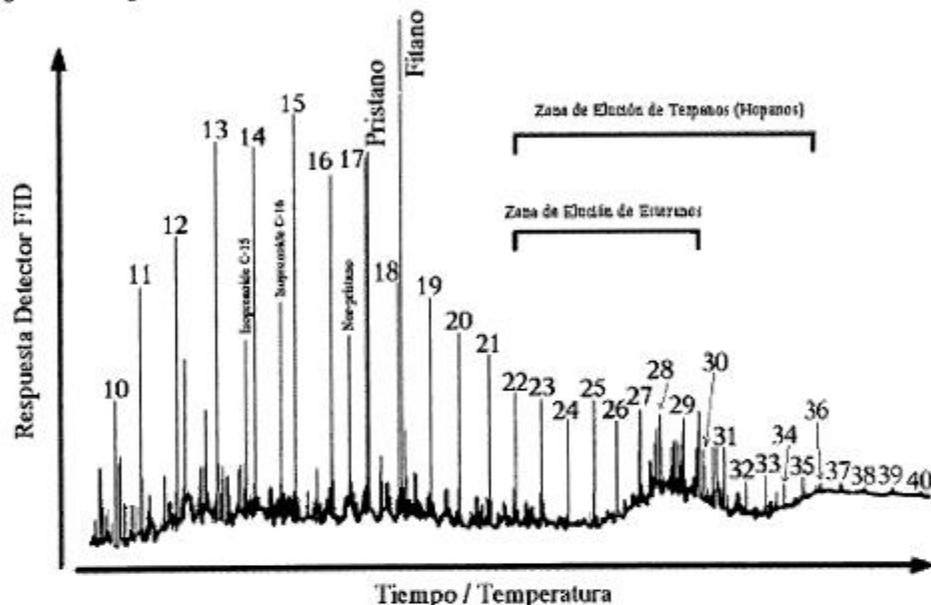


Figura 43: Cromatograma de gases típico para la fracción  $C_{15}^+$  de hidrocarburos saturados de un crudo marino no alterado. Tomada de Peters y Moldowan (1993).

Por otro lado, la materia orgánica acumulada en un ambiente continental consta principalmente de restos de plantas superiores como raíces, tallos y hojas, con presencia de polen, esporas, cutículas y ceras, materiales conformados por parafinas pesadas. Sus constituyentes son más evolucionados y complejos que los de origen marino, generando moléculas de mayor peso molecular; así, el patrón de distribución de las n-parafinas en este caso, consistentemente de tipo bimodal, presenta un segundo máximo consistente de n-alcanos de peso molecular comprendido entre  $C_{25}$  y  $C_{33}$ , con un máximo frecuente entre  $C_{27}$  y  $C_{29}$  (Kollattukudy, 1970; figura 44).

Otro parámetro importante para reconocer el nivel de madurez térmica de la roca madre que dio origen al crudo, derivado de la distribución de n-parafinas por cromatografía de gases, es el Índice Preferencial de Carbonos (CPI = Carbon Preference Index; Bray y Evans, 1961).

El método del IPC = Índice Preferencial de Carbono (CPI = Carbon Preference Index), propuesto originalmente por Bray y Evans (1961), se fundamenta en el cambio progresivo en la distribución de los n-alcanos de cadena larga durante la maduración de la materia orgánica. Los alcanos en las plantas están presentes formando parte de moléculas de ácidos grasos y otros lípidos, con números par de átomos de carbono. La descomposición inicial de la materia orgánica, cuando transcurre en una columna de agua oxigenada, se traduce en la decarboxilación de la molécula, con producción de n-parafinas con número impar de átomos

de carbono (Cooper y Bray, 1963; Robinson, 1980). Bajo estas circunstancias, existe una fuerte predominancia de *n*-parafinas con números impar de átomos de carbono en los sedimentos recientes (figura 45).

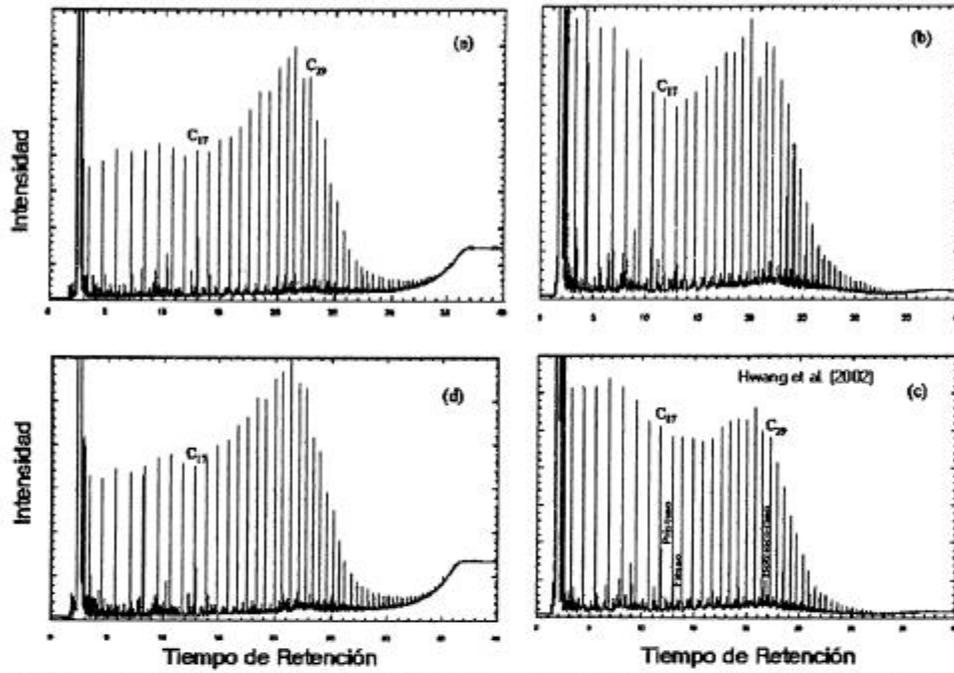


Figura 44: Cromatograma de gases para crudos derivados de rocas madres continentales, mostrando un patrón de distribución de *n*-parafinas, del tipo bimodal. Botriococano es un isoprenoide acíclico  $C_{34}$ , característico de ambientes lacustres de agua dulce (Moldowan y Seifert, 1980). Tomado de Hwang et al. (2002).

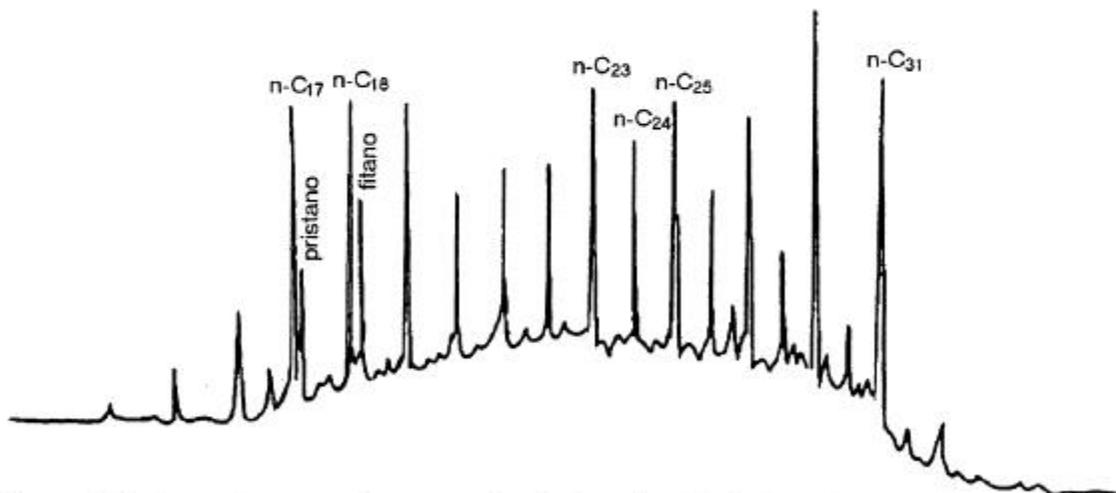


Figura 45: Cromatograma de gases de la fracción de hidrocarburos saturados de un bitumen, mostrando un patrón de predominancia de las *n*-parafinas de números de átomos de carbono impares sobre las pares, hecho este característico del bajo nivel de madurez térmica de su roca madre. Tomada de Pu y Baishen (1988).



Por otro lado, durante la catagénesis, la degradación térmica del kerógeno trae como consecuencia la generación de nuevos alcanos sin alguna predominancia específica, los cuales van diluyendo progresivamente a los hidrocarburos preexistentes, trayendo como consecuencia la desaparición progresiva de la preferencia hacia las moléculas con números impares de átomos de carbono, a tal punto que esta dominancia impar desaparece en el máximo del pico de generación de petróleo líquido. Las ecuaciones que más comúnmente han sido empleadas para describir este fenómeno son las siguientes:

1.- La definición original de Bray y Evans (1961), la cual utiliza el intervalo n-C<sub>24</sub> - n-C<sub>34</sub>:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \frac{(\%C_{25} + \%C_{27} + \dots + \%C_{33} \text{ impares})}{(\%C_{24} + \%C_{26} + \dots + \%C_{32} \text{ pares})} + \frac{(\%C_{28} + \%C_{27} + \dots + \%C_{33} \text{ impares})}{(\%C_{26} + \%C_{28} + \dots + \%C_{34} \text{ pares})}$$

2.- Philippi (1965) utilizó la dominancia del alcano n-C<sub>24</sub> en el intervalo C<sub>28</sub> - C<sub>30</sub>:

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

3.- Scalan y Smith (1970) utilizaron una expresión adaptable a cualquier intervalo de cinco átomos de carbono:

$$\text{OEP} = \left[ \frac{C_i + 6 C_{i+2} + C_{i+4}}{4 C_{i+2} + 4 C_{i+4}} \right]^{(-1)^{i-1}} \quad (\text{OEP=Odd-Even Predominance})$$

Al igual que para otros indicadores de madurez, el parámetro CPI tiene ciertas limitaciones. Estos valores pueden estar influenciados por el tipo de materia orgánica; de hecho, se ha mencionado que la distribución de n-parafinas en sedimentos recientes depende del aporte de restos de vegetales superiores (ceras, cutículas, resinas, etc.); sin embargo, estos n-alcanos de alto peso molecular podrían localmente ser aportados por otras fuentes, como ciertas algas planctónicas y bacterias, que no generan la predominancia impar de los n-alcanos de cadenas largas. Así, los valores de CPI, aun para tales sedimentos recientes, estarán alrededor de 1,0. Este hecho podría explicar alternancias verticales o laterales de valores altos y bajos de CPI, aun a cortas distancias (Tissot et al., 1977). Finalmente, debe mencionarse que en secuencias jóvenes de carbonatos o evaporitas, se ha reportado predominancias pares (valores de CPI de 0,8 o menores). Debido a que la columna de agua donde transcurre la descomposición inicial de la materia orgánica es de carácter reductor, no ocurre decarboxilación, sino reducción directa del ácido graso a n-parafina, dando predominancia de moléculas con número par de átomos de carbono (Hunt 1996). Esto debe ser también interpretado como un criterio de inmadurez térmica.

Los hidrocarburos isoprenoides acíclicos pristano y fitano, presentes en crudos y bitúmenes no alterados, son derivados de las transformaciones que sufre la molécula de la clorofila en los medios naturales de acumulación de materia orgánica. Por hidrólisis, este compuesto da origen a una molécula de feofitina a (precursora de las porfirinas) y otra de fitol. Este último alcohol puede ser directamente reducido (ambiente fuertemente reductor) para formar fitano (C<sub>20</sub>), o ser oxidado y decarboxilado (ambiente ligeramente oxidante) para dar origen al pristano (C<sub>19</sub>). La figura 46 muestra estos procesos.

Debido a que el pristano representa un producto de un proceso oxidativo (decarboxilación), la relación pristano/fitano (Pr/F) tiende a ser alta en ambientes de acumulación de materia orgánica relativamente oxidantes, como por ejemplo pantanos de turba. En ambientes

anóxicos, los procesos reductores prevalecen sobre la decarboxilación, observándose valores bajos para esta relación (Powell y McKirdy, 1973).

En estudios de correlación de crudos, las relaciones entre los hidrocarburos isoprenoides y sus n-parafinas asociadas (pristano/n-C<sub>17</sub> y fitano/n-C<sub>18</sub>) son comúnmente utilizadas, ya que suministran información acerca de la maduración, biodegradación y origen de la roca madre (Connan y Cassou, 1980; Shanmugan, 1985; Talukdar et al., 1993; Hunt, 1996). Las relaciones bajo consideración disminuyen con el incremento en la madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de n-parafinas a partir del kerógeno, como resultado del incremento en su maduración con la temperatura. Estas relaciones aumentan con el progresivo incremento en la biodegradación (sirven como indicadores de biodegradación incipiente), debido a la pérdida de n-alcanos por acción de las bacterias.

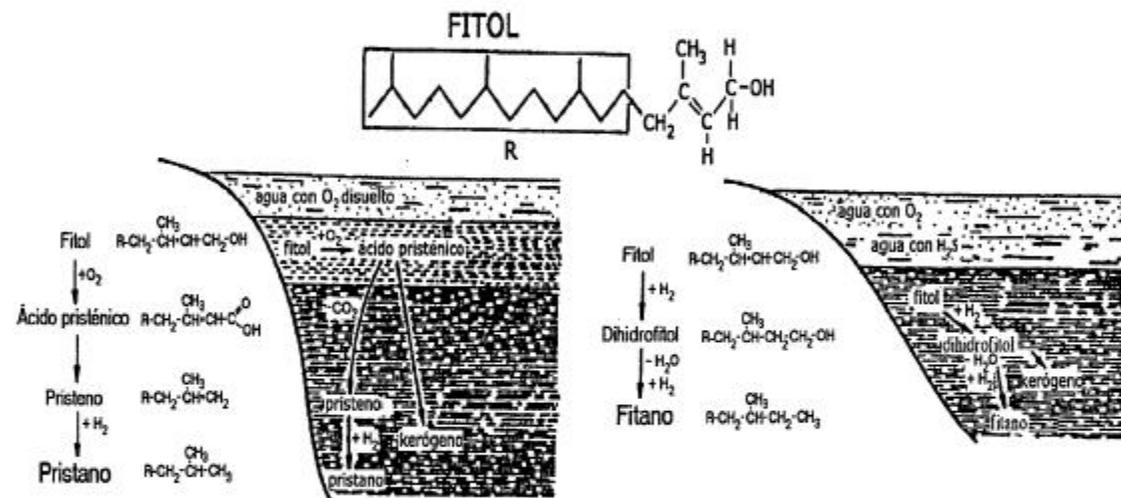


Figura 46: Esquema de formación de fitano y pristano a partir del fitol, alcohol derivado de la degradación de la clorofila. Tomado de Tissot y Welte (1984).

Como una aplicación de lo anteriormente expuesto, Hunt, (1996) presenta una gráfica de pristano/n-C<sub>17</sub> vs. fitano/n-C<sub>18</sub> (figura 47), el uso de la cual permite clasificar crudos y extractos de rocas de acuerdo a su origen, incluyendo el nivel de oxido-reducción de su paleoambiente depositacional. Crudos parafinosos continentales de Australia (Gippsland), derivados posiblemente de carbones (kerógeno tipo III) se ubican en la parte superior del gráfico. En contraposición, crudos marinos generados de la Formación La Luna de la Cuenca del Lago de Maracaibo en Venezuela, constituidas por rocas madres depositadas en paleoambientes reductores (kerógeno tipo II), se agrupan en la parte inferior del mismo (figura 47).

La distribución de compuestos aromáticos en crudo o en bitumen, vista por cromatografía de gases, es una herramienta ampliamente utilizada como parámetro de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre (Tissot y Welte, 1984). Se ha demostrado que en la zona correspondiente a la ventana del petróleo, las relaciones entre benzo- y dibenzotiofenos (DBT) (Ho et al., 1984; Hughes et al., 1984; Hudges, 1985), fenantrenos (F) (Radke et al., 1982; Radke y Welte, 1983) y naftalenos (N) (Alexander et al., 1984, 1985; Radke et al., 1986; figura 48), cambian en una forma regular con el incremento en la madurez térmica de la materia orgánica.

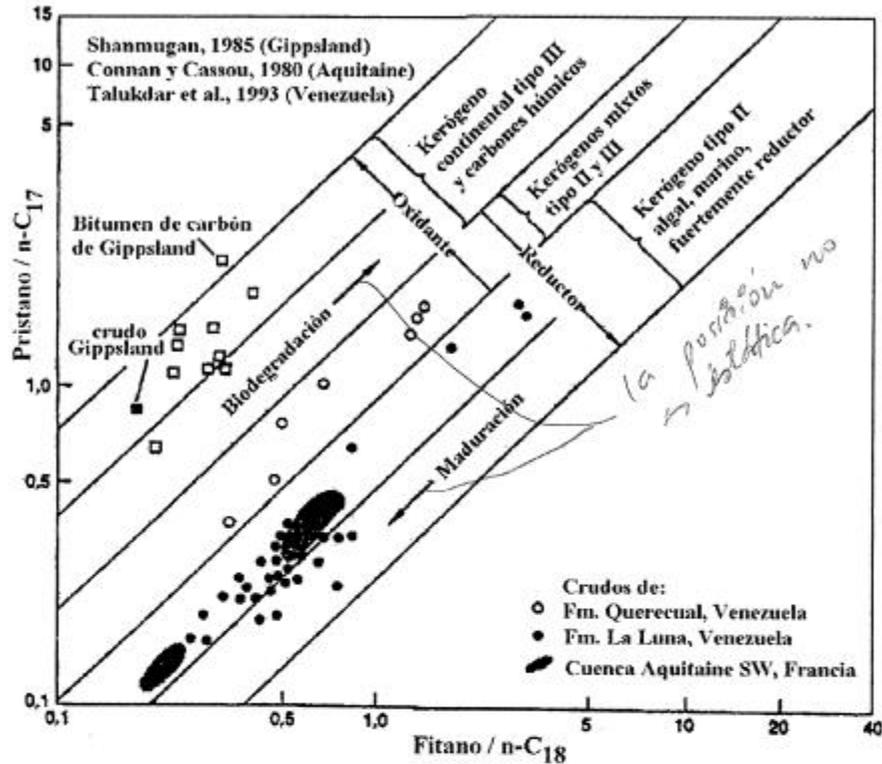


Figura 47: Relación pristano/ $n\text{-C}_{17}$  vs. Fitano/ $n\text{-C}_{18}$ , mostrando campos para distintos tipos de kerógenos, así como tendencias de incremento, en la madurez térmica o el nivel de biodegradación, de la muestra bajo estudio. Tomada de Hunt (1996).

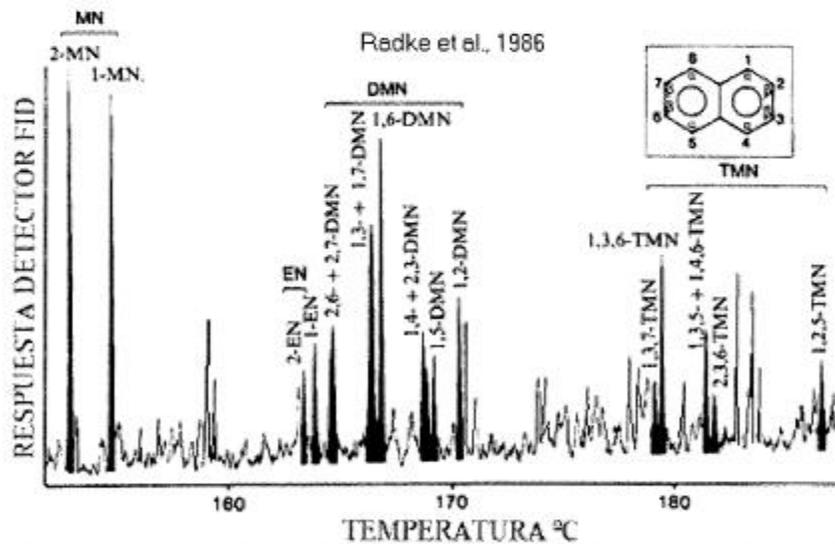


Figura 48: Cromatograma parcial de la fracción de compuestos diaromáticos de un bitumen de la Formación Posidonia Shale (Alemania), mostrando la distribución de naftalenos, metilnaftalenos (MN), etilnaftalenos (EN), dimetilnaftalenos (DMN) y trimetilnaftalenos (TMN). Tomada de Radke et al. (1986).

Douglas et al. (1996) recomiendan las siguientes relaciones diagnósticas para correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre:

$$C2\text{-DBT}/C2\text{-F (\%)} = 100 \times [C2\text{-dibenzotiofenos} / (C2\text{-dibenzotiofenos} + C2\text{-fenantrenos})]$$

$$C3\text{-DBT}/C3\text{-F (\%)} = 100 \times [C3\text{-dibenzotiofenos} / (C3\text{-dibenzotiofenos} + C3\text{-fenantrenos})]$$

$$C3\text{-DBT}/C3\text{-C (\%)} = 100 \times [C3\text{-dibenzotiofenos} / (C3\text{-dibenzotiofenos} + C3\text{-crisenos})]$$

Hudges et al. (1995) establecieron que las relaciones dibenzotiofeno/phenantreno y pristano/fitano en crudos, acopladas, permiten inferir el ambiente depositacional de sus rocas madres, y su litología. Una gráfica de DBT/F vs. Pr/Fi, medida sobre 75 crudos provenientes de 41 rocas madres del Ordovícico al Mioceno (figura 49), permiten clasificar los crudos en los siguientes grupos: Carbonatos marinos; carbonatos marinos mezclados y lacustres ricos en sulfatos; lacustres pobres en sulfatos; lutitas marinas y lacustres; y, lutitas carbonosas y carbones fluviales y fluviodeltaicos. Por sí sola, la relación DBT/F constituye un excelente indicador de litologías, donde las calizas > 1 y las lutitas < 1.

Este esquema de clasificación está basado sobre las premisas de que tales relaciones reflejan los diferentes regímenes de pH y Eh que se originan de los principales procesos químicos y microbiológicos que ocurren durante la diagénesis temprana de los sedimentos. La relación DBT/F refleja la disponibilidad de azufre reducido, para ser incorporado en la materia orgánica, y la relación Pr/Fi manifiesta las condiciones redox en el ambiente depositacional.

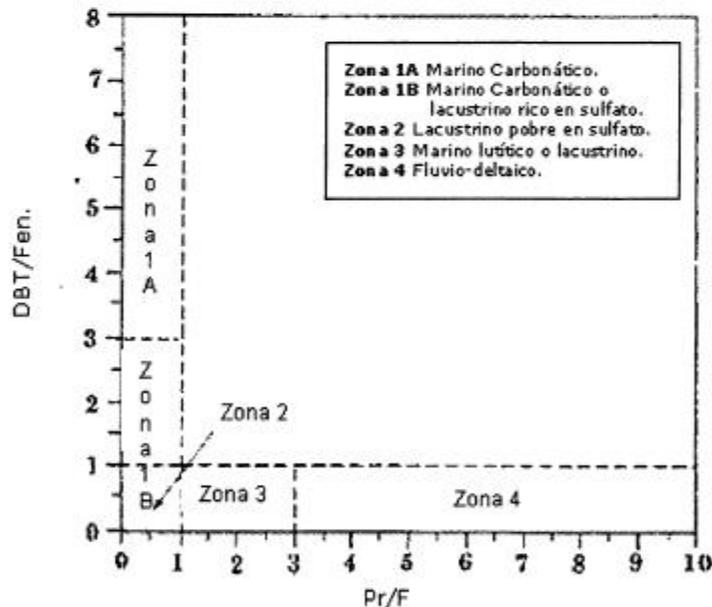


Figura 49: Relación dibenzotiofeno/phenantreno (DBT/F) vs. pristano/fitano (Pr/Fi), para revisar ambiente depositacional y litología de la roca madre. Tomada de Hughes et al. (1995).

En años recientes, se han incrementado las aplicaciones en geoquímica de petróleo de estudio de la fracción de hidrocarburos  $C_{15}$ , obtenida del análisis cromatográfico de crudo total (incluye saturados y aromáticos). Los resultados obtenidos, han sido orientados hacia el reconocimiento de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre (Williams, 1968) y la discriminación de procesos de alteración (Thompson, 1987).

Williams (1968) presentó el que se ha constituido en el trabajo más citado en la literatura de geoquímica acerca del tópico de correlaciones geoquímicas. La figura 50 muestra dos diagramas ternarios de correlación entre las concentraciones totales de n-alcenos, alcanos ramificados y cicloalcanos, en el intervalo  $C_4$ - $C_7$  de más de 180 crudos y bitúmenes de rocas, todos pertenecientes a la Cuenca de Williston (EEUU).

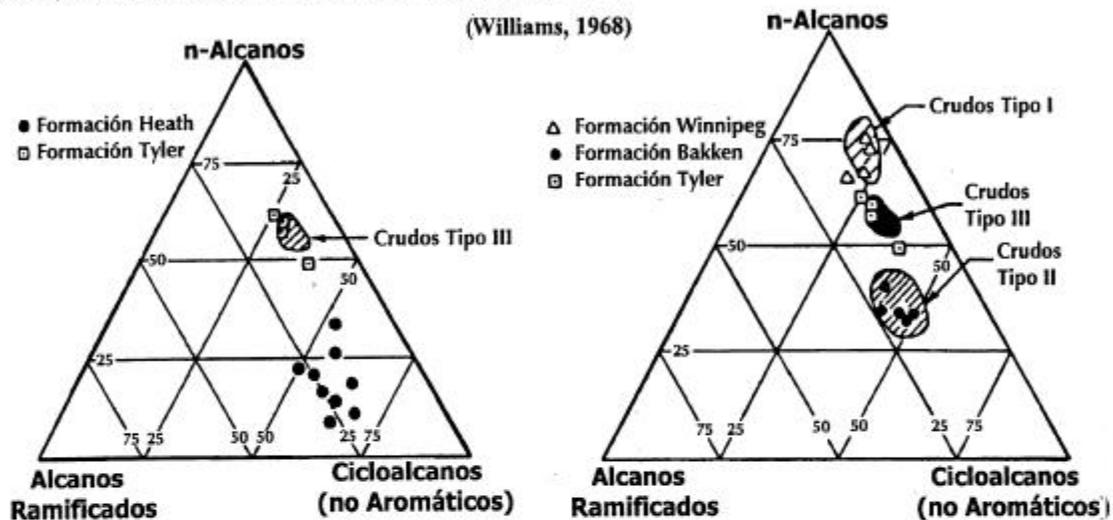


Figura 50: Distribución de hidrocarburos saturados  $C_4$ - $C_7$  en bitúmenes de unidades con características de roca madre y en crudos, todos de la cuenca de Williston, EEUU. Tomado de Williams (1968).

El triángulo ubicado a la derecha, demuestra distintos campos composicionales para los tres tipos de crudos presentes en esta cuenca (correlación crudo-crudo), junto con la ubicación para cada campo de bitúmenes correspondientes a su respectiva roca madre (correlación crudo-roca madre). Así, los crudos tipo I se originaron de la Formación Winnipeg, los petróleos tipo II de la Formación Bakken y los fluidos orgánicos tipo III de la unidad Tyler. Esta última unidad resultó litológicamente similar a la Formación Heath (ver triángulo izquierdo) y ambas presentaron características de roca madre, pero claramente se distingue, en el triángulo de la izquierda, cual de las dos unidades dio origen a los crudos tipo III.

Un análisis detallado de la fracción de gasolina en crudo total (Thompson, 1987), permitió la definición de una serie de relaciones [(benceno/n-hexano); (tolueno/n-heptano); (m- y p-xileno/n-octano)] definidas por el autor como aromaticidad, las cuales son una medida de fraccionamiento evaporativo (figura 50), ya que valores altos de la misma, son característicos de los crudos residuales que han sufrido un avanzado efecto de pérdida de fracciones livianas por tal proceso de alteración. Otros cocientes definidos por el antes citado autor, [(n-hexano + n-heptano)/(ciclohexano + metilciclohexano)] y (n-heptano/metilciclohexano)] definen parafinidad, cuyos valores crecientes son una medida de los crudos con madurez térmica mayor, los cuales no han sufrido cambios o pérdidas de

fases; y cuyos valores decrecientes son una medida de aumento en la biodegradación del petróleo (figuras 51 y 52).



Figura 51: Relación de Aromaticidad vs. Relación de Parafinicidad, mostrando campos composicionales de crudos con distintos grados de alteración (Thompson, 1987).

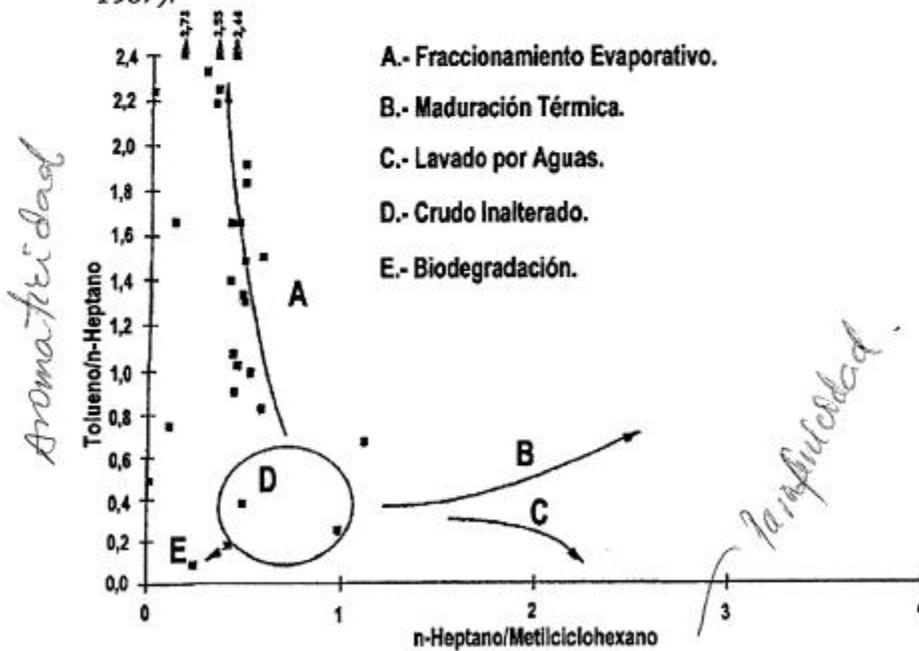
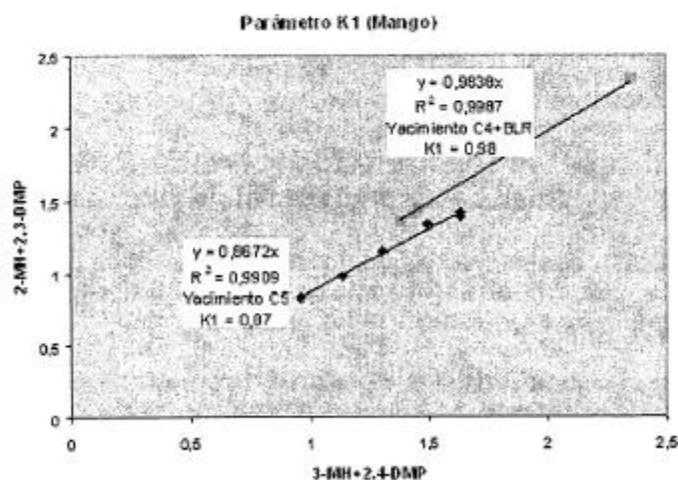


Figura 52: Relación de Aromaticidad vs. Relación de Parafinicidad, mostrando distribuciones de crudos en función de los distintos procesos de alteración (Thompson, 1987).

El uso de relaciones entre las concentraciones de hidrocarburos livianos, particularmente alcanos C<sub>7</sub>, para correlacionar familias de crudos, determinar procesos de alteración y establecer continuidad de yacimientos, se ha incrementado en años recientes gracias a los trabajos pioneros de Mango (1990, 1994). Este autor demostró que las relaciones entre varios heptanos, particularmente 2- y 3-metil heptano respecto a 2,4 y 2,3 dimetilpentanos, así como iso- y cicloheptano respecto a los dimetilciclopentanos, permanecían invariables durante el proceso completo de expulsión y acumulación del petróleo. Los parámetros claves son:

- P1 = n-heptano (n-C<sub>7</sub>).
- P2 = 2-metilhexano + 3-metilhexano (2-MeC<sub>6</sub> + 3-MeC<sub>6</sub>).
- P3 = 3-etilpentano + 2,2-dimetilpentano (DMP) + 2,3-DMP + 2,4-DMP + 3,3-DMP  
(3-EtC<sub>5</sub> + ΣdiMeC<sub>5</sub> (2,2- +2,4- +3,3- +2,3-)).
- K1 = 2-metilhexano + 2,3-DMP / 3-metilhexano + 2,4-DMP  
(2-MeC<sub>6</sub>+2,3diMeC<sub>5</sub>)/(3-MeC<sub>6</sub>+2,4diMeC<sub>5</sub>).
- N2 = 1,1-dimetilciclopentano (DMCP) + cis-1,3-DMCP + trans-1,3-DMCP  
(ΣdiMecicloC<sub>5</sub> (1,1- +1,c3- +1,t3-)).
- X2 = N2 / P3.

El uso de las variables de Mango como índices de correlación crudo-crudo, ha sido propuesta por Ten Haven (1996) y Obermajer et al. (2000). A continuación, un ejemplo. El estudio geoquímico de once muestras de pozos productores en el área VLA-6/9/21 del Bloque I, Segregación Lagomar, Lago de Maracaibo, Venezuela (Escobar et al., 2001b), establecidas como un solo tipo geoquímico de crudo maduro, permitió postular que aquellos acumulados en las areniscas C5 de la Formación Misoa (Eoceno) han sido formados a partir de una región de la Formación La Luna (Cretáceo) de menor madurez térmica y más alto grado de anoxia en su ambiente depositacional, que la porción de la Formación La Luna, fuente de los crudos en los niveles C4 (Misoa) + BLR (parte basal de la Formación La Rosa, Mioceno, Escobar et al., 2001a). El análisis cuantitativo detallado de los hidrocarburos en el intervalo C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> por cromatografía de gases y la aplicación de los parámetros moleculares definidos por Mango (1990, 1994), en los crudos objeto de estudio, arrojó los siguientes resultados (figuras 53 y 54):



**Figura 53:** 2-metilhexano + 2,3-dimetilpentano vs. 3-metilhexano + 2,4- dimetilpentano (parámetro K1 de Mango), en crudos de yacimientos del Eoceno y Mioceno en la Segregación Lagomar, Lago de Maracaibo. Tomado de Escobar et al. (2001b).

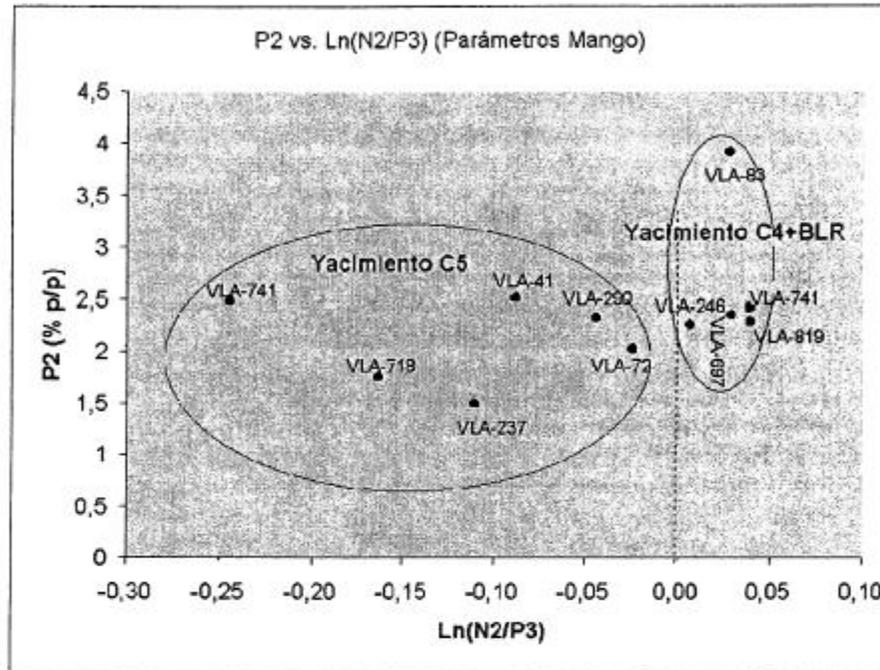


Figura 54: P2 vs. Logaritmo neperiano de N2/P3, en crudos de yacimientos del Eoceno y Mioceno en la Segregación Lagomar, Lago de Maracaibo. Tomado de Escobar et al. (2001b).

El parámetro K1 (Figura 53; Mango, 1990) permite establecer una clara diferenciación entre los dos depósitos; C5 (K1 promedio=0,86) y C4+BLR (K1=0,98). La gráfica de P2 vs. Ln (N2/P3) (Figura 54) arrojó el mismo resultado.

Los análisis C<sub>7</sub> son particularmente valiosos para evaluar crudos muy livianos y condensados, los cuales generalmente poseen muy poco o nada de biomarcadores (Hunt, 1996). Para el resto de las muestras, se presentará a continuación el estudio de biomarcadores (esteranos y terpanos) por la técnica analítica de la cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas.

### **Análisis de Hidrocarburos Saturados y Aromáticos por Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas**

La principal utilización de este instrumento de análisis químico en la geoquímica del petróleo, tiene que ver con el análisis molecular detallado del crudo o sus fracciones constituyentes, con énfasis en el estudio de los biomarcadores.

Dentro de las moléculas constituyentes de la materia orgánica existe una pequeña fracción cuyo esqueleto carbonado resiste a los procesos de diagénesis y catagénesis que sufren los sedimentos y rocas madres, modificando muy poco su estructura, de manera que pueden ser relacionados a fuentes específicas de materia orgánica y sirven como trazadores para realizar correlaciones estratigráficas, y determinar ambientes depositacionales o el grado de madurez térmica (Tissot y Welte, 1984). Las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, pueden ser soportadas a través de comparaciones entre las distribuciones de ciertos

marcadores biológicos (Philp, 1982; Mackenzie et al., 1982, Brassell, 1983; Mackenzie, 1984; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).

El primer paso que dio la geoquímica orgánica en el estudio de éstos compuestos fue el descubrimiento de porfirinas en materiales geológicos, hecho por Treibs (1934a). Eglinton y Calvin (1965) los denominaron "Fósiles Geoquímicos" y Calvin (1969) los llamó "Fósiles Moleculares". La denominación de marcadores biológicos la introdujeron Speers y Whitehead en 1969 siendo más tarde acortada a "Biomarcadores" por Seifert y Moldowan en 1981.

Los marcadores biológicos más utilizados en estudios geoquímicos son las n-parafinas, los hidrocarburos isoprenoides pristano y fitano (ya discutidos previamente), los hopanoides, los terpenoides tricíclicos, los esteroides, algunos compuestos aromáticos (fenantrenos, dibenzotiofenos, carbazoles) los diamondoides y las porfirinas.

Los hopanoides son terpenoides pentacíclicos que han sido hallados en la fracción de hidrocarburos saturados de crudos y bitúmenes. Los más abundantes son los hopanos:  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$  ( $C_{27}$  a  $C_{35}$ ), provenientes de bacterias (Rohmer y Ourisson, 1976) y, aunque usualmente en menor concentración, los moretanos (Volkman et al., 1983). Otros triterpenoides no hopanoides, encontrados en este tipo de muestras, son el gammacerano (Seifert et al., 1984), indicativo de ambientes hipersalinos (característicos de depósitos de carbonatos y evaporitas en medios lacustres) y el  $18\alpha(H)$  oleanano (Smith et al., 1970), este último característico de crudos derivados de materia orgánica continental depositada durante el Cretáceo tardío o Terciario (figura 55; Whitehead, 1974; Ten Haven y Rullkotter, 1988). Terpanos tricíclicos de  $C_{19}$  a  $C_{35}$  han sido identificados en crudos y extractos de rocas (Ekweosor y Strausz, 1983).

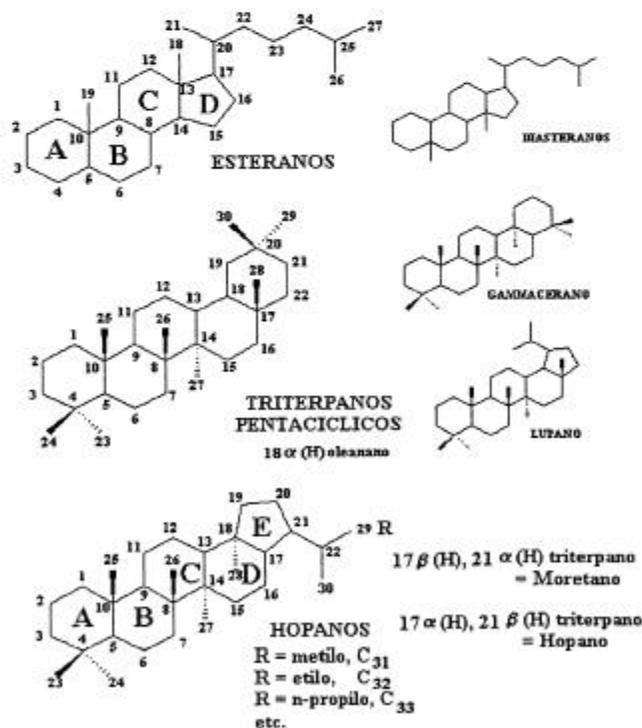


Figura 55: Estructura y nomenclatura de esteranos y terpanos.

La utilización de parámetros geoquímicos derivados de la caracterización y análisis de los esteranos y terpanos (figura 56), entre otros biomarcadores, contribuye al establecimiento de aspectos fundamentales de la geoquímica de los fluidos orgánicos analizados (crudos y bitúmenes), tales como:

- El grado de madurez térmica de la materia orgánica que originó el fluido orgánico.
- El ambiente depositacional de la roca fuente (óxico/anóxico; agua dulce/marino/lacustre/hipersalino). La litología de la roca madre (lutita/caliza).
- El tipo de materia orgánica, es decir, origen terrígeno o continental (principalmente plantas superiores continentales) vs. origen marino (principalmente fitoplancton), o lacustrino (depósitos lacustres ricos en algas, este es muy poco común).
- El grado de biodegradación (Requejo y Halpern, 1989). Los biomarcadores son afectados, solo si la biodegradación es severa.
- La postulación de rutas de migración.

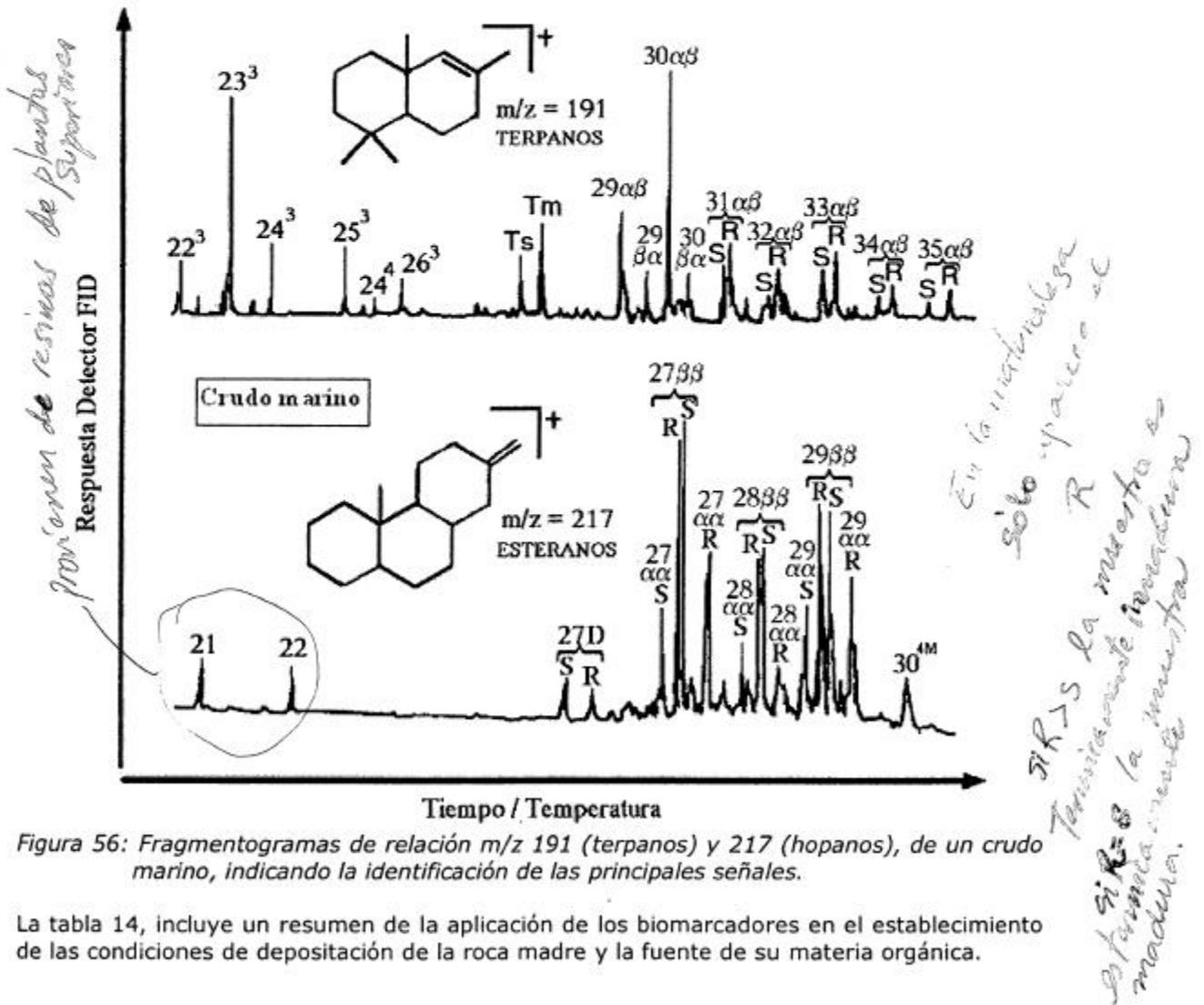


Figura 56: Fragmentogramas de relación m/z 191 (terpanos) y 217 (hopanos), de un crudo marino, indicando la identificación de las principales señales.

La tabla 14, incluye un resumen de la aplicación de los biomarcadores en el establecimiento de las condiciones de depositación de la roca madre y la fuente de su materia orgánica.



Tabla 14: Biomarcadores indicativos del origen de la materia orgánica y las condiciones de depositación de la roca madre. Fuentes: En el texto.

Información de origen	Parámetro	Comentarios
Roca madre Marina	Relación hopano $C_{30}\alpha\beta$ /esteranos $\beta\beta C_{29}$ (S + R) (TT/S).	Valores menores de cinco (5) indican la presencia de materia orgánica marina, tipo algal; mayores de 5 corresponden a materia orgánica continental (Seifert y Moldowan, 1981).
	Esteranos $\beta\beta C_{27}$ respecto a $\beta\beta C_{28}$ y $\beta\beta C_{29}$ .	Esteranos $C_{27} >$ Esteranos $C_{29}$ (Huang y Meinschein, 1979; Moldowan et al., 1985).
	24-n-propilcolestanos.	Abundantes en crudos derivados de rocas madres marinas (Moldowan et al., 1990).
	$C_{42-46}$ Ciclopentilalcanos con predominancia impar/par de carbonos.	(Carlson et al., 1993; Hsieh y Philp, 2001).
	Pristano/fitano.	$\leq 1,0$ (Hughes et al., 1995).
Roca madre Lacustre	Botriococano.	Presencia = fuente lacustre. Ausencia = sin significado (Moldowan et al., 1980; Metzger y Laegeau, 1999).
	$\beta$ -Carotano.	Presencia = fuente lacustre. Ausencia = sin significado (Hall y Douglas, 1983; Jiang y Fowler, 1986).
	Relación hopano $C_{30}\alpha\beta$ /esteranos $\beta\beta C_{29}$ (S + R) (TT/S).	Alto en crudos derivados de rocas madres lacustres (Moldowan et al., 1985).
	Terpanos tricíclicos $C_{26}/C_{25}$ .	$> 1$ in crudos originados de lutitas lacustres (Zumberge, 1987).
	Terpanos Tetracíclicos.	Altos en crudos derivados de rocas madres lacustres (Holba et al., 2000).
	$C_{42-46}$ Ciclopentilalcanos con predominancia impar/par de carbonos o sin predominancia.	(Carlson et al. 1993; Hsieh y Philp, 2001)
	Metilesteranos y dinosteranos	(Summons et al., 1987; Summons et al., 1992; Meyers and Ishiwatari, 1993; Hanson et al., 2000; Chen and Summons, 2001; Holba et al., 2003; Zhang et al., 2003).
Aportes de material del Continente a la roca madre	Oleananos, lupanos, taraxeranos, ursanos, fernalos, friedelanos.	Aportes a la materia orgánica sedimentaria, de plantas con flores, del Cretáceo tardío o Terciario (Johns, 1986; Ekweozor y Udo, 1988).
	Bicadinanos.	Derivado de una resina de árboles del género Dipterocarpaceae. (Cox et al., 1986).
	Reteno, Cadaleno.	Aportes de coníferas al material orgánico sedimentario (Noble et al., 1985).
	Diterpanos tetracíclicos.	Aportes de coníferas a la materia orgánica sedimentaria (Noble et al., 1985).
	Esteranos $\beta\beta C_{29}$ respecto a $\beta\beta C_{27}$ y $\beta\beta C_{28}$ .	Esteranos $C_{29} >$ Esteranos $C_{27}$ (Huang y Meinschein, 1979; Moldowan et al., 1985).
	2-Etiladamantano (2-EA) en el fragmentograma de metil- y etiladamantanos (m/z=135).	Mayor abundancia, comparada con rocas madres marinas (Schlulz, et al., 2001).
	3,4-Dimetildiamantano (3,4-DMD) en el fragmentograma de dimetiladamantanos (m/z=201)	Mayor abundancia, comparada con rocas madres marinas (Schlulz, et al., 2001).
Carbón mineral como roca madre	Pristano/fitano.	Alto; $> 3,0$ (Hughes et al., 1995).
	Homohopanos $C_{31}$ .	Alta concentración respecto a la suma total de los $C_{31}-C_{35}$ en algunos crudos



		originados de carbones minerales.
	Sesquiterpenos y diterpenos.	Abundantes (Bojesen-Koefoed et al., 1996).
	Alquil- y metilalquilciclohexanos.	Prominentes (Bojesen-Koefoed et al., 1996).
	Triterpanos y hopanos.	Baja concentración (Bojesen-Koefoed et al., 1996).
	Relación esteranos C <sub>29</sub> / esteranos C <sub>27</sub> .	Alta (Bojesen-Koefoed et al., 1996).
Ambiente depositacional Hipersalino	Gammacerano.	Alto respecto a los hopanos C <sub>31</sub> . Concentraciones elevadas indican una columna de agua estratificada durante la depositación de la roca madre (Sinninghe Damste et al., 1995).
	Pristano/fitano.	Valores muy bajos (< 0,5) Debido a la contribución de fitano proveniente de bacterias halofíticas (ten Haven et al., 1987; 1988).
Ambiente depositacional Anóxico	Homohopanos C <sub>35</sub> .	Alta concentración respecto a hopanos totales (Peters y Moldowan, 1991). La abundancia de los homohopanos C <sub>35</sub> en crudos, respecto a los homohopanos C <sub>31</sub> -C <sub>34</sub> , ha sido correlacionada con el Índice de Hidrógeno (Rock-Eval) de la roca madre (Dahl et al., 1994).
	Pristano/fitano.	≤1,0 puede indicar condiciones anóxicas, pero esta relación puede ser afectada por muchos otros factores.
	Isorenieratano y compuestos relacionados (2,3,6 and 2,3,4 - Trimetil-aril-isoprenoides), Clorobacterias.	Su presencia en crudos indica la presencia de una zona fótica anóxica durante la depositación de la roca madre, ya que estos compuestos son biomarcadores para bacterias verdes sulfato reductoras (Summons y Powell, 1987; Grice et al., 1998; Koopmans et al., 1996).
	Porfirinas V/Porfirinas (V+Ni), y V/(V+Ni).	Alto = condiciones reductoras (Lewan, 1984).
	28,30-bisnorhopano.	Alto en ciertos ambientes reductores (Schoell et al., 1992; Moldowan et al., 1984)
Roca madre carbonática	30-norhopanos.	Altos (C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopanos ~ 1) (Fan Pu et al., 1987; ten Haven et al., 1988; Subroto et al., 1991).
	Diasteranos/esteranos.	Bajo (Rubinstein et al., 1975; Hughes, 1984).
	Dibenzotiofeno/fenantreno.	> 1,0 en crudos derivados de rocas madres calcáreas altas en azufre (Hughes et al., 1995).
	2α-metilhopanos.	Alto (Summons et al., 1999)
	Triterpanos/hopanos.	Predominancia del triterpano C <sub>23</sub> respecto a sus homólogos (C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>24</sub> , etc.); relación C <sub>23-3</sub> /hopano C <sub>30</sub> igual o cercana a 1 (Palacas, 1983).
	4,8-Dimetildiamantano (4,8-DMD) en el fragmentograma de dimetil-adamantanos (m/z=201).	Predomina (Schulz et al., 2001).
	Relación homohopanos C <sub>35</sub> /Homohopanos C <sub>34</sub> .	>1 (Mello et al., 1988).
Edad de depositación de la roca madre	18α(H) y β(H) Oleananos.	Presentes en crudos derivados de rocas madres del Cretáceo tardío o más jóvenes (Moldowan et al., 1994).
	(24-norcolestano)/(26-norcolestano).	Alto en rocas madres del Terciario. Bajos valores no son diagnósticos de edad (Holba et al., 1998a; 1998b; Rampen et



		al., 2007).
	Dinosteranos, dinosteroides triaromáticos.	Ausencia <b>siempre</b> significa Pre-Mesozoico, mientras que su presencia <b>generalmente</b> significa Mesozoico o más joven (Moldowan et al., 1996).
	Esteroides monoaromáticos C <sub>29</sub> .	Alto en crudos derivados de rocas madres de edad superior a 350 millones de años (Moldowan et al., 1985).
	n-parafinas C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub> .	Predominancia de números impares de átomos de carbono en crudos originados del Ordovícico (Douglas et al., 1991; Fowler, 1992).
	(24-isopropilcolestanos)/(24-n-propilcolestanos).	Alto en crudos de rocas fuentes del pre-Ordovícico (McCaffrey et al., 1994b).

Algunos parámetros derivados de biomarcadores, que han sido útiles en correlaciones geoquímicas, son:

- Índice de Gammacerano = gammacerano / (gammacerano + C<sub>29</sub> 17α(H), 21β(H)-homohopano).
- Índice de Homohopano = C<sub>35</sub>-homohopano / (C<sub>31</sub> + C<sub>32</sub> + C<sub>33</sub> + C<sub>34</sub> + C<sub>35</sub>-homohopano).
- Ts/(Ts+Tm) = C<sub>27</sub> 18α(H)-trisorneohopano / (C<sub>27</sub> 18α(H)-trisorneohopano + C<sub>27</sub> 17α(H)-trisorhopano).
- Relación Hopano-Moretano = C<sub>29</sub> 17α(H), 21β(H)-homohopano / (C<sub>29</sub> 17α(H), 21β(H)-homohopano + βα-moretano).
- Índice C<sub>29</sub>Ts = C<sub>29</sub> 18α(H)-30-norneohopano / (C<sub>29</sub> 18α(H)-30-norneohopano + C<sub>29</sub> 17α(H)-hopano).
- Relación de Moretano = C<sub>30</sub> βα-moretano / (C<sub>30</sub> βα-moretano + C<sub>30</sub> 17α(H), 21β(H)-homohopano).
- Índice de Oleanano = 18α(H)-oleanano / C<sub>30</sub> 17α(H), 21β(H)-homohopano.
- % αααC<sub>27</sub> = esterano αααC<sub>27</sub> / ααα(C<sub>27</sub> + C<sub>28</sub> + C<sub>29</sub>).

Cassani et al. (1988) clasificó los crudos venezolanos de acuerdo con su origen, de la siguiente manera: Los crudos marinos se caracterizan por poseer (figura 57):

- Abundantes n-alcanos en el rango C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>.
- Relaciones pristano/fitano cercanas a la unidad.
- Relaciones pristano/n-C<sub>17</sub> menores de 0,5.
- Abundancia relativa de terpanos tricíclicos.
- Relaciones hopanos/esteranos menores de 3, típicamente entre 2 y 3.
- Distribuciones de esteranos regulares con αββ C<sub>27</sub> mayor que C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub>, con ligeros cambios en la concentración de C<sub>27</sub> o C<sub>29</sub> dependiendo del tipo de materia orgánica.
- Ausencia generalizada del compuesto 18 α(H) oleanano.
- Abundancia de esteroides aromáticos y petroporfirinas, siendo las de vanadio las más predominantes.

Los crudos terrestres en Venezuela se encuentran principalmente en la Cuenca Oriental de Venezuela y en cantidades menores en el suroeste de la Cuenca de Maracaibo (área cercana a la población de Casigua -El Cubo). Se caracterizan por poseer (figura 57):

- Abundantes n-alcanos en el rango C<sub>23</sub>-C<sub>35</sub>.
- Altas relaciones pristano/fitano (mayores de 3).
- Relaciones pristano/n-C<sub>17</sub> mayores de 0,6.
- Ausencia o baja concentración de terpanos tricíclicos.
- Relaciones hopanos/esteranos mayores de 4, típicamente entre 2 y 3.
- Altas concentración de esteranos regulares αββC<sub>29</sub> comparado con los C<sub>27</sub> y C<sub>28</sub>, con ligeros cambios en los tenores de C<sub>27</sub> o C<sub>29</sub> dependiendo del tipo de materia orgánica.
- Presencia del compuesto 18 α(H) oleanano.

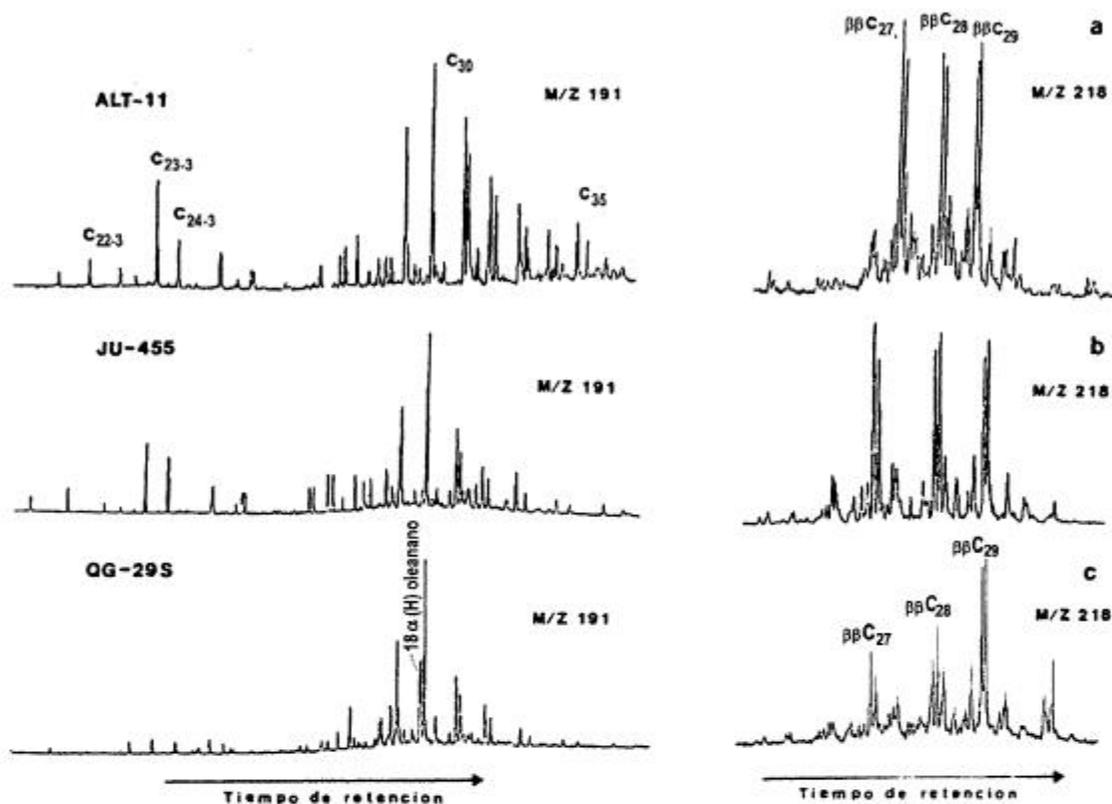


Figura 57: Fragmentogramas de masas que muestran la distribución de los terpanos (ión  $m/z$  191) y esteranos regulares  $\alpha\beta$  (ión  $m/z$  218) de dos crudos de origen marino de las Cuencas de (a) Maracaibo y (b) Oriental de Venezuela, y de un crudo de origen continental (c) de la Cuenca Oriental de Venezuela. Tomado de Cassani et al. (1988).

Los parámetros de madurez térmica en biomarcadores, se fundamentan en los siguientes procesos que ocurren durante la maduración de la materia orgánica en la roca madre:

- Craqueo térmico: Moléculas grandes se fragmentan en moléculas más pequeñas.
- Isomerización: Cambios en el arreglo tridimensional de los átomos en las moléculas.
- Aromatización: Pérdida de  $H_2$  de naftenos, con formación de anillos aromáticos.

Las variables que miden cambios en la madurez térmica, más comúnmente utilizadas, son las siguientes (Seifert y Moldowan, 1978; 1981):

- % 20S (esterano  $C_{29}$   $\alpha,\alpha,\alpha$ ) =  $100 \times 20S / (20S + 20R)$ ; la isomerización del carbono  $C_{20}$  sobre el esterano  $\alpha$   $C_{29}$ , aumenta desde 0 a 50% a medida que aumenta el grado de madurez.
- %  $\beta\beta$  (esteranos  $\beta,\beta$   $C_{29}$ ) =  $100 \times \beta,\beta (R+S) / (\text{esteranos totales})$ ; isomerización hacia los carbonos  $C_{14}$  y  $C_{17}$  en el esterano  $C_{29}$ , aumentando desde 0-50% hasta 70-75% con el aumento en la madurez.
- % 22S ( $\alpha,\beta$   $C_{33}$  trishomohopanos) =  $22S / (22S + 22R)$ ; isomerización del carbono  $C_{22}$  sobre el hopano  $C_{33}$ , aumenta de 0 a 60% con el incremento de la madurez. Esta misma relación ha sido utilizada para los homohopanos  $C_{31}$  y  $C_{32}$ ; sin embargo, algunos autores



han demostrado que el uso de la isomerización de estos homohopanos como parámetro de madurez, no funciona bien sobre rocas madres inmaduras depositadas bajo condiciones hipersalinas ((ten Haven et al., 1986; Peters et al., 1990).

- $\%27Ts$  ( $100 \times Ts/(Ts + Tm)$ ); incrementa de 0 en inmadurez, a 50 en el inicio de la ventana del petróleo y puede llegar a 80, en madurez térmica avanzada. Sin embargo, Bakr y Wilkes (2002), en un estudio sobre crudos del Golfo de Suez en Egipto, concluyeron que este parámetro es controlado más bien por variaciones en la facies y el ambiente deposicional de la roca madre, pero no por su madurez térmica.
- Terpanos tricíclicos/ $17\alpha(H)$ -hopanos; esta relación se incrementa sistemáticamente con el aumento de la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1978) debido a que a altos niveles de madurez se libera del kerógeno mayor cantidad de terpanos tricíclicos que hopanos, los cuales migran más rápidamente.

La utilización de los biomarcadores en el crudo, como parámetros para establecer el nivel de madurez térmica de su roca madre, debe tomar en cuenta una serie de consideraciones. Entre estas, cabe mencionar las siguientes:

1. La relación exacta entre una relación entre biomarcadores y la madurez de la roca madre, es función del gradiente geotérmico, litofacies fuente y facies orgánica (tipo de kerógeno). En consecuencia, el valor exacto de la madurez (por ejemplo, el equivalente a la reflectancia de la vitrinita), asociado a un biomarcador en particular, puede cambiar de cuenca en cuenca. Adicionalmente, la relación matemática entre un parámetro biomarcador indicador de madurez térmica y la madurez real de la roca madre, generalmente no es lineal.
2. Con el aumento en la madurez térmica, algunos parámetros de biomarcadores alcanzan su valor terminal (de equilibrio). Esto significa que un parámetro en particular, solo es aplicable para un intervalo de madurez térmica específico.
3. Los parámetros de biomarcadores para medir madurez térmica, son muy sensibles a procesos de alteración en el yacimiento. Variables altamente resistentes a procesos como la biodegradación, por ejemplo, son aquellas derivadas de relaciones entre los esteroides monoaromáticos MA  $[(C_{21}+C_{22})/(C_{21}+C_{22}+C_{27}+C_{28}+C_{29})]$ , triaromáticos TA  $[(C_{20}+C_{21})/(C_{20}+C_{21}+C_{26}+C_{27}+C_{28})]$  y combinaciones entre ambos  $[TA/(MA + TA)]$ .
4. La concentración de los biomarcadores en el petróleo, decrece con el aumento en la madurez térmica.

Independientemente de estas consideraciones, los parámetros de madurez térmica derivados del uso de biomarcadores, pueden ser muy útiles. Un ejemplo de su aplicación, hacia el reconocimiento del valor de la gravedad API de un crudo determinado, *previo a su biodegradación*, fue presentado por Moldowan et al. (1992), para un conjunto de crudos del Adriático. A tal fin, se construyeron correlaciones estadísticas entre variables refractarias a la biodegradación, como por ejemplo la relación entre los esteroides triaromáticos / (mono- + triaromáticos), utilizando para tal fin un conjunto de crudos no biodegradados que han sido correlacionados geoquímicamente con los crudos alterados, y se definió ecuaciones entre cada parámetro y la gravedad API de estas muestras. Posteriormente, se determinó el valor de cada parámetro para los crudos biodegradados, y utilizando las ecuaciones antes derivadas, se calculó su gravedad API original.

Una comparación entre las distintas escalas de maduración térmica, respecto al comienzo, máximo y final de la ventana del petróleo, ha sido presentada por Peters y Moldowan (1993, figura 58). En esta, se observa claramente el intervalo de aplicación de cada parámetro, en términos de la determinación precisa del nivel de evolución térmica de la muestra bajo estudio.

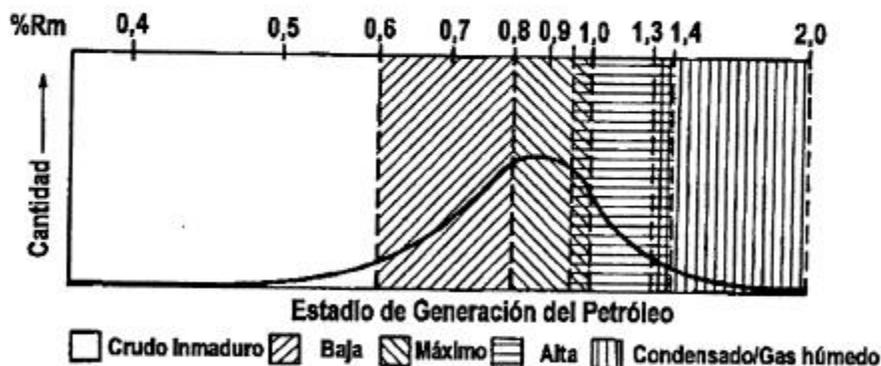
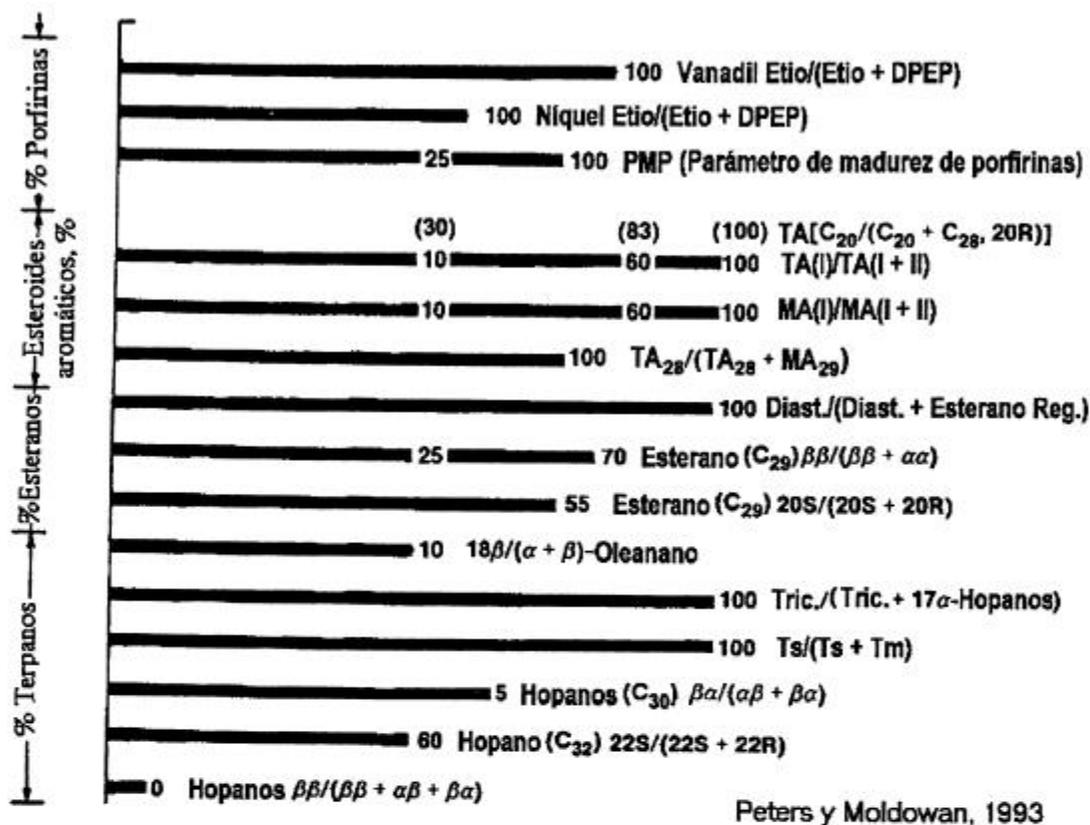


Figura 58: Comparación entre las distintas etapas de la catagénesis (Tissot y Welte, 1984) y las escalas de madurez térmica fundamentadas en relaciones entre las concentraciones individuales de porfirinas, esteranos, esteroides mono- (MA) y triaromáticos (TA) y terpanos. Las barras sólidas indican el intervalo de aplicabilidad para cada relación. Los valores para las porfirinas de vanadio y níquel provienen de Mackenzie (1984), y la variable PMP (Parámetro de Madurez de Porfirinas), de Sundararaman et al. (1988). Rm = Reflectancia media de la vitrinita. Tomada de Peters y Moldowan (1993).

Respecto a la biodegradación, Cassani et al. (1988) señalaron que en Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco (F.P.O.) es el área donde se encuentra la mayor cantidad de crudo biodegradado en reservorios someros, seguida por el área Mayor de Oficina, Temblador y Jobo donde el crudo está parcialmente biodegradado (bajas concentraciones de n-alcenos). En la Cuenca del Lago de Maracaibo se han identificado crudos parcialmente biodegradados en yacimientos del Mioceno y Eoceno de la parte noroccidental y sur del campo Costanero Bolívar, los crudos muy biodegradados se encuentran en niveles poco profundos (menos de 5000') del Mioceno y Eoceno Superior de la parte oriental y noroccidental de esta cuenca.

Estudios realizados en la F.P.O encontraron que los triterpanos desmetilados son muy útiles en la determinación del grado de biodegradación de los crudos. Los hopanos desmetilados son el producto de la biotransformación de los hopanos normales en las etapas avanzadas de la biodegradación. La alta concentración relativa del hopano desmetilado C<sub>29</sub>, respecto a su homólogo normal de 29 átomos de carbono en el fragmentograma de hopanos (figura 59), en el crudo del área de Cerro Negro, es indicativa de biodegradación avanzada, y este compuesto ha sido también encontrado en crudos del campo Costanero Bolívar (Cassani et al., 1988).

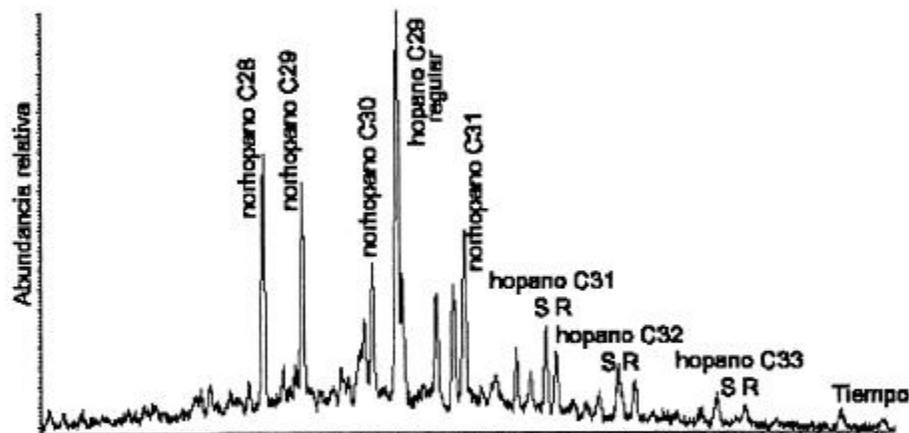


Figura 59: Fragmentograma de relación  $m/z$  177 mostrando los norhopanos (hopanos demetilados), consecuencia del proceso de biodegradación sufrido por este crudo, proveniente de yacimientos ubicados en la costa oriental del Lago de Maracaibo. Tomado de Cassani et al. (1988).

La presencia de hopanos demetilados en crudos que no han sufrido este proceso de alteración (poseen todas sus n-parafinas), es indicativa de la dilución de crudos severamente alterados, por crudos no alterados. Esto ha sido reportado en muestras del antiguo Campo Costanero Bolívar (Talukdar et al., 1986) y en el campo Alturitas (Escobar et al., 2007a), ambos en la Cuenca del Lago de Maracaibo.

En cuanto a la utilización de biomarcadores derivados de compuestos aromáticos, los metildibenzotiofenos (MDBT) han sido empleados, ya sea como trazadores paleoambientales de acumulación del material biogénico precursor, ó como indicadores para medir el grado de evolución térmica de la materia orgánica (Radke et al., 1986; Radke y Willsch, 1994; Santamaría et al., 1998). Como ejemplo, Hughes (1985) propuso que una distribución tipo "V" donde 4-metil- > 2,3-metil- < 1-metil, tal como la que se observa en la figura 60, es típica de crudos provenientes de una roca madre marina, constituida esencialmente por

minerales del grupo de los carbonatos (roca fuente calcárea). Para rocas siliciclásticas, la distribución esperada es 4-metil- > 2,3-metil- > 1-metil- (distribución tipo "escalera").

Alturitas-53

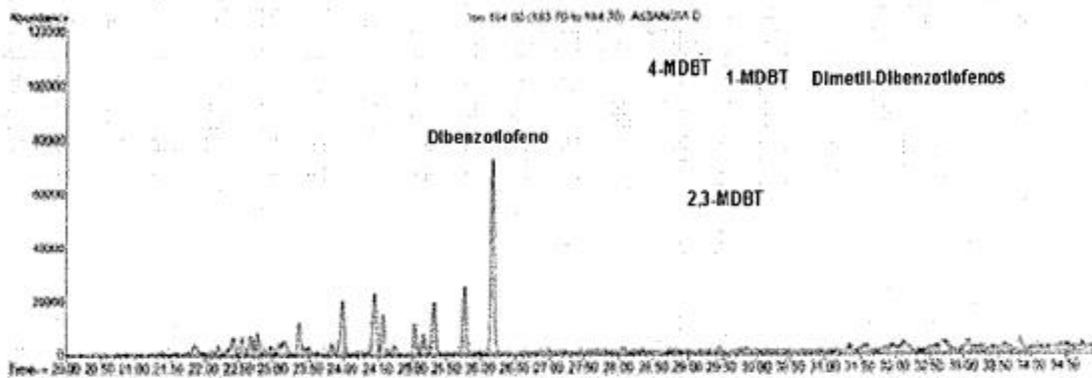


Figura 60: Fragmentogramas de relación  $m/z$  184 (dibenzotiofeno), 198 (4-, 2,3- y 1-metil-dibenzotiofenos) y 212 (dimetil-dibenzotiofenos), crudo Alturitas 53. Tomada de Escobar et al. (2007b).

Las relaciones entre los isómeros de los metildibenzotiofenos están sujetas a muy poca interferencia para crudos poco biodegradados o meteorizados. Sin embargo, debido a que las bacterias tienden a degradar preferentemente a los isómeros 2- y 3-metildibenzotiofenos (Wang y Fingas, 1995), se recomienda usar la relación 4-MDBT/1-MDBT para fines de correlación entre crudos alterados.

$$4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT (\%)} = 100 \times \left[ \frac{4\text{-metildibenzotiofeno}}{4\text{-metildibenzotiofeno} + 1\text{-metildibenzotiofeno}} \right]$$

El reteno es un diterpano aromático (1-metil-7-(1-metiletil)-fenantreno) derivado de resinas de plantas superiores (tipo ácido abiótico), y es muy resistente a la meteorización. La relación entre el reteno y los C4-fenantrenos totales (figura 61; Stout et al., 2002) ha demostrado ser útil para correlacionar crudos.

$$\text{Re}/\text{C4-F (\%)} = 100 \times \left[ \frac{\text{Re}}{\text{Re} + \text{C4-F}} \right]$$

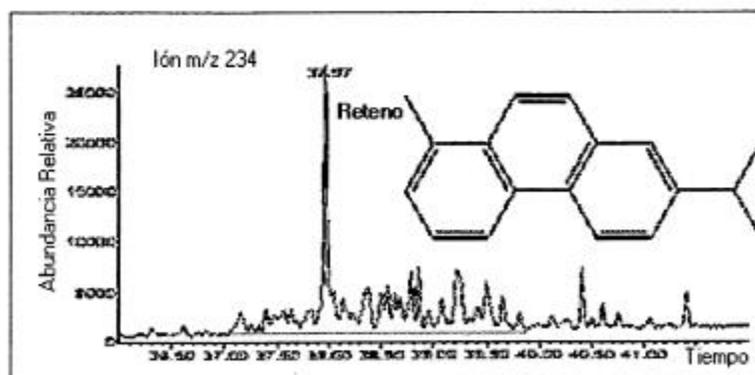


Figura 61: Fragmentograma  $m/z$  234 mostrando el reteno y el área integrada (línea roja) de los tetra-metilfenantrenos, crudo del Mar Norte. Tomada de Stout et al. (2002).

La distribución de los isómeros del metilfenantreno (MF) en crudos, es un parámetro sensible tanto a la facies de la roca madre de la cual el crudo ha sido generado, como a su madurez térmica geológica. Particularmente, el Índice de Metilfenantreno (IMF) se fundamenta en la distribución del hidrocarburo aromático metilfenantreno y de sus homólogos metilados, sobre la fracción de hidrocarburos aromáticos del bitumen o crudo (figura 62), la cual muestra un cambio progresivo (dealquilación e isomerización) durante la maduración térmica de la roca madre (Radke et al., 1982). Los fenantrenos metilados pueden derivarse de esteroides y triterpenoides originalmente presentes en el material biológico de partida, o pueden originarse a partir de reacciones de metilación del fenantreno. En cualquier caso, los isómeros termodinámicamente más estables, son el fenantreno (F), y luego los 2- y 3-metilfenantrenos (isómeros  $\beta$ ), frente a los isómeros 1- y 9-metilados (isómeros  $\alpha$ ). La expresión para el IMF 1 quedará:

$$\text{IMF 1} = 1,5 (2\text{-MF} + 3\text{-MF}) / (F + 1\text{-MF} + 9\text{-MF})$$

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

$$\text{IMF 2} = 3,0 (2\text{-MF}) / (F + 1\text{-MF} + 9\text{-MF})$$

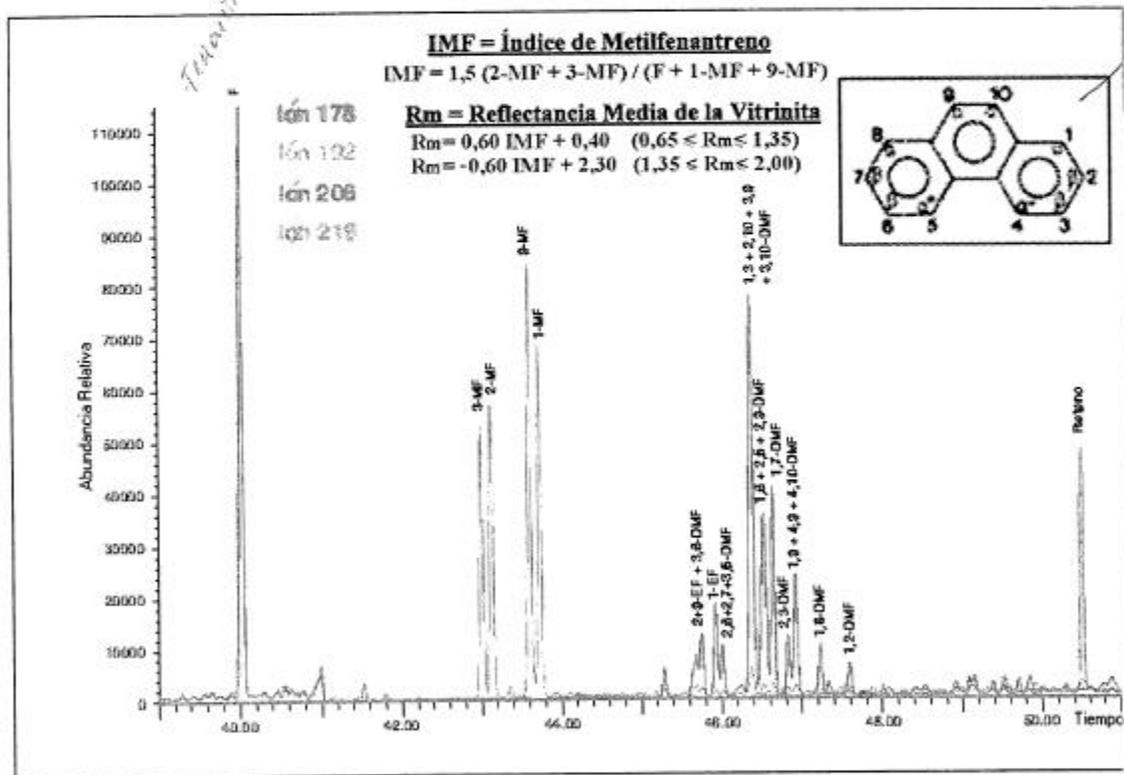


Figura 62: Fragmentogramas  $m/z$  178 (fenantreno), 192 (metil-F), 206 (dimetil-F) y 219 (reteno) para un crudo. Tomado de Weiss et al. (2000).

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

$$R_m = 0,60 \text{ IMF } 1 + 0,40 \quad (0,65 \leq R_m \leq 1,35)$$

$$R_m = - 0,60 \text{ IMF } 1 + 2,30 \quad (1,35 \leq R_m \leq 2,00)$$

En crudos, este valor permite conocer la madurez de la roca fuente originaria en el momento de su expulsión de la misma. En el caso del bitumen, la idea es que el valor de IMF 1 permita establecer el valor de la reflectancia de vitrinita para la correspondiente roca madre, a menos que este extracto de roca haya recibido un aporte de hidrocarburos aromáticos no indígenas, por migración. En adición, el IMF del bitumen es particularmente útil para conocer la madurez de la materia orgánica en margas y calizas, donde las partículas de vitrinita son escasas, tal es el caso de kerógenos tipo I y algunos del tipo II (Tissot y Welte, 1984).

Para el caso de crudos biodegradados o meteorizados, el isómero 2- metilfenantreno es más sensible a la biodegradación que los otros isómeros (Radke, 1988; Wang y Fingas, 1995). Por esta razón, la relación 2-MF/1-MF es recomendada para correlacionar crudos que han sido alterados.

$$2\text{-MF}/1\text{-MF} (\%) = [2\text{-MF}/(2\text{-MF} + 1\text{-MF})]$$

La utilidad de los esteroides monoaromáticos (figura 63) y triaromáticos (figura 64), como parámetros de madurez térmica, ha sido discutida en páginas anteriores. Escobar et al. (2007b) emplearon la la relación %TA21 propuesta por Daling y Faksness (2001) como indicador de madurez relativa, en crudos del campo Alturitas, cuenca del Lago de Maracaibo. Este parámetro relaciona la concentración del esteroide triaromático C<sub>21</sub> con el C<sub>28</sub> a través de la ecuación  $100 \times C_{21}TA / (C_{21}TA + RC_{28}TA)$ .

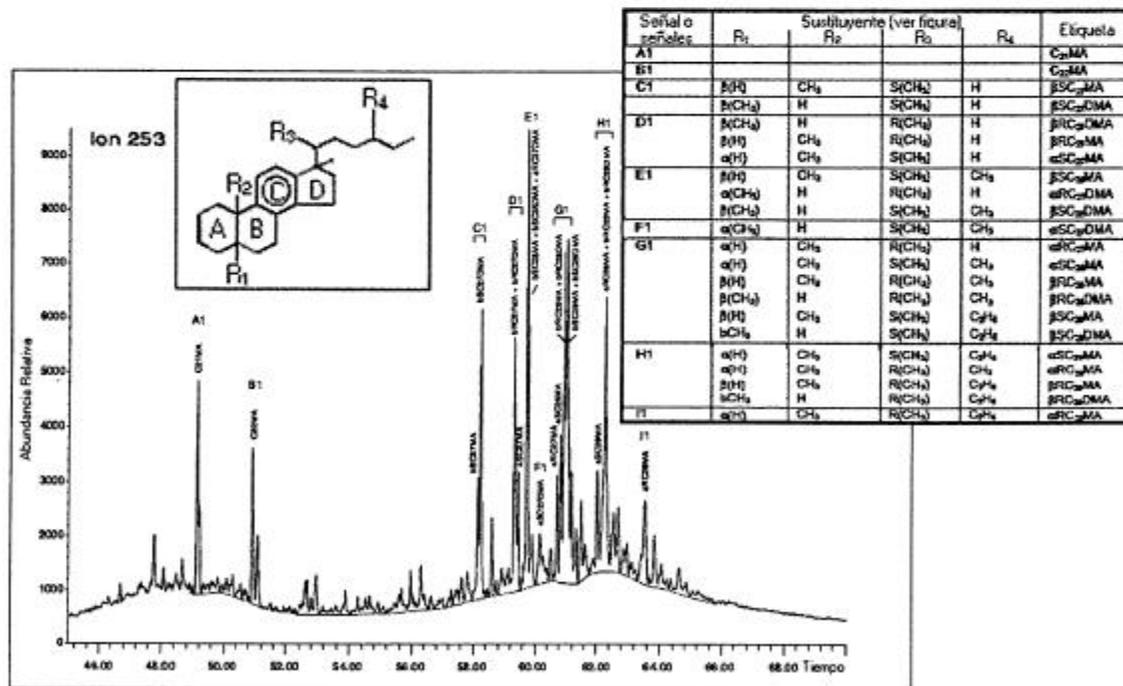


Figura 63. Fragmentograma de relación m/z 253 para ver esteroides monoaromáticos. Las imágenes editadas fueron tomadas de Weiss et al. (2000).

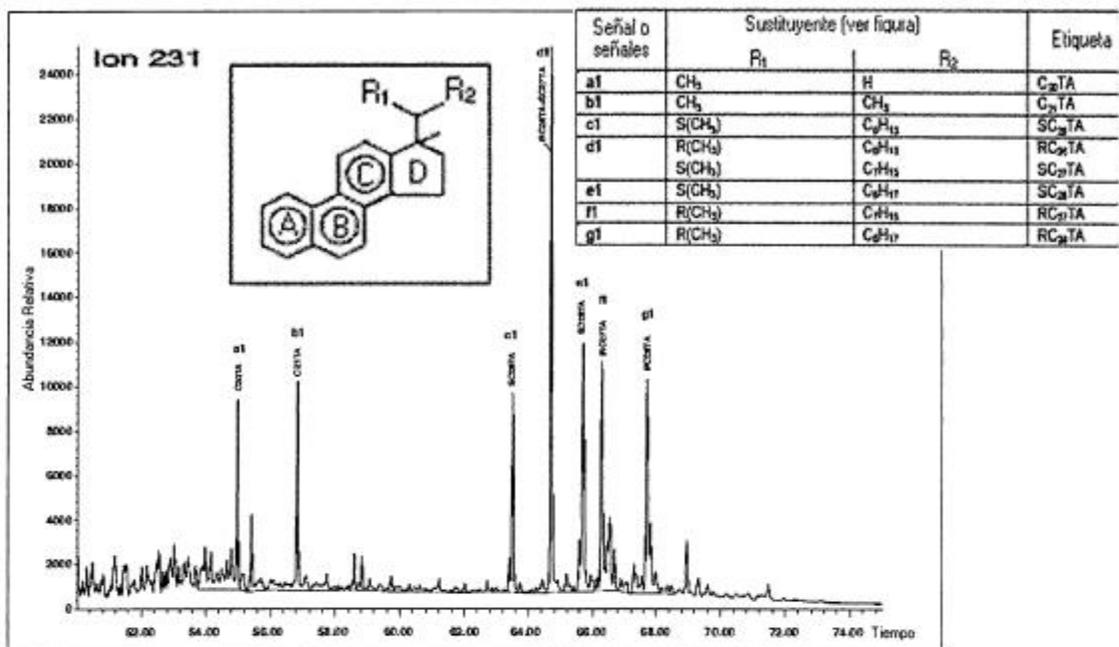


Figura 64. Fragmentograma de relación m/z 231 para ver esteroides triaromáticos. Las imágenes editadas fueron tomadas de Weiss et al. (2000).

Con referencia a la posible utilización de biomarcadores como indicadores de migración del petróleo, en años recientes se han planteado varias posibilidades con diferentes grados de éxito. En tal contexto, los carbazoles (dibenzopirroles) son compuestos orgánicos aromáticos que contienen nitrógeno (Figura 65), donde el grupo N-H posee un comportamiento ligeramente ácido. Estos poseen tres isómeros estructurales benzo[a]carbazol, benzo[b]carbazol y benzo[c]carbazol, que presentan diferentes polaridades, lo que significa que se adsorben de manera diferente sobre las superficies de los minerales, frente a un proceso de migración del petróleo.

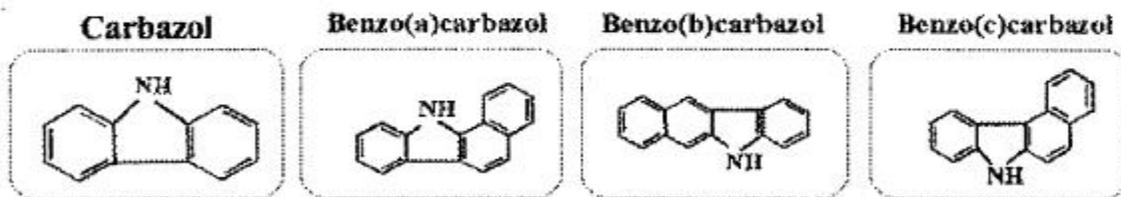


Figura 65: Estructura molecular de carbazol y benzocarbazoles.

Los compuestos pirrólicos del nitrógeno (CPN) ocurren principalmente en las fracciones asfálticas del petróleo. El átomo de nitrógeno es más electronegativo que el de carbono, esto crea un "sitio activo" en la molécula y por tanto aumenta la polaridad. Como resultado de esto, los CPN son altamente reactivos con el ambiente circundante durante la migración primaria o secundaria. A diferencia de los hidrocarburos alifáticos, estos tienden a ser absorbidos por otros "sitios activos" dentro de la roca madre vía enlaces de hidrógeno, resultando en un fraccionamiento composicional durante la migración.

Por lo anteriormente expuesto, la relación entre las concentraciones de los benzocarbazoles [a] / ([a] + [c]) ha sido propuesta como un trazador de las distancias relativas de migración secundaria en crudos de Dhahaban (Omán; Terken y Frewin, 2000) y Canadá Occidental y el Mar Norte (figura 66). Sin embargo, estas relaciones pueden ser sensibles también a cambios en la madurez térmica de los crudos (figura 67, Peters y Fowler, 2002).

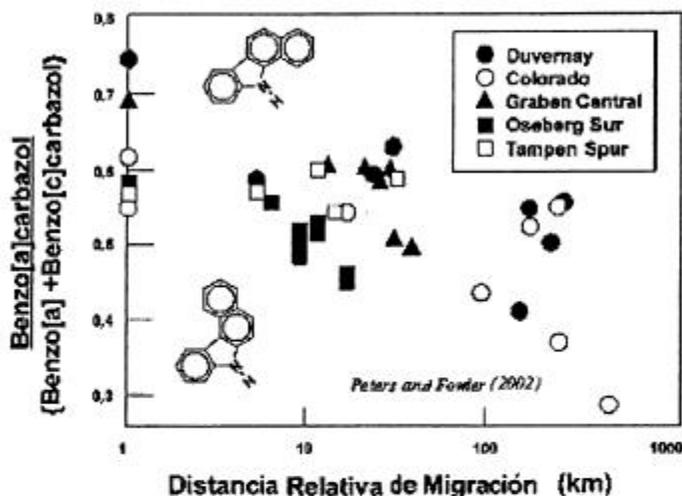


Figura 66: Relación benzocarbazol [a] / ([a] + [c]) para crudos de Canada Occidental y el Mar Norte, versus estimados de distancia de migración secundaria hasta alcanzar el depósito, respecto a un crudo ubicado geográficamente cercano a su roca madre. Al crudo de referencia, se le ha asignado una distancia arbitraria de migración de 1 km. Se muestran las estructuras de benzo [a] carbazol (arriba) y benzo [c] carbazol (abajo). Tomado de Peters y Fowler (2002).

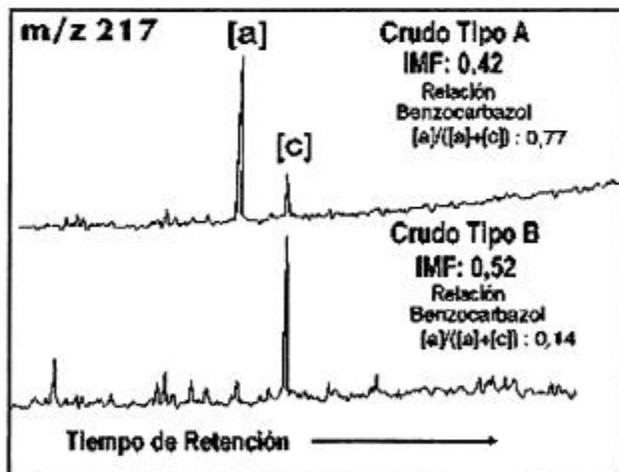


Figura 67: Fragmentogramas de benzocarbazoles (m/z 217) para un crudo tipo A de baja madurez térmica, que ha migrado una corta distancia de su roca madre, y un crudo tipo B de madurez térmica elevada, el cual ha migrado una mayor distancia desde su roca fuente. Tanto la concentración absoluta de los benzocarbazoles, como la relación [a] / [a] + [c]), son inferiores en los crudos tipo B. IMF = Índice de Metilfenantreno. Trabajo realizado sobre crudos del sureste de Saskatchewan, Canada. Tomado de Peters y Fowler (2002).

Otros autores (Oldenburg et al., 1999) encontraron que los benzo[b]carbazoles podían ser indicativos de contribución terrígena a la materia orgánica presente en la roca madre de los crudos estudiados, mientras que se espera que los benzo[b]carbazoles posean una abundancia baja en crudos de origen predominantemente marino (figura 68).

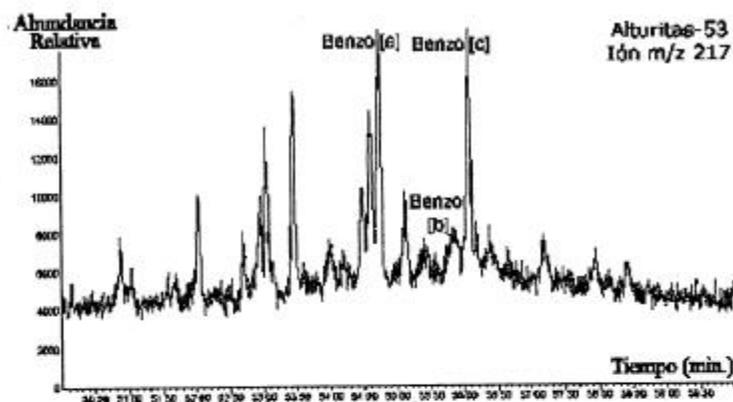


Figura 68: Fragmentograma del ión 217 (benzocarbazoles [a], [b] y [c]) de la fracción de aromáticos para el pozo Alt-53, mostrando una señal muy baja del isómero [b], respecto a los [a] y [c], en un crudo marino. Tomada de Escobar et al. (2007b).

Para completar el capítulo correspondiente a los biomarcadores, se hará a continuación una breve mención de un grupo de biomarcadores que ha sido estudiado con mucha intensidad durante los últimos 20 años (Wingert, 1992; Chen et al., 1996; Tocco y Ceccarelli, 1998; Dahl et al., 1999; Jingui et al., 2000; Schulz et al., 2001). Los Diamondoides, también llamados polimantanos, corresponden a compuestos orgánicos policíclicos saturados que se caracterizan por presentar una estructura muy estable entre los átomos de carbono, la cual le confiere propiedades físicas y químicas bien definidas. Posee una fórmula molecular del tipo  $C_{4n+6}H_{4n+12}$  ( $n=1,2,3...$ ), para  $n=1$  adamantano,  $n=2$  diamantano,  $n=3$  triadamantano, y así sucesivamente (figura 69). Todos los diamondoides de acuerdo a su clasificación son derivados del esqueleto del adamantano, la cual es su unidad fundamental.

Una de las primeras menciones de estos compuestos en la literatura de geoquímica orgánica (Petrov et al., 1974) refirió que la ausencia de compuestos similares a los diamondoides en la biomasa, llevó a proponer que estos cicloalcanos son el producto de la conversión catagenética de otros compuestos naturales. Los hidrocarburos tricíclicos han sido propuestos como precursores, y las arcillas como catalizadores naturales para la formación de estos cicloalcanos (Petrov et al., 1974; Lin y Wilk, 1995).

Los Adamantanos y Diamantanos han sido utilizados en geoquímica como parámetros para evaluar madurez térmica. Dentro del grupo de los Adamantos, el Metiladamantano (compuesto mono-sustituido, visto en el fragmentograma  $m/z$  135) presenta dos isómeros como resultado de su simetría. Éstos son el 1-Metiladamantano (1-MA) y el 2-metiladamantano (2-MA), donde el 1-MA es más estable que el 2-MA debido a la posición del sustituyente (grupo metil) en posición de cabeza de puente. Es decir, el enlace del grupo metilo en un carbono secundario, crea repulsiones adicionales que no existen en el enlace con el carbono terciario (figura 70). El incremento en la madurez térmica ocasionará un aumento en la concentración del isómero más estable (Chen et al. 1996).

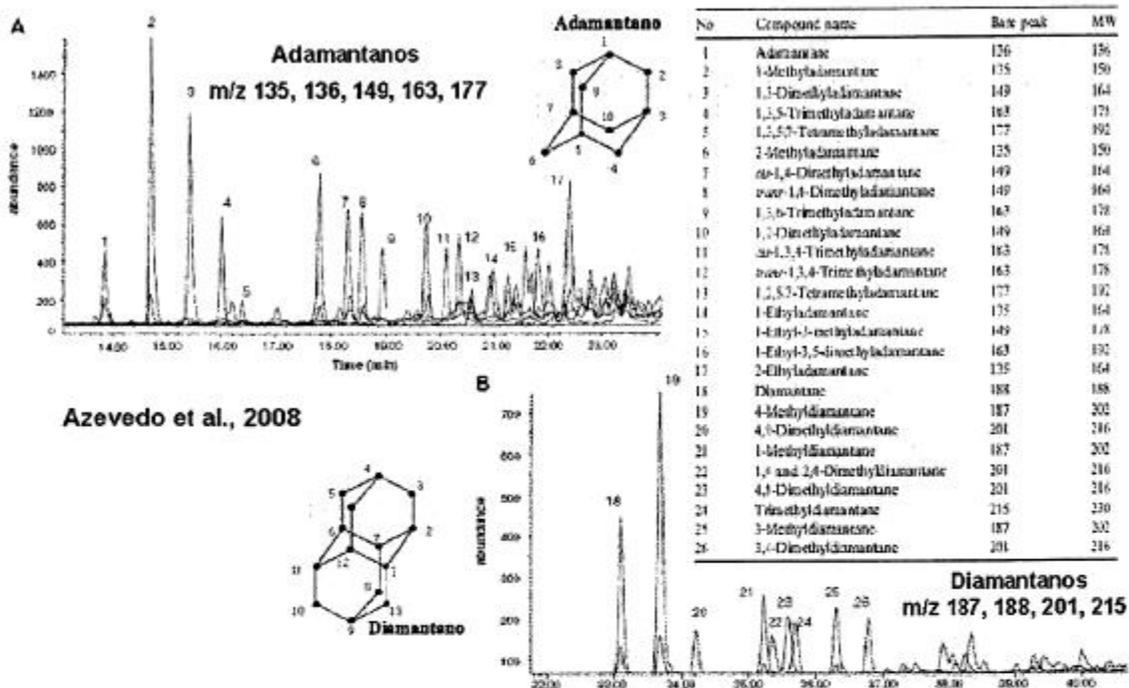


Figura 69: Fragmentogramas de masas mostrando las señales de los principales compuestos adamantanos y diamantanos, con su estructura básica incluida para cada grupo. Imágenes y tabla tomadas de Azevedo et al. (2008).

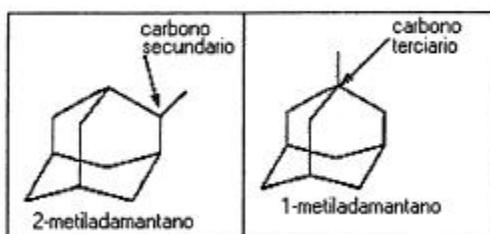


Figura 70: Estructura molecular del 1-metiladamantano y el 2-metiladamantano.

En el caso de los Diamantanos (fragmentograma m/z 187), el 4-Metildiamantano (4-MD), sustituido en cabeza de puente, es más estable que los dos isómeros 1-Metildiamantanos (1-MD) y 3-Metildiamantanos (3-MD). Teóricamente, la abundancia relativa de 1-MA y 4-MD debería incrementarse con el aumento de la madurez debido a su mayor estabilidad. De acuerdo a esto, se ha establecido la relación entre los siguientes compuestos, como parámetros para evaluar la madurez:

$$\text{Índice Metil Adamantano (MAI \%): } 1\text{-MA} / (1\text{-MA} + 2\text{-MA}) * 100$$

$$\text{Índice Metil Diamantano (MDI \%): } 4\text{-MD} / (1\text{-MD} + 3\text{-MD} + 4\text{MD}) * 100$$



Estas relaciones han sido correlacionadas con valores de Rm (tabla 15).

Tabla 15. Relación entre los hidrocarburos de diamondoides (MAI e MDI) y Rm. Tomada de Chen et al. (1996).

MAI (%)	MDI (%)	Rm (%)
50 -70	30-40	1,1 - 1,3
70-80	40-50	1,3 - 1,6
80-90	50-60	1,6 -1,9
> 90	> 60	> 1,9

Se ha mencionado que estas relaciones parecen estar afectadas por el tipo de materia orgánica en muy baja proporción, ya que las muestras en las que han sido analizadas incluyen lodolitas, carbonatos y lutitas, las cuales contienen diferentes tipos de materia orgánica, y hay una buena correlación entre el MDI y el %Rm (Chen et al., 1996). No obstante, los mismos autores reportan un ligero incremento (alrededor de 0,1% en Rm) en rocas madres dolomias y carbones, respecto a lutitas. Esto puede ser tentativamente atribuido al efecto de minerales de arcilla actuando como catalizadores ácidos tipo Lewis, acelerando la formación de diamondoides en las lutitas, respecto a lo que ocurre en las otras litologías (Chen et al., 1996).

Resultados como el anteriormente descrito, llevaron a la proposición del uso de los diamondoides como indicadores de facies orgánicas. La concentración relativa del 2-Etiladamantano (2-EA) y el 3,4-Dimetildiamantano (3,4-DMD) se ha reportado (Schulz, et al., 2001) mayor en muestras de origen terrestre (materia orgánica Tipo III), en comparación con muestras de origen marino (materia orgánica Tipo II), mientras que en los carbonatos (materia orgánica Tipo II) se presentan una predominancia del 4,8-Dimetildiamantano (4,8-DMD; figuras 71 y 72).

Las relaciones propuestas para identificar las facies de la roca madre corresponden a:

$$\text{Índice Dimetil Diamantano 1 (DMDI-1)} = 3,4\text{-DMD} / (3,4\text{-DMD} + 4,9\text{-DMD})$$

$$\text{Índice Dimetil Diamantano 2 (DMDI-2)} = 4,8\text{-DMD} / (4,8\text{-DMD} + 4,9\text{-DMD})$$

$$\text{Índice Etil Adamantano, (EAI)} = 2\text{-EA} / (2\text{-EA} + 1\text{-EA})$$

Donde:

3,4-DMD: 3,4-Dimetildiamantano	}	Área de los picos en el m/z 201
4,9-DMD: 4,9-Dimetildiamantano		
4,8-DMD: 4,8-Dimetildiamantano	}	Área de los picos en el m/z 201
2-EA: 2-Etiladamantano		
1-EA: 1-Etiladamantano	}	Área de los picos en el m/z 135

Los índices Dimetil-Diamantanos son prácticamente independientes de la madurez térmica, mientras que el índice Etil-Adamantano es afectado en el estadio de madurez correspondiente a la generación de gas seco (Schulz, et al., 2001).

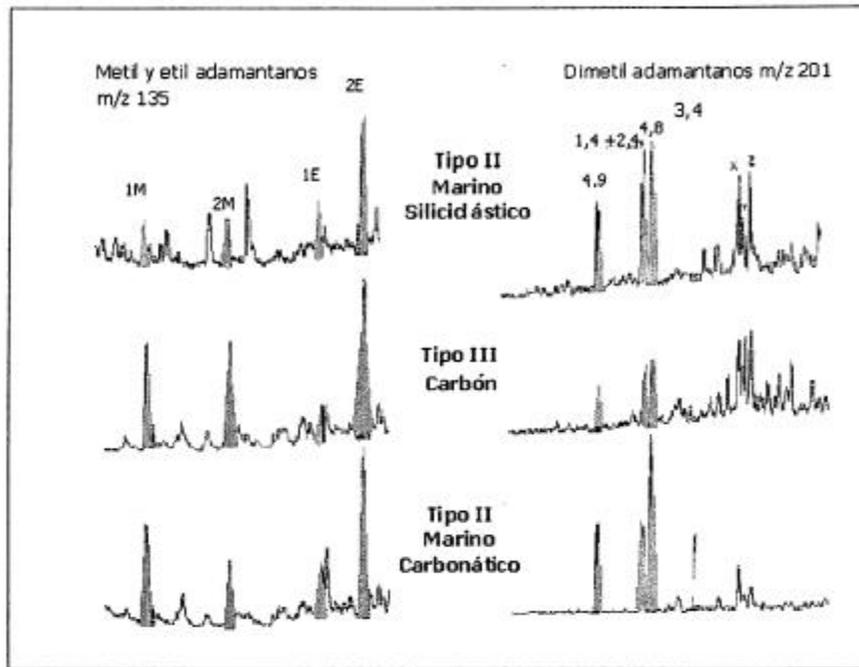


Figura 71. Distribución de los compuestos de diamondoides (adamantanos y diamantanos) en extractos de rocas de: (a) lutitas de origen marino, Tipo II; (b) Carbones (materia orgánica Tipo III) y (c) Carbonatos con materia orgánica Tipo II. Tomado de Schulz et al. (2001).

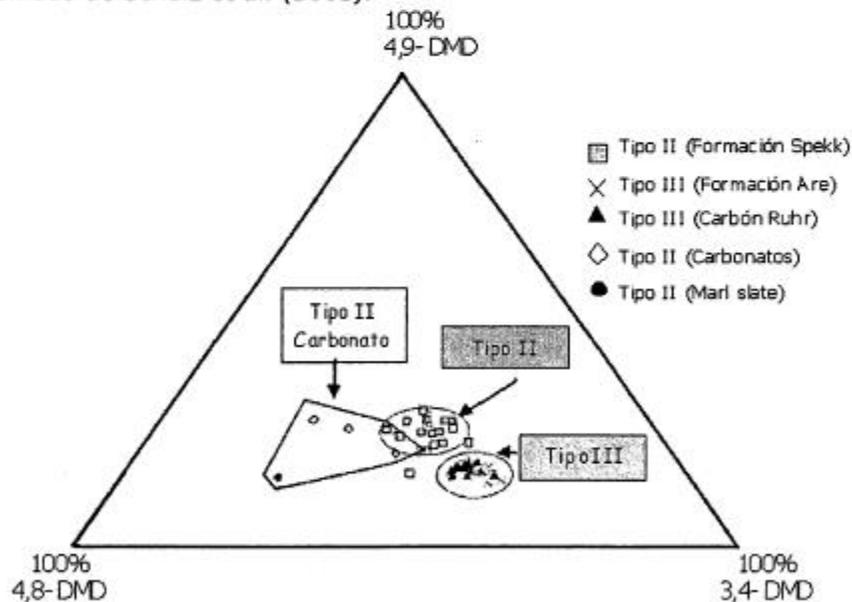


Figura 72. Diagrama ternario con la distribución relativa de 4,9-DMD; 4,8-DMD y 3,4-DMD indicando los grupos de muestras asociados a cada uno de los extractos de rocas madre con distintas facies orgánicas. Tomado de Schulz et al. (2001).

Los adamantanos también han sido utilizados como parámetro indicador del grado de biodegradación. Esta aplicación surge del hecho que estos cicloalcanos han sido identificados en un grupo de crudos biodegradados evaluados al Sur de Texas, en los cuales los triterpanos pentacíclicos fueron completamente desmetilados (Wingert, 1992).

El análisis molecular de estos compuestos para crudos con distintos niveles de biodegradación (Grice et al., 2000), llevó a los autores a proponer las relaciones Metiladamantanos (MA)/Adamantanos (A) y Metildiamantanos (MDIA)/Diamantanos (DIA).

- 1)  $MA/A: (1-MA + 2-MA) / A$
- 2)  $MDIA/DIA: (1-MD + 3-MD + 4-MD) / DIA$

Donde:

1-MA: 1-Metiladamantano (m/z 135)	}	Área de los picos en el m/z 135
2-MA: 2-Metildamantano (m/z 135)		
A: Adamantanos (m/z 136)	}	Área del pico en el m/z 136
1-MD: 1-Metildiamantano (m/z 187)	}	Área de los picos en el m/z 187
3-MD: 3-Metildiamantano (m/z 187)		
4-MD: 4-Metildiamantano (m/z 187)		
DIA: Diamantano (m/z 188)		

Estas relaciones fueron evaluadas en varias muestras de crudos biodegradados en las Cuencas de Carnarvon y Gippsland, Australia (Grice et al., 2000). En la Figura 73 se muestra un cromatograma de gases obtenido para la fracción saturada de un crudo altamente biodegradado, en el cual se puede reconocer una abundancia relativa de diamondoides (•), respecto a otros hidrocarburos.

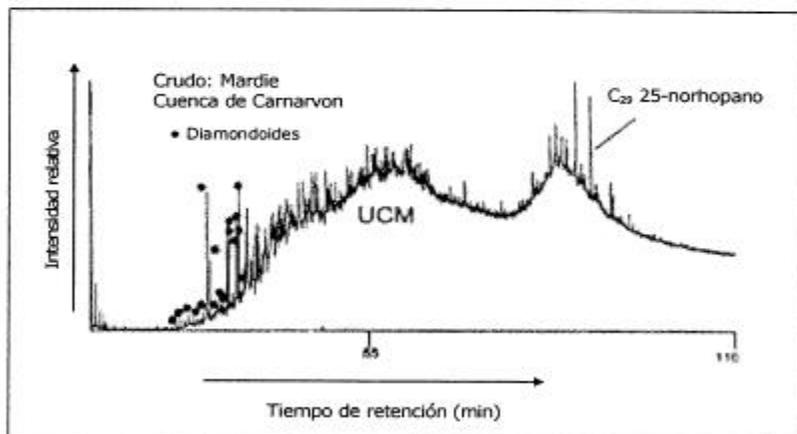


Figura 73. Cromatograma de un crudo biodegradado de la Cuenca de Carnarvon (Australia) indicando la abundancia relativa de los diamondoides y la presencia de la señal UCM ("unresolved complex mixture", o mezcla de compuestos no resueltos) Tomada de Grice et al. (2000).

La relación MA/A cambia regularmente a lo largo del avance del proceso de biodegradación, mientras que la relación MDIA/DIA es sensible a niveles altos de biodegradación (escala 8 de Peters y Moldowan, 1993). Además, estos parámetros no son sensibles a la madurez térmica de los crudos (Grice et al., 2000).

## Porfirinas y Metales Traza

Las porfirinas fueron los primeros compuestos identificados en el petróleo, cuyo origen biológico fue concluyentemente comprobado (Treibs, 1934a; 1934b; 1935). Esto ha sido ratificado posteriormente por Glebovskaya y Volkenshtein (1948); Blumer (1950, 1952); Skinner (1952); Scott et al. (1954) y Dyemenkova and Kurbatskaya (1955), entre otros. En el petróleo, estos compuestos se presentan casi siempre en forma de complejo metal-orgánico de V y Ni, aunque ha habido reportes de porfirinas de Fe y de Cu (Speigh, 1980). En su forma más básica, el análisis y cuantificación de estos compuestos, se realiza mediante su espectro UV-visible (Sugihara y Bean, 1962), en la región visible (figura 74).

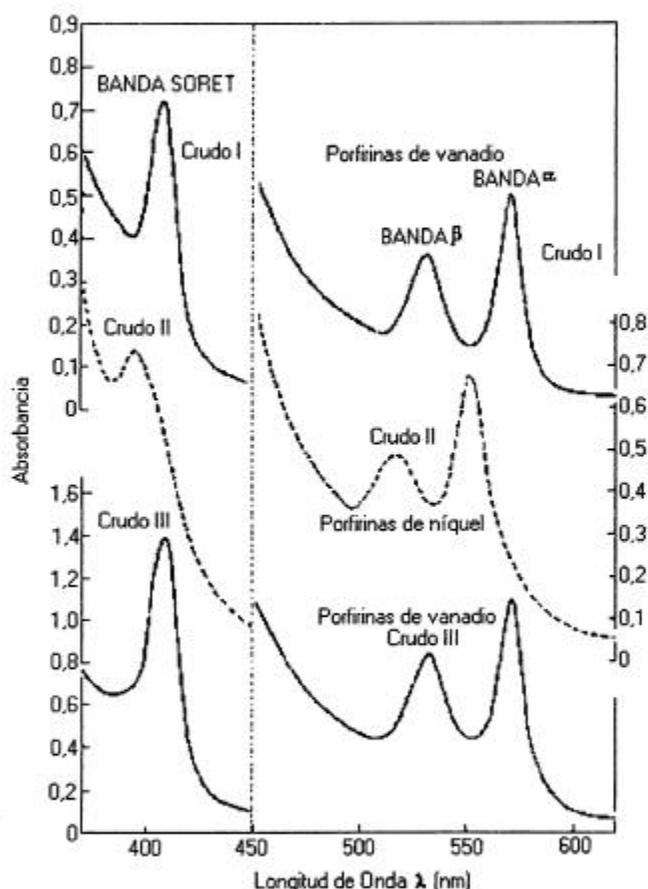


Figura 74: Espectro de absorción en la región visible, de extractos cromatográficos de crudo, conteniendo porfirinas. Se observa la banda Soret, en la región UV entre 380 y 420 nm y las bandas  $\alpha$  y  $\beta$ , en la región visible entre 500 y 600 nm. Concentración de las soluciones: 3,0 mg/ml en benceno. Tomado de Dunning y Moore (1957).

El núcleo porfirínico consiste de cuatro anillos pirrólicos unidos por cuatro puentes metino, generando un esqueleto tetrapirrol. Este núcleo, en las porfirinas, contiene varios grupos funcionales laterales que ocupan algunas o todas las posiciones periféricas. Las dos series principales de porfirinas en el petróleo (petroporfirinas), son la Etio-porfirina y la Deoxofiloeritroetio-porfirina (DPEP) (Chicarelli et al., 1987; Callot et al., 1990). También se

ha reportado la rhodo-porfirina (figura 75; Eglinton et al., 1980). Estas se encuentran comúnmente asociadas a iones vanadilo ( $\text{VO}^{2+}$ ) o níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en bitúmenes de rocas madre y petróleo, a pesar de que los carbones de plantas superiores se caracterizan por la presencia de porfirinas de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), galio ( $\text{Ga}^{3+}$ ) y manganeso ( $\text{Mn}^{3+}$ ) (Filby y Berkel, 1987). 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 núcleo tetrapirrólico (Lewan, 1980; Lewan y Maynard, 1982).

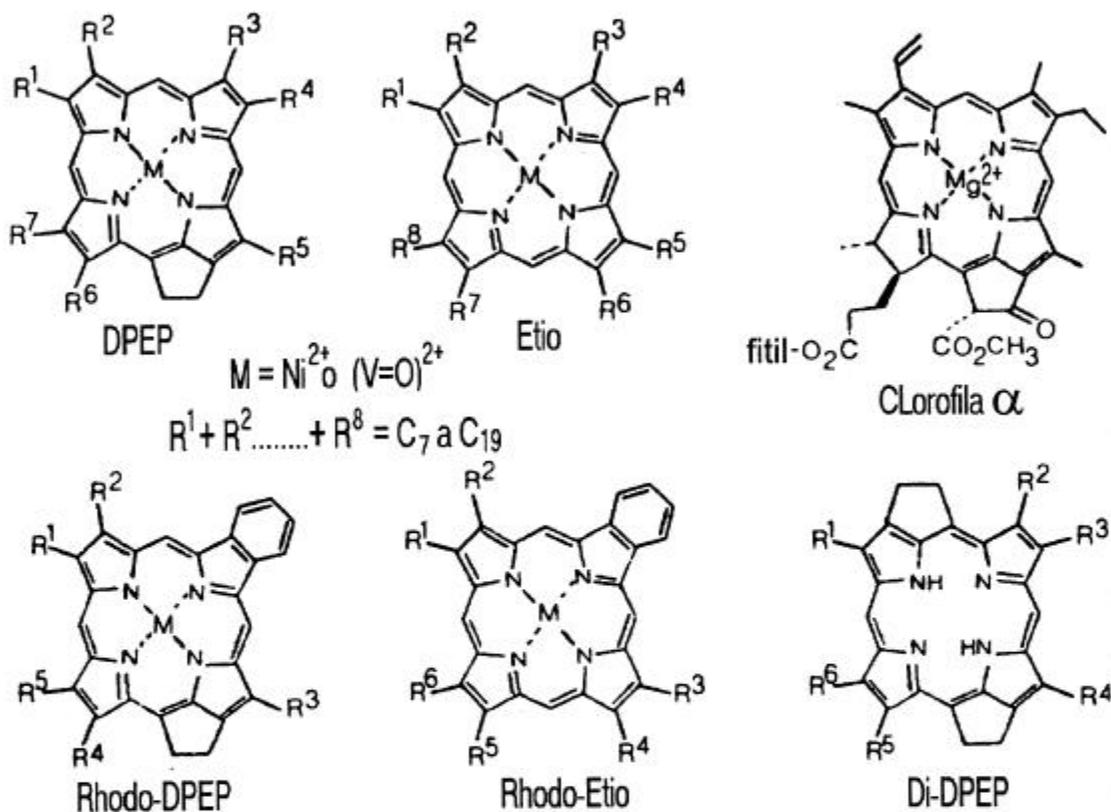


Figura 75: Estructura de las principales metaloporfirinas en el petróleo, y parte de la clorofila  $\alpha$  como referencia (fitil, grupo funcional precursor del fitano). Durante la diagénesis temprana, el magnesio es sustituido por otros metales, principalmente vanadio y níquel. Tomada de Eglinton et al. (1980).

El estudio fisicoquímico de las petroporfirinas no solamente revela la madurez térmica del crudo, sino también provee información acerca de su origen (Didik et al., 1975; Baker y Palmer, 1978; Premovic et al., 1986; Barwise, 1987; Sundararaman et al., 1988; Huseby et al., 1996).

Se ha empleado la relación entre las porfirinas Etio y DPEP [Etio / (Etio+DPEP)] como parámetro para medir la madurez térmica de la roca madre del crudo o bitumen analizado. La reducción de esta relación con el incremento en la madurez térmica, ha sido asociado a la pérdida del anillo isocíclico en la porfirina DPEP (Baker y Louda, 1986). Sundararaman et al. (1988) y Sundararaman (1992) demostraron que las porfirinas Etio son preferencialmente

producidas durante la catagénesis o la pirólisis (en laboratorio) del kerógeno, mientras que las porfirinas DPEP son dominantes en bitúmenes inmaduros (Peters y Moldowan, 1993). La determinación de esta relación se realiza a través de la comparación de las señales correspondientes al pico p (señal que corresponde al peso molecular) en el espectro de masas de la fracción porfirínica aislada del crudo o bitumen (Gallegos et al., 1991; Xu et al., 2005). Otra manera, es por medio del análisis de dicha fracción, por cromatografía líquida de alta presión (HPLC, Sundararaman, 1985; figura 76). A este respecto, Eglinton et al. (1980) han empleado los patrones de distribución de porfirinas por HPLC para establecer nexos genéticos entre crudos del campo Boscán y la Formación La Luna (figura 76).

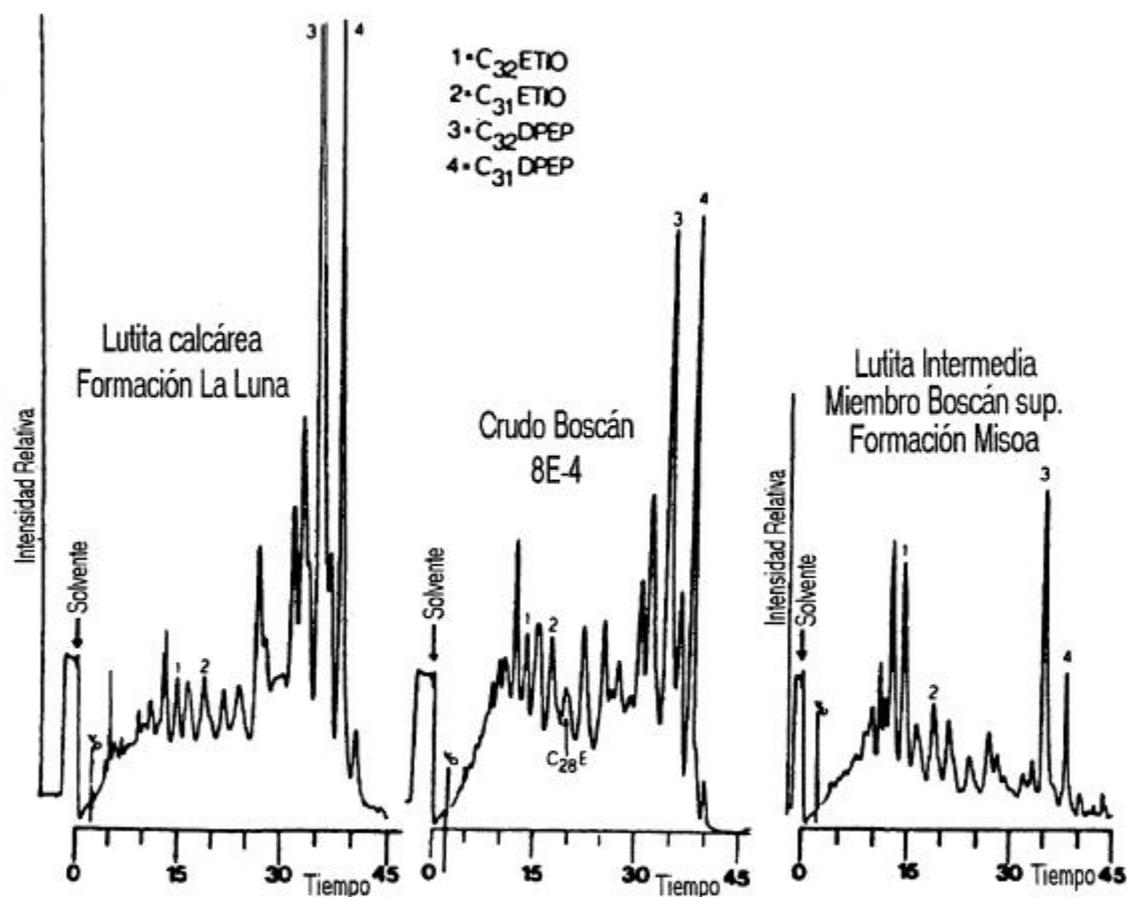


Figura 76: Análisis por HPLC en fase reversa (columna Partisil  $5\mu$ , 25 cm x 46 mm diámetro interno) de petroporfirinas de: Crudo Boscán (Eoceno, Cuenca del Lago de Maracaibo), Formación La Luna (Cretáceo, Cuenca del Lago de Maracaibo) y Miembro Lutita Intermedia, (infrayacente al Miembro Boscán Superior, Formación Misoa, Eoceno, Cuenca del Lago de Maracaibo). Se observa la buena similitud entre los dos primeros cromatogramas (correlación crudo-roca madre). Se identifican las principales porfirinas Etio y DPEP, lo cual permite calcular su relación. Tomado de Eglinton et al. (1980).

Aunque el petróleo está esencialmente constituido por hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos, también intervienen en su composición varios metales traza, encontrándose principalmente el vanadio y el níquel, y en menores concentraciones Fe, Zn, Cr, Cu, Mn, Co, Hg, As, Sb, Mo, Na, Ca, etc. (Filby, 1973). La mayor parte de estos metales se encuentran asociados a las fracciones pesadas del crudo, formando compuestos orgánicos metálicos, como por ejemplo las porfirinas metalizadas, los complejos tetradentados con ligandos mixtos de azufre, nitrógeno y oxígeno, y las sales de ácidos carboxílicos (Filby, 1975; Yen, 1975).

Lewan (1984) presentó una gráfica en la cual se relaciona el cociente  $V/(V+Ni)$  versus la concentración de azufre en crudos (figura 77). Este diagrama permite diferenciar tres zonas que corresponden a diferentes condiciones paleoambientales (Eh y pH) de deposición de las rocas madres del petróleo.

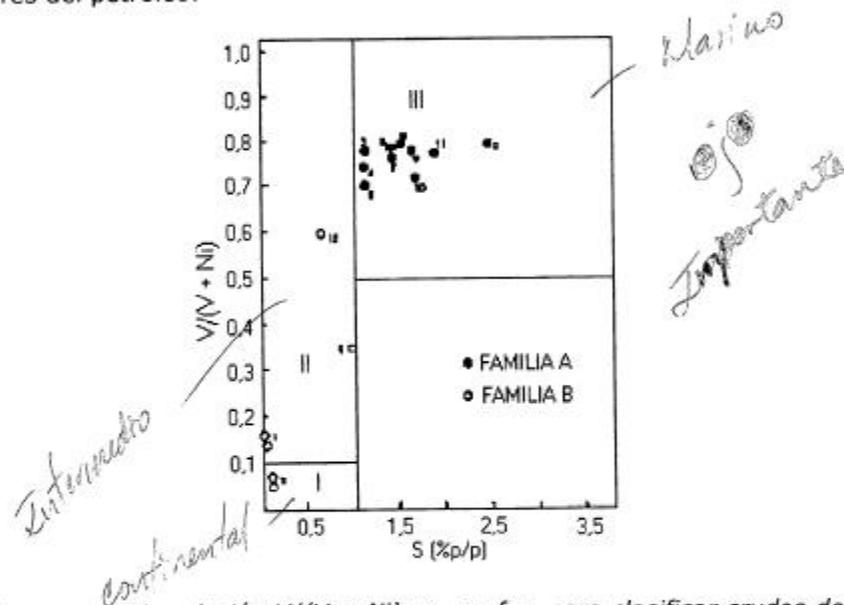


Figura 77: Diagrama de la relación  $V/(V + Ni)$  vs. azufre, para clasificar crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela, atendiendo al régimen deposicional de su roca fuente. Tomado de Alberdi et al. (1996b).

El régimen I representa condiciones básicas ( $pH > 7,0$ ) y  $Eh > 0,2$  (medios disódicos-ligeramente óxicos), bajo las cuales los cationes vanadilo no están disponibles para la metalización de las porfirinas y compuestos relacionados; en contraposición, los cationes níquel II sí están utilizables para tales fines y, en consecuencia, la relación  $V/Ni$  debería ser baja ( $< 1,0$ ) tanto en el kerógeno, como en los crudos producidos. En tales condiciones, la disponibilidad del ión sulfuro en el medio, es reducida por bacterias sulfato-oxidantes, o por la precipitación del sulfuro como piritita, lo cual ocasiona que haya menos sulfuro disponible para combinarse con la materia orgánica, produciendo kerógenos (y consecuentemente crudos) bajos en azufre (Lewan, 1984).

El régimen III representa las condiciones más reductoras. En tales medios, los cationes níquel II forman complejos solubles en agua con los iones sulfuro, reduciendo de esta manera su disponibilidad para metalizar las porfirinas y compuestos afines. Los iones vanadilo, y cationes de hidróxido de vanadio trivalente, están disponibles para combinarse con la materia orgánica y, en consecuencia, la relación  $V/Ni$  debería ser alta ( $> 1,0$ ) tanto en el kerógeno, como en los crudos producidos. Adicionalmente, en estos ambientes

reductores, el ión sulfuro se combina con la materia orgánica, produciendo kerógenos (y consecuentemente crudos) altos en azufre (Lewan, 1984). El régimen II es intermedio entre los antes mencionados.

En 1996, Alberdi et al. (1996b) clasificaron genéticamente crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela atendiendo a diferencias en la relación V/Ni y al gráfico de relación V/(V+Ni) basado en la metodología propuesta por Lewan (1984)

Uno de los parámetros geoquímicos más empleados en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre, es la relación vanadio/níquel (Hodgson et al., 1954; Al Shahristani y Al Athyia, 1972; Ellrich, 1984; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996; figura 78). La razón fundamental estriba en el hecho de que los procesos de alteración que puede sufrir el petróleo desde que abandona la roca fuente, incluyendo su migración y acumulación, pueden afectar las concentraciones absolutas de vanadio y níquel; sin embargo, la relación V/Ni permanece constante, debido a la gran similitud estructural entre los complejos organometálicos que contienen a cada uno de estos elementos (Lewan, 1984).

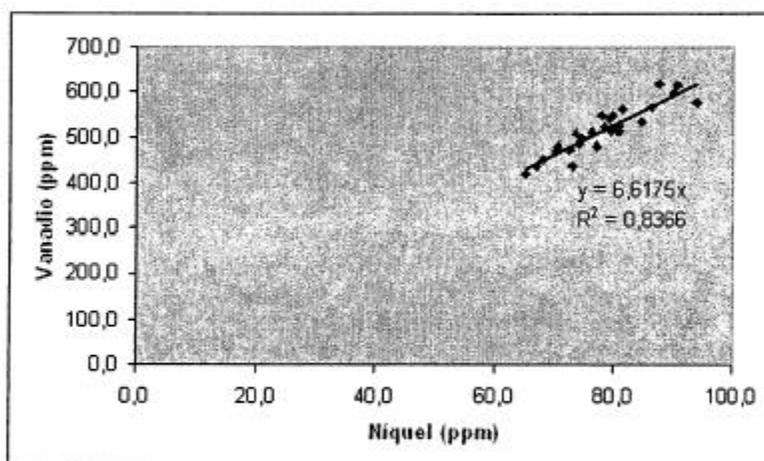


Figura 78: Grafica de correlación lineal entre vanadio y níquel, para crudos del campo Alturitas, Cuenca del Lago de Maracaibo. Tomado de Da Silva (2006).

Las variaciones absolutas en cuanto a la concentración de estos elementos como consecuencia del proceso de migración secundaria, se relacionan con el proceso de cromatografía natural, o retención selectiva de compuestos polares (resinas y asfaltenos) por interacción con la superficie de los minerales de arcilla (Chakhmakhchev et al., 1983; Vanderbroucke et al., 1983; Bonilla y Engel, 1986, 1988; Zhao-An y Philp, 1987). Esto ocasiona una disminución progresiva en la concentración absoluta de ambos metales, a lo largo de la ruta de migración del petróleo (figura 40). Tal efecto, discutido en el tema correspondiente a los procesos de alteración del petróleo, ha sido empleado para postular rutas de migración (Al Shahristani y Al Athyia, 1972; Escobar, 1987; Escobar y Pasquali, 1987, Escobar et al., 1987).

Durante la década 1950-1959 se realizaron los primeros estudios de correlación crudo-roca madre en la Cuenca del Lago de Maracaibo. Estos estudios se fundamentaron en la relación V/Ni, los tenores de azufre y la concentración de porfirinas de vanadio y níquel. Mención especial merecen los trabajos realizados por Aldershoff (1953) y Eisma y Gransch (1955).



Aldershoff (1953) caracterizó una serie de muestras de la Formación La Luna, provenientes principalmente de afloramiento en las cordilleras de Los Andes y Perijá. A diferencia de extractos orgánicos procedentes de rocas terciarias con altas concentraciones de carbono orgánico, los bitúmenes de la Formación La Luna presentan tenores elevados de azufre y metaloporfirinas, con una relación V/Ni generalmente superior a la unidad. Se analizó una serie de crudos de los campos ubicados en los antiguos Distritos Mara-Maracaibo (La Concepción, Mara, La Paz, Sibucara), Colón (Las Cruces, Los Manuales, Tarra) y Bolívar (Cabimas, Tía Juana, Mene Grande, Lagunillas, Pueblo Viejo, Bachaquero). Independientemente de la edad del yacimiento (Cretáceo o Terciario), los crudos estudiados presentan concentraciones apreciables de porfirinas de vanadio, junto con relaciones V/Ni altas. A la luz de los resultados obtenidos, Aldershoff (1953) concluye que la gran mayoría de los crudos analizados fueron originados a partir de las rocas madres de la Formación La Luna, sin descartar una posible contribución de algunos intervalos pertenecientes a las Formaciones Colón y Cogollo (actual Grupo Cogollo).

Eisma y Gransch (1955) alcanza una conclusión similar a la anterior, a través del análisis de vanadio y metaloporfirinas en crudos y extractos de rocas procedentes de varios niveles de edades cretácea y terciaria. La concentración de porfirinas de vanadio en los crudos es muy variable; desde 0,36% (36.000 ppm) en un crudo del campo Boscán, hasta no detectable en muestras de los campos La Concepción, Sibucara y Los Manuales; sin embargo, un alto porcentaje de las 75 muestras analizadas presentan porfirinas. Entre los bitúmenes analizados en núcleos y testigos de afloramiento, esencialmente todas las muestras de la Formación La Luna, y algunos intervalos del Terciario con niveles altos de materia orgánica indígena, arrojaron una mayor cantidad de porfirinas de vanadio, respecto a las de níquel. Estos resultados reafirman la idea que la Formación La Luna es la principal roca madre de los crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

## GEOQUÍMICA DE PRODUCCIÓN

La Geoquímica de Producción es una nueva división de la Geoquímica del Petróleo, que se ocupa de la delimitación areal (lateral) y vertical de los yacimientos. Tales bloques estructurales son definidos sobre la base del reconocimiento de heterogeneidades moleculares en los fluidos presentes (gases, crudos y aguas de formación), las cuales pueden estar asociadas tanto a los pulsos de llenado de un yacimiento, como a los procesos de alteración posteriores a la acumulación.

Hwang et al. (1994) describen con más detalle los procesos que conducen a bloques composicionales de crudo en yacimientos geológicamente continuos:

- 1.- Los crudos en el depósito pueden haber sido derivados de distintas rocas madres, o puede haber diferentes contribuciones de crudo a la trampa, por múltiples rocas fuentes:

Crudos originados de distintas rocas madres, muy probablemente tendrán distintas composiciones moleculares. Aparte de las diferencias obvias en el tipo de materia orgánica, los crudos de varias rocas madres se originaron durante distintos momentos de generación (posiciones dentro de la ventana del petróleo para cada roca madre) y migraron por diferentes vías. Cada trampa recibió volúmenes de petróleo procedentes de varias cargas de generación/migración distintas para cada roca madre, hasta saturar el volumen disponible dentro de la estructura almacén. Se han reportado casos en Prudhoe Bay, Alaska (Masterson et al., 2001), en los cuales el crudo acumulado provino de tres rocas madres de edades distintas, lo cual explica las variaciones composicionales encontradas entre los distintos yacimientos. Schoellkopf et al. (1998 y 2000) presentaron



ejemplos de depósitos de crudo cargados con producciones de tres rocas madres distintas en Cabinda, África Occidental, explicando este hecho las variaciones composicionales verticales y laterales encontradas en campos petroleros costa afuera en esa región.

## 2.- Los crudos pueden haber sido derivados de la misma roca madre, pero a distintos niveles de madurez térmica:

El crudo generado por el mismo volumen de roca madre en distintos momentos dentro de la curva evolutiva de generación del petróleo, será cada vez más liviano y más enriquecido en hidrocarburos, a expensas de resinas y asfaltenos. Esto se debe a que el incremento en la temperatura sobre la roca madre, favorecerá la ruptura de un número estadísticamente mayor de enlaces químicos del kerógeno, cambiando progresivamente la composición del petróleo generado a distintas profundidades. Por ejemplo, Escobar y Pasquali (1995) proponen que el llenado de la estructura del Eoceno de la Cuenca del Lago de Maracaibo, que contiene al crudo Boscán, procedió en dos pulsos distintos de migración y acumulación, a partir de las rocas madres de la Formación La Luna, del Cretáceo de esa cuenca. Un elemento que complica un poco más esta situación, tiene que ver con trampas petrolíferas llenas con crudo procedente de la misma roca fuente, pero en distintas posiciones de la misma, tanto geográficamente dentro de la cuenca, como evolutivamente dentro de la correspondiente ventana del petróleo para esa unidad. Aquí se combinan posibles variaciones en la materia orgánica, tanto en la composición molecular (aportes de materia orgánica viviente de varios vegetales/animales) como en las condiciones fisicoquímicas del medio de depositación (en diferentes ubicaciones geográficas dentro de la cuenca en la cual se depositaron los sedimentos que dieron origen a la unidad en cuestión), con las diferencias en la naturaleza del crudo generado a distintas temperaturas, arriba explicadas. En la Formación La Luna, se han reportado hasta tres periodos de generación/migración/acumulación de crudo, en el Eoceno, Mioceno y Plioceno/Reciente (Blaser y White, 1984; Talukdar et al., 1986; Talukdar y Marcato, 1994). Se han publicado casos en campos petroleros del Lago de Maracaibo (Zambrano et al., 1998) en los cuales, las variaciones composicionales verticales y laterales encontradas en los crudos, se han atribuido a la existencia de varios pulsos de llenado procedentes de distintas "cocinas" de la Formación la Luna.

## 3.- Procesos de alteración en el depósito:

Trampas de crudo llenas durante un único periodo de generación/migración pueden haber sido alterados (biodegradación, lavado por aguas, fraccionamiento evaporativo) en diferentes regiones del depósito (los dos primeros en la parte basal, en el contacto agua-petróleo; el tercero en la parte más alta, en el contacto con la roca sello), produciendo esto distintos compartimientos composicionales, dentro de una única estructura geológicamente continua.

## 4.- Historia de llenado de la trampa:

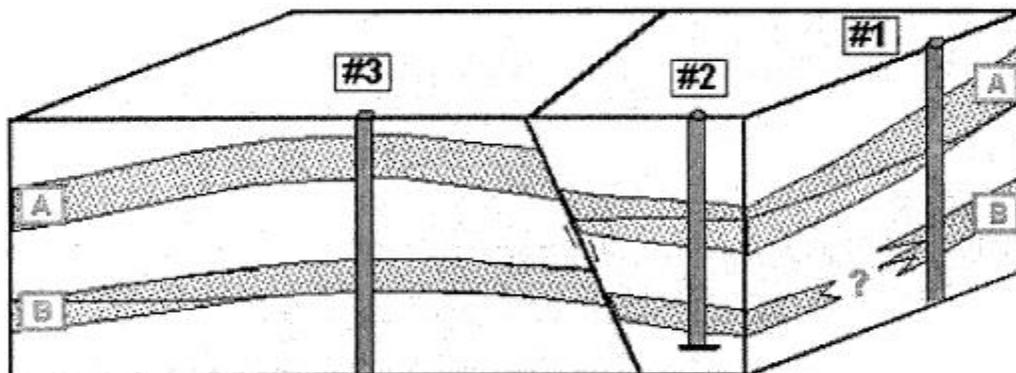
Debido a que dos depósitos distintos no tienen la misma geometría y adicionalmente no se cargaron de petróleo de la misma manera, es difícil que dos trampas separadas (aunque estén contiguas), tengan crudo exactamente con la misma composición, a pesar de ambos haber sido producidos de las misma roca madre.

Una de las premisas básicas de los estudios de geoquímica de yacimientos es que las variaciones laterales en la composición de las muestras de crudo (compartimientos areales) se preservan por un largo tiempo, como respuesta al proceso de llenado del yacimiento (England y Mackenzie, 1989). Por su parte, las heterogeneidades verticales, producidas por

el efecto de procesos de alteración que actúan más eficientemente en ciertas partes del yacimiento, se estabilizan más rápidamente en función de procesos de difusión y mezcla. De esta forma, gradientes composicionales laterales pueden dar informaciones sobre la dirección de llenado del yacimiento, compartimentalización del campo y grado de mezcla del petróleo.

Venezuela es un país con una larga tradición petrolera. La Cuenca del Lago de Maracaibo, la cual históricamente ha sido el área de mayor producción de crudo venezolano, presenta un alto porcentaje de sus yacimientos petroleros en una etapa de agotamiento, razón por la cual se hace imprescindible la definición de modelos que permitan la optimización del recurso petrolero, en términos de una explotación más eficiente. En yacimientos complejos, con heterogeneidades sedimentológicas y estructurales, los porcentajes de recobro con métodos de recuperación primarios y secundarios, oscilan actualmente entre un 10 y un 25%, incluyendo procesos de recuperación mejorada de petróleo (Lamus, 1997). Sin embargo, estudios recientes (Tyler y Finley, 1991) han indicado que este factor de recuperación puede ser incrementado hasta un 40% a través de estrategias de explotación y desarrollo fundamentadas en un modelaje detallado de la acumulación. Los estudios interdisciplinarios de yacimientos, con participación de la Geoquímica de Producción, representan un área de interés prioritaria para la industria petrolera venezolana.

La figura 79, resume algunas de las preguntas que más comúnmente se hacen los ingenieros de producción, frente a un yacimiento maduro:



- \*- ¿Es la falla entre los pozos 2 y 3 un sello o una vía de migración de petróleo?
- \*- ¿La arenisca A es un yacimiento continuo entre los pozos 1, 2 y 3?
- \*- ¿La arenisca B conecta los pozos 1 y 2 o se lenticulariza y desaparece?
- \*- ¿Están las areniscas A y B comunicadas verticalmente en todos los pozos?
- \*- ¿Si hubiese producción conjunta (commingled), cual sería la contribución porcentual de cada arenisca?
- \*- ¿Que impacto podría tener la inyección de agua, vapor o CO<sub>2</sub> en la producción de alguno de los yacimientos mostrados?

Figura 79: Ilustración diagramática de un campo petrolero, con la finalidad de plantear el tipo de interrogantes de las cuales se ocupa la geoquímica de producción. Tomado de [http://www.humble-inc.com/rof\\_app99-2.htm](http://www.humble-inc.com/rof_app99-2.htm).

Esta metodología permite, en conjunción con la Ingeniería de Yacimientos, la Sísmica 3D y otras disciplinas, el establecimiento de modelos interdisciplinarios que facilitan la postulación de rutas de llenado y la existencia de conexiones areales (laterales) y verticales entre los diferentes sectores del yacimiento, permitiendo además la predicción de la viscosidad y gravedad API actual y futura del petróleo almacenado. Todo esto redundará en un manejo más eficiente del yacimiento, posibilitando la definición de zonas con crudos de mejor calidad, lo cual permite afinar las diferentes estrategias de producción petrolera en yacimientos complejos o en cuencas sedimentarias de gran extensión (Kaufman et al., 1987; England y Mackenzie, 1989; Leythaeuser y Rückhein, 1989; Kaufman et al., 1990; Larter et al., 1991; Hwang et al., 1994; Smalley y England, 1994; Baskin et al., 1995; Larter y Aplin, 1995; McCaffrey et al., 1996; Nicolle et al., 1997). A nivel nacional, cabe reportar a Alberdi y Boscán (1996a); Alberdi et al. (1996c; 1996d) y Tocco et al. (1996).

La Geoquímica de Producción utiliza una herramienta geoquímica fundamentada en el estudio de la fracción de hidrocarburos  $C_{15}$ , obtenida del análisis cromatográfico de crudo total. La técnica de huella digital (fingerprinting), usada en crudos pertenecientes al mismo yacimiento que está en una fase de explotación madura, permite determinar la posible existencia de "compartimientos" de crudos. Estos últimos se definen como asociaciones de petróleo a nivel areal o vertical, en un depósito continuo, como consecuencia de algún proceso de alteración (o pulso diferencial de generación de crudo), que opere (o se acumule) de modo preferencial sobre una región específica de la trampa bajo estudio. A tal fin se utiliza el intervalo  $C_9$ - $C_{22}$  del cromatograma de fase gaseosa (figura 80).

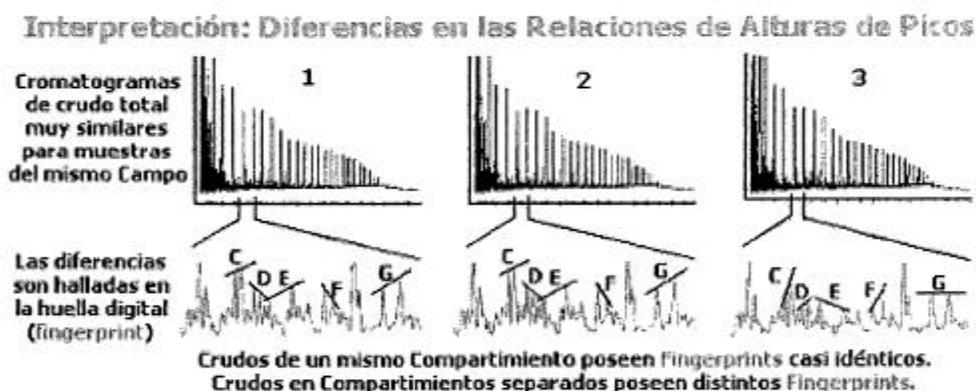


Figura 80: Detalle de una región en la cromatografía de gases de crudo total para tres muestras, el cual permite reconocer diferencias en la huella digital de uno de los crudos (número 3) respecto a los otros dos. Tomado de [http://www.humble-inc.com/rof\\_app99-2.htm](http://www.humble-inc.com/rof_app99-2.htm).

La huella digital se construye a través de la utilización de los "diagramas estrella", que no son más que representaciones en escala polar de relaciones de diversas parafinas (señales minoritarias en el cromatograma). Tales parafinas han sido a su vez establecidas como suficientes contrastantes o discriminantes en el conjunto de crudos bajo estudio. Para esto, se avanza a través de un método visual comparativo (figura 80), o por medio del análisis estadístico multivariado, el cual permite el procesamiento estadístico de las áreas de todas las parafinas en el intervalo considerado, y la definición de familias de muestras representadas en formas de dendogramas (figura 81A). Las relaciones interparafinas, normalizadas entre 0 y 2, que resulten ser más concluyentes en la discriminación de familias de las muestras objeto del estudio estadístico, serán las que se van a utilizar para definir las

puntas de la estrella en el diagrama estrella (figura 81B).

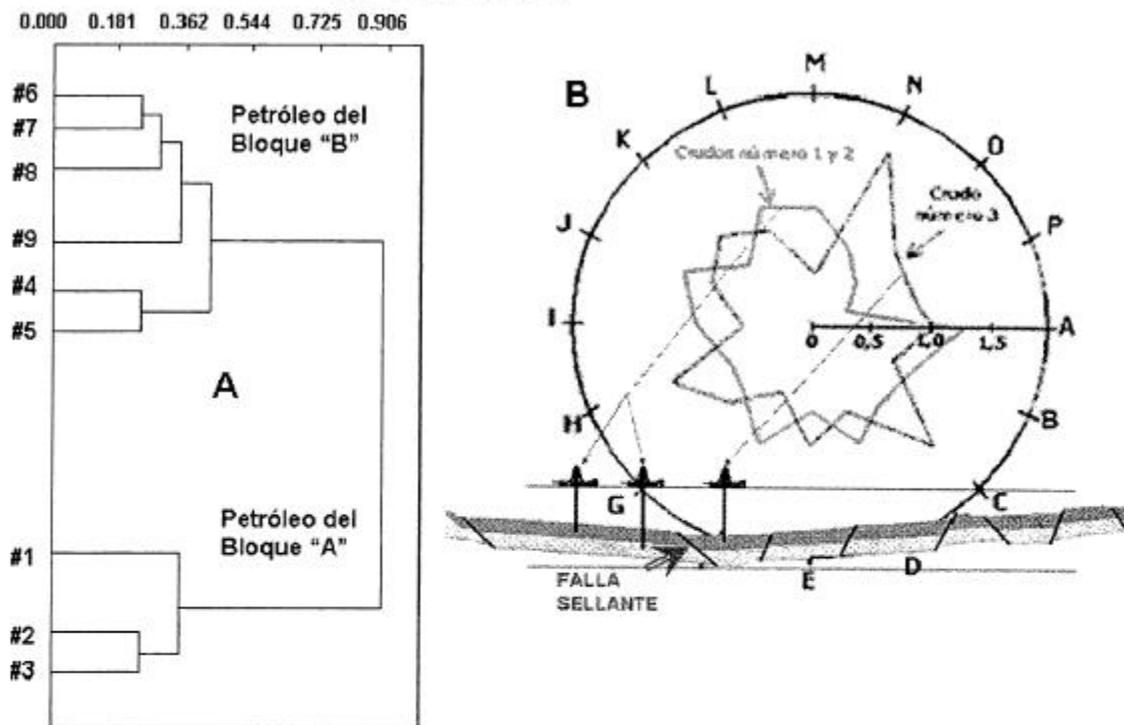


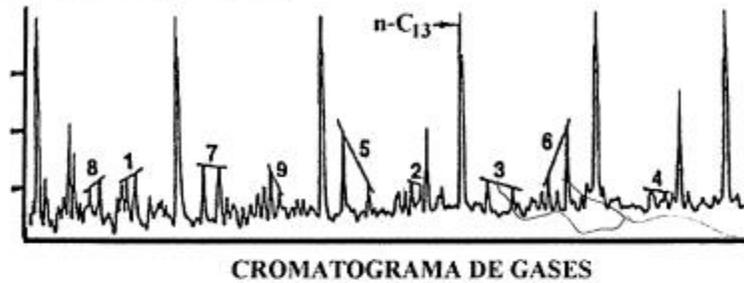
Figura 81: A - Dendograma resultante del procesamiento estadístico de relaciones de señales en la región C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> del cromatograma de gases de crudo total, que permite reconocer dos familias de crudos. B - Diagrama estrella para los tres crudos de la figura 80, en el cual se corrobora la presencia de dos compartimientos de petróleo, demostrando en este caso la existencia de una falla sellante en el yacimiento. Tomado de [http://www.humble-inc.com/rof\\_app99-2.htm](http://www.humble-inc.com/rof_app99-2.htm).

El desarrollo de la técnica fingerprinting para verificar la continuidad de yacimientos, por Kaufman et al. (1987, 1990) se fundamentó en el conocimiento de que las n-parafinas, las cuales representan los picos más dominantes de un cromatograma (de gases) completo de crudo, son susceptibles a procesos secundarios tales como la biodegradación. En consecuencia, los autores observaron más bien las diferencias entre las señales relativamente pequeñas de los compuestos nafténicos y aromáticos. El procedimiento consistió primero en numerar todos los pequeños picos en secuencia, desde n-C<sub>9</sub> hasta n-C<sub>22</sub>. Entonces, visual o estadísticamente se seleccionaron unos 12 pares de picos que permitieron ver diferencias entre las muestras, y se calculó la relación entre las alturas de pico o áreas. Las señales son seleccionadas principalmente en el intervalo C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>, donde existe una buena distribución de los hidrocarburos nafténicos y aromáticos sin mucho solapamiento entre ellos. Los picos usados para la comparación deben estar presentes en cada muestra. Los pares de señales son entonces listadas por su número de pico u ordenadas alfabéticamente (Hunt, 1996).

El siguiente paso es la construcción del diagrama estrella mediante la representación gráfica de cada relación de pico sobre un diferente punto en un gráfico polar. Cada dato del punto

es graficado desde el centro de un círculo concéntrico hacia afuera. Los puntos son entonces conectados entre sí para crear la estrella característica de cada crudo. En la figura 82 se representa un diagrama estrella y su cromatograma de origen:

### ANÁLISIS VISUAL



*Se fijaron en  
cuanto a su  
proporción*

### ANÁLISIS GRÁFICO

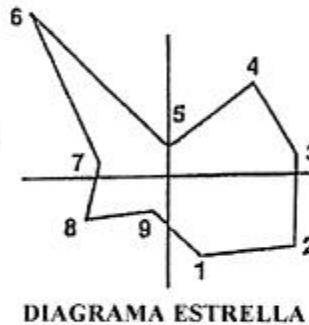


Figura 82: Arriba: Cromatograma de gases de crudo total indicando relaciones entre señales seleccionadas. Abajo: Diagrama estrella, o huella digital, del crudo analizado arriba. Tomada de Kaufman et al. (1990).

La huella digital (fingerprinting) del crudo, también podrá constituir un parámetro útil para lograr la asignación de cantidades relativas de producción a pozos con productividad compartida entre dos o más niveles estratigráficos que contienen petróleo. Esto representa la producción conjunta (commingled) referida en las preguntas de la figura 79.

La producción conjunta, combinada o "commingled" utiliza el mismo pozo para producir simultáneamente hidrocarburos de varias arenas verticalmente no comunicadas. Este mecanismo de producción ha sido progresivamente introducido en los campos maduros en la medida que ha sido necesario incrementar su rentabilidad, minimizando los costos. Para que se pueda implementar la producción conjunta no debe haber flujo cruzado (la producción de una arena se desvía hacia el yacimiento superior por diferencia de presión) y debe existir una herramienta de seguimiento que permita conocer las reservas de hidrocarburos remanentes en cada nivel.

Las herramientas tradicionales para hacer el seguimiento a producciones conjuntas y cuantificar el porcentaje de crudo producido en cada zona abierta son: Production Logging Test (PLT) y Selective Production Tests (SPT). La primera herramienta (PLT) consiste en un instrumento de registro que se baja a lo largo del pozo y calcula el flujo de hidrocarburo producido en cada zona mediante las revoluciones de una propela. Cuando se selecciona el SPT como herramienta de seguimiento, se cierran progresivamente las zonas productoras y



se realizan mediciones de presión en las zonas abiertas, así como restauraciones de presión ("build-up") en las zonas cerradas, de tal forma que, haciendo ciertas estimaciones, se puede calcular la contribución de agua y petróleo. PLT y SPT tienen una aplicación extensa y son herramientas eficientes para los propósitos de cuantificar hidrocarburos por zonas, pero presentan ciertas limitaciones que deben tomarse en cuenta: a) ambas herramientas son costosas, b) en ambos casos se requiere la intervención del pozo, lo cual incrementa las posibilidades de daño mecánico, c) el PLT es impreciso en situaciones con más de dos zonas abiertas y en yacimientos trifásicos, y d) el SPT requiere la interrupción de la producción. En este sentido, la Geoquímica de Producción representa una alternativa mucho más económica, que no requiere modificaciones en el régimen de producción de un campo y que no pone en riesgo a los pozos.

Para la determinación del porcentaje de participación de cada crudo en el pozo en el cual se ha abierto a producción dos intervalos simultáneamente, se selecciona para cada crudo individual (puro) una serie de relaciones entre alturas (o áreas) de picos, que arrojen para cada par (crudo A/crudo B), valores diferentes. Estos crudos son posteriormente mezclados en el laboratorio, a concentraciones conocidas, y para cada mezcla, se mide el valor de las mismas relaciones antes determinadas. Luego, se construye una gráfica (figura 83), con el eje de las abscisas (eje X) representado por una escala entre cero y cien por ciento, y dos

ordenadas, con los valores de picos previamente seleccionadas. Luego, se analiza el crudo proveniente de los pozos, se escogen los cocientes entre picos, escogidos para los pozos, se traza una línea recta en la gráfica, posibilitará conocer el porcentaje de cada crudo en la mezcla.

## ¿POR QUÉ VOTAR



### Por que merecemos

- ☛ Wi-Fi para toda la escuela.
- ☛ Sala virtual disponible por más tiempo a través de pasajes.
- ☛ Creación del Capítulo Estudiantil Sociedad Venezolana de Ingenieros de Petróleo (SVIP)
- ☛ Adquisición de una impresora para beneficio de todos los estudiantes.
- ☛ "Asambleas Estudiantiles".
- ☛ Adquisición de una fotocopidora para el beneficio de la comunidad estudiantil.
- ☛ Adecuación de áreas dentro de la escuela para el estudio.

### Para continuar con:

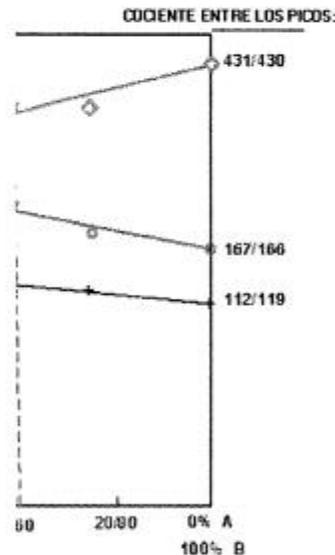
- ☛ Balancín de Oro 2008.
- ☛ Almuerzo Navideño 2008
- ☛ Novia de Ingeniería 2009.
- ☛ Novia de Petróleo 2009.
- ☛ Campaña de reciclaje de papel
- ☛ II Torneo de Tenis de Mesa, Petróleo-Metalurgia.
- ☛ Organización de equipos deportivos.
- ☛ Entrega de regalos a los niños del HCU 2008.

### Por NUESTRO LOGROS:

- ☛ Creación de nuestro grupo de gaitas "Mene Grande".
- ☛ Campaña de reciclaje de papel
- ☛ Donde nuestra escuela logro reciclar 178 Kg de papel.
- ☛ Apoyo al Capítulo Estudiantil SPE.
- ☛ Apoyo al Seminario Tesistas SPE.
- ☛ Vinculos con el Colegio de Ingenieros y la SVIP.
- ☛ Apoyo a la Recolección de firmas para reanudar acuerdos con la industria petrolera
- ☛ Balancín de Oro 2007.
- ☛ Almuerzo Navideño 2007
- ☛ Novia de la Facultad de Ingeniería 2007.
- ☛ Novia de Petróleo 2007-2008.
- ☛ Adquisición de microondas para beneficio de la comunidad estudiantil.

Por un CEEIP **APOLÍTICO**, dedicado a defender tus derechos, Plural, Creativo, Realista y PROACTIVO

Por todo esto y mucho más  
7 de NOVIEMBRE...



de dos componentes: Curvas de calibración en el laboratorio de dos crudos, para los niveles geológicos en un mismo pozo. Esta constitución, constituye una consideración de suma importancia para la mezcla del crudo en producción (87).

La obtención de diagramas estrella para muestras de distintos campos petroleros, en áreas cercanas dentro de la misma cuenca, podría ser aplicada a la determinación de correlaciones crudo-crudo, particularmente entre petróleos no alterados o pertenecientes a pulsos diferentes de generación, migración y acumulación de su misma roca madre. Debe recordarse que, según Blaser y White (1984) y Talukdar et al. (1986), esto último ha ocurrido precisamente en la Formación La Luna de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Otra línea de acción que contempla la Geoquímica de Producción, consiste en la caracterización de derrames petroleros, en términos del reconocimiento de su fuente, nivel de alteración y recomendaciones acerca de su saneamiento (Peters y Moldowan, 1993).

### SISTEMAS PETROLEROS

Un sistema petrolero incluye todos aquellos elementos y procesos geológicos que son esenciales para que un depósito de crudo o gas exista en la naturaleza (Magoon, 1988). Estos elementos básicos son, una roca madre de petróleo, rutas de migración, rocas almacén, sellos, trampas (figura 84), y los procesos geológicos que crearon cada uno de ellos. Este tipo de sistemas, implica necesariamente una relación genética entre la roca madre y las acumulaciones de petróleo, lo cual a su vez requiere del establecimiento de una correlación geoquímica crudo - roca madre. Una sola cuenca sedimentaria, puede contener varios sistemas petroleros (Hunt, 1996).

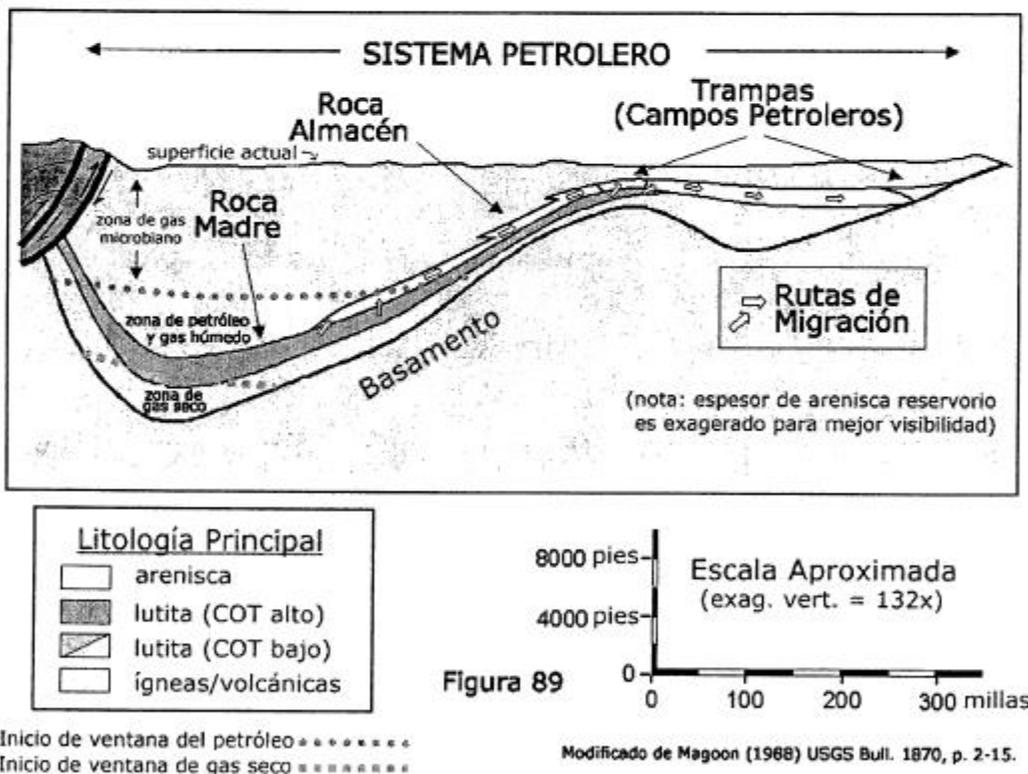


Figura 84: Elementos básicos de un sistema petrolero. Modificado de Magoon (1988).



Otros aspectos cruciales (económico-financieros) en la definición de un sistema petrolero, son los siguientes (Magoon, 1987, 1988):

- Riqueza orgánica, tipo y volumen de la roca madre generadora.
- Historia de soterramiento apropiada para garantizar condiciones de temperatura y tiempo adecuadas para que ocurra la maduración térmica de la roca madre.
- Tiempo de maduración y expulsión respecto al tiempo de formación de las trampas (eventos tectónicos que afectaron el área de interés).
- Existencia de rutas de migración que posibiliten una conexión entre la roca madre y las rocas almacén.
- Preservación de las trampas, desde el momento de la acumulación del petróleo, hasta hoy en día.
- Eficiencia relativa de las rocas sellantes.

El sistema petrolero comprende todas las acumulaciones de petróleo genéticamente relacionado que están presentes en manifestaciones (menes) y acumulaciones (trampas) descubiertas y por descubrir, las cuales han sido generadas por una o varias secciones volumétricas de la misma roca madre. El sistema petrolero integral existe dentro de un volumen geológico limitado y cartografiable, el cual incluye los elementos geológicos esenciales, tales como la roca fuente, roca almacén, roca sello y rocas supra e infrayacentes. Estos elementos geológicos esenciales controlan los procesos fundamentales de generación, expulsión, migración, entrapamiento, y preservación del petróleo dentro del sistema petrolero integral (DGSI, 2003).

El término petróleo, en el contexto de un sistema petrolero, incluye concentraciones altas de las siguientes sustancias; gas térmico o biogénico, condensado, crudo, parafinas (ceras) naturales, o asfalto, las cuales pueden estar presentes en trampas convencionales, lutitas fracturadas, hidratos de gas, estratos de carbón o areniscas bituminosas (Hunt, 1996).

La denominación de un sistema petrolero, es una combinación de los nombres de la roca madre y la unidad contentiva del principal yacimiento. Se utilizan los símbolos (!) para un sistema conocido, en el cual existe una buena correlación entre el petróleo en los yacimientos y la roca fuente del mismo; (.) para un sistema hipotético, en el cual solo se cuenta con algunas evidencias geoquímicas acerca del origen de los hidrocarburos; y (?) para un sistema especulativo, en el cual solo se cuenta con evidencia geológica o geofísica (Hunt, 1996). Un ejemplo, es el sistema petrolero La Luna-Misoa (!) de la Cuenca del Lago de Maracaibo (Talukdar y Marcano, 1994).

La descripción de un sistema petrolero, incluye: (1) una tabla enumerando todos los campos petroleros conocidos, el año de su descubrimiento, nombre de la unidad productora, su profundidad, litología de la roca almacén, tipo de trampa, producción acumulada y reservas; (2) una carta de la historia de enterramiento, para una o más localidades; (3) un mapa que muestra la extensión geográfica del sistema; (4) una sección geológica, construida para el denominado "momento crítico" (época en la cual se generó, migró y se acumuló la gran mayoría del petróleo por primera vez), ilustrando las relaciones espaciales entre los diferentes elementos del sistema; y (5) una carta de eventos, indicando los intervalos de tiempo para los elementos y procesos esenciales, así como el tiempo de preservación y el momento crítico (Magoon y Dow, 1994).

Como ejemplo, Talukdar y Marcano (1994) prepararon una tabla incluyendo treinta y cinco (35) campos petroleros con sus reservas estimadas más la producción acumulativa del petróleo, totalizando 51 millardos de barriles producidos del sistema petrolero La Luna-Misoa



(I) de la Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. Así mismo, estos autores publicaron una carta de la historia de enterramiento para un campo petrolero en el centro del Lago de Maracaibo, un mapa, un corte geológico, y dos cartas de eventos (figuras 85 y 86).

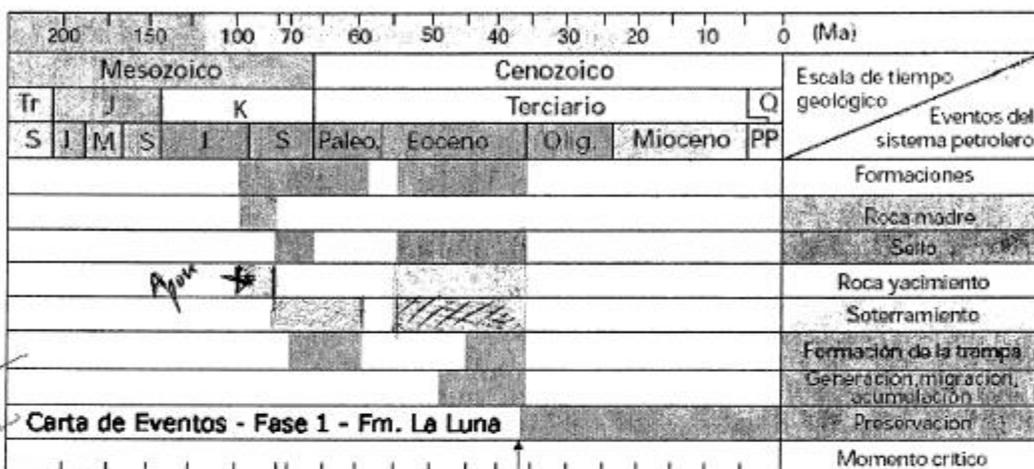


Figura 85: Carta de eventos para la primera "cocina" (Eoceno) de la Formación La Luna. Modificado de Talukdar y Marcano (1994).

**Nota explicativa:** La sucesión de eventos en el sistema petrolero es como sigue: La acumulación del registro sedimentario se indica en la fila "Formaciones", en este caso, hay preservación de sedimentos entre el Cretácico Temprano y el Paleoceno Tardío, al que sigue un hiatus de unos 5 a 6 millones de años y luego hay preservación de sedimentos entre el Eoceno Temprano y el límite Eoceno-Oligoceno. La Roca Madre se genera al final del Cretácico Temprano y en parte del Tardío. El sello se sedimenta al final del Cretácico Tardío y durante el Eoceno. Las rocas yacimiento se forman durante el Cretácico Tardío y el Eoceno. La Roca Madre del sistema en esta figura (Formación La Luna), es soterrada en el Cretácico Tardío, liberada en parte de su carga entre el Paleoceno Tardío y el Eoceno Temprano; continúa su soterramiento durante el resto del Eoceno. Las trampas estratigráficas y estructurales se forman entre el Cretácico Tardío-Paleoceno y Eoceno Tardío. La generación, migración y acumulación desde la Roca Madre para este sistema (Formación La Luna) ocurre en la mitad superior del Eoceno. La preservación de las trampas existe desde comienzos del Oligoceno y por lo tanto, el momento crítico o momento en el cual hay la mayor probabilidad de haber entrampado y conservado el petróleo es en el límite Eoceno-Oligoceno.

Sistema Petrolero (I) La Luna - Misoa

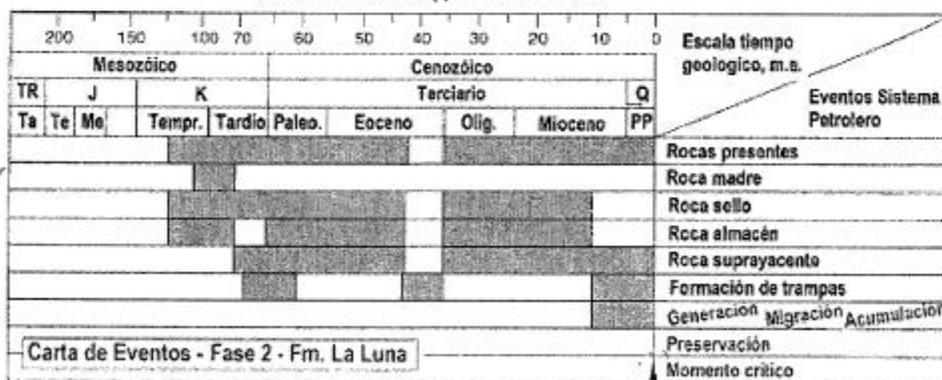


Figura 86: Carta de eventos para la segunda "cocina" (Mioceno) de la Formación La Luna. Modificado de Talukdar y Marcano (1994).

Se estableció la existencia de dos etapas principales de generación de petróleo a partir de las rocas madres de la Formación La Luna, en diferentes partes de la cuenca. (Eoceno y Mioceno, figura 87).

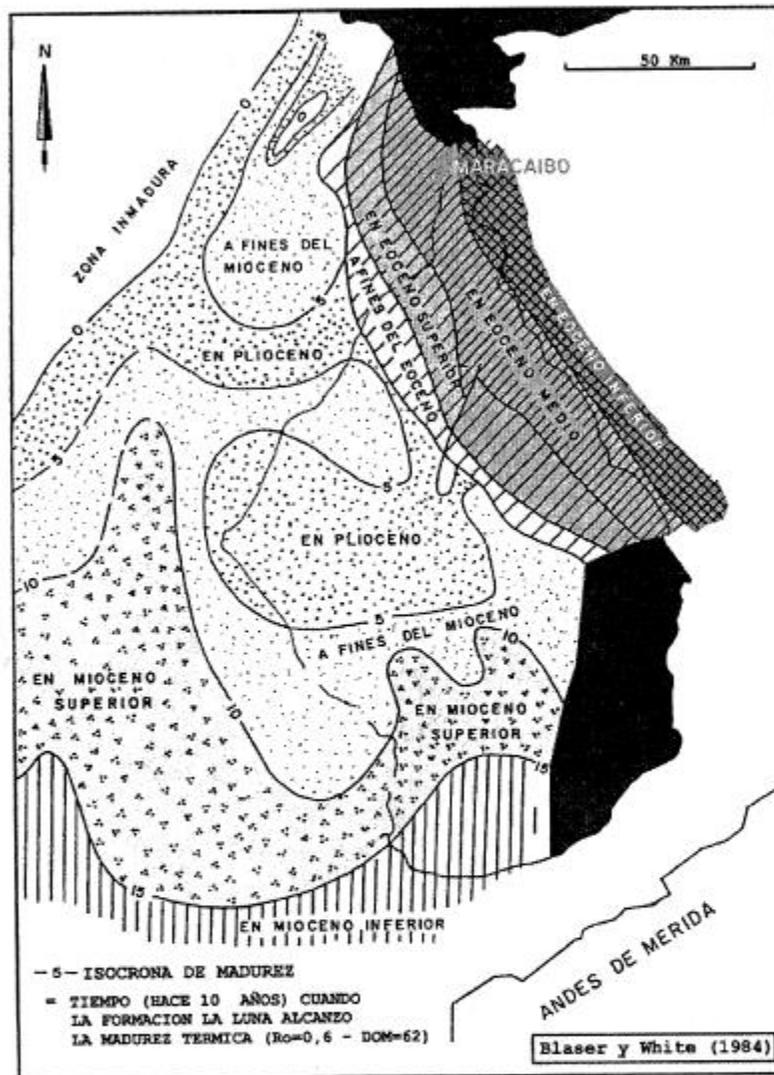


Figura 87: Momentos en los cuales la Formación la Luna alcanzó la ventana del petróleo, a lo largo de la Cuenca del Lago de Maracaibo. Se empleó una escala de madurez DOM (Hood y Castano, 1974; Hood et al., 1975) actualmente en desuso. Tomada de Blaser y White (1984).

Durante el Eoceno Tardío (hace 38 m.a.) la generación estuvo restringida a una franja elongada ubicada en la región noreste de la cuenca, en la frontera con el Estado Falcón, como se indica en las figuras 87 y 88. Mucho de este crudo se piensa que fue destruido en forma de menes, debido a eventos posteriores de levantamientos tectónicos. Parte del

mismo sufrió biodegradación, hace unos 35 m.a., y quedó acumulado en campos presentes en la Costa Oriental del Lago de Maracaibo, indicados en la figura 88. Los autores proponen que la gran mayoría del crudo convencional presente actualmente en la cuenca, fue producido durante la segunda etapa de generación de petróleo, durante los últimos 12 m.a. (figuras 87 y 89-90). La Figura 85 muestra la carta de eventos para la primera etapa; la figura 86, incluye la carta de eventos y la curva de la historia de enterramiento, para esta segunda etapa. El momento crítico para la Formación La Luna en la segunda etapa es hoy. Esto significa que La Luna está generando actualmente crudo y gas, en la mayor parte de la cuenca.



Figura 88: Sistema petrolero La Luna-Misoa en la fase 1 (hace 38 Ma) de generación de petróleo para la Formación La Luna. Modificado de Talukdar y Zambrano (1994)

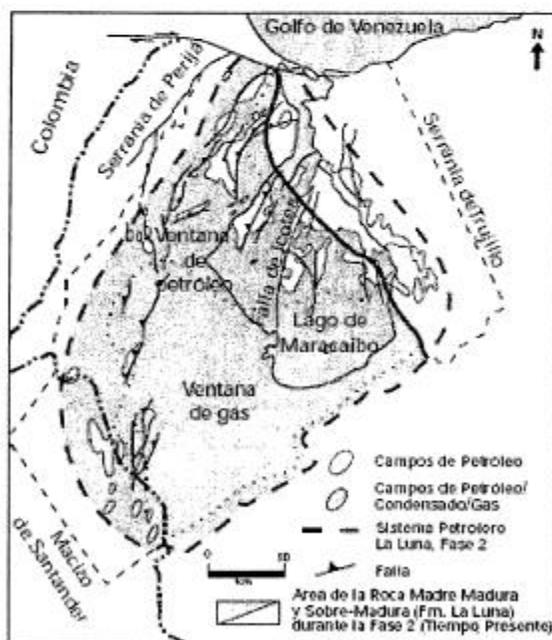


Figura 89: Sistema petrolero La Luna-Misoa al tiempo presente. Modificado de Talukdar y Zambrano (1994).

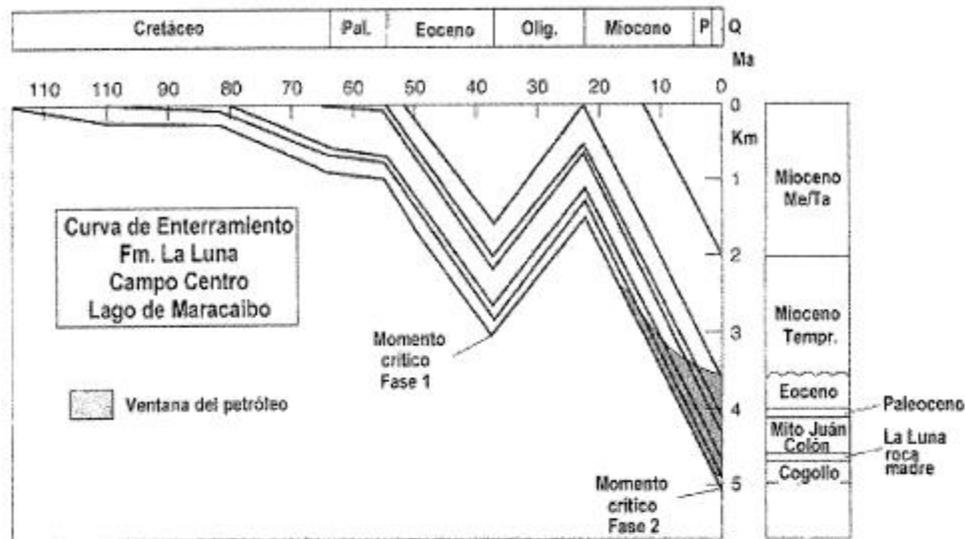


Figura 90: Carta de la historia de enterramiento para un campo petrolero en el centro del Lago de Maracaibo, mostrando los dos momentos críticos de generación de petróleo para la Formación la Luna. Modificado de Talukdar y Zambrano (1994).

## BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo S., Gutierrez L.B. y Escobar G., 1982. Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco: *Acta Cient. Venez.*, vol. 33, no. 6, p. 440-444.
- Alberdi M. and Boscán C., 1996a. Variations in composition of crude oils during production time scale: *V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Mem.*, p. 231-232.
- Alberdi M., López C. and Galárraga F., 1996b. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuelan Basin: *Bol. Soc. Venez. Geol.*, vol. 21, no. 1, p. 7-21.
- Alberdi M., Maguregui J., Toro C. and Márquez C., 1996c. Compositional heterogeneities in Eocene reservoirs, Lake Maracaibo: Application to reservoir description: *V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Mem.*, p. 233-235.
- Alberdi M., Maguregui J., Toro C. and Marquina M., 1996d. Geochemical and geological control on filling history of Eocene reservoirs, Maracaibo Basin, Venezuela: Caracas, II Congreso Internacional AAPG/SVG, *Bol., Soc. Venez. Geol.*, vol. 21, no. 2, p. 49.
- 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 nº 24968, Informe interno, 40 p.
- Alexander R., Kagi R.I. and Sheppard P., 1984. 1,8-Dimethylnaphtalene as an indicator of petroleum maturity: *Nature, London*, vol. 308, p. 442-443.



- Alexander R., Kagi R.I., Rowland S.J., Sheppard P. and Chirila T.V., 1985. The effects of thermal maturity on distribution of dimethylnapthalenes and trimethylnapthalenes in some ancient sediments and petroleums: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49, p. 385-395.
- Al-Shrahistani H. and Al-Athyia M.J., 1972. Vertical migration of oil in Iraki oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 36, p. 929-938.
- Anders D.E. and Robinson W.E., 1971. Cycloalkane constituents of the bitumen from Green River Shale: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 35, p. 661-678.
- Arfaousi A., Montacer M., Kamoun F. and Rigane A., 2007. Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarkers parameters: A case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia: *Mar. Petrol. Geol.*, vol. 24, p. 566-578.
- Azevedo D.A., Tamanqueira J.B., Dias J.C.M., Carmo A.B.P., Landau L. and Gonçalves F.T.T., 2008. Multivariate statistical analysis of diamondoids and biomarker data from brazilian basin oil samples: *Fuel*, vol. 87, p. 2100-2130.
- Bailey N.J.L., Jobson A.M. and Rogers M.A., 1973. Bacterial degradation of crude oils: Comparison of field and experimental data: *Chem. Geol.*, vol. 11, no. 2, p. 203-221.
- Baker E.W., 1969. Porphyrins, in Eglinton G. and Murphy M.T.J., eds., *Organic Geochemistry: Methods and Results*: New York, Springer-Verlag, p. 464-497.
- Baker E.W. and Palmer S.E., 1978. Geochemistry of porphyrins, in Dolphin D., ed., *The Porphyrins, Vol. 1*: New York, Academic Press, p. 485-551.
- Baker E.W. and Louda J.W., 1986. Porphyrins in the geological record, in Johns R.B., ed., *Biological Markers in the Sedimentary Record*: New York, Elsevier, p. 125-244.
- Bakr M.M.Y. and 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: *Org. Geochem.*, vol 33, p. 561-580.
- Barwise A.J.G., 1987. Metal complexes in fossil fuels, in in Filby R.H. and Branthaver J.F., eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*: Washinton D.C., ACS Symposium Series 344, p. 100-109.
- Baskin D.K., Hwang R.J. and Purdy R., 1995. Predicting gas, oil, and water intervals in Niger Delta reservoirs using gas chromatography: *AAPG Bull.*, vol. 79, no. 3, p. 337-350.
- Behar F.H. and Vanderbroucke M., 1980. Chemical modelling of kerogen: *Org. Geochem.*, vol. 11, p. 15-24.
- Behar F., Beaumont V. and Penteado H.L., 2001. Rock-Eval 6 technology: Performances and developments: *Oil & Gas Sci. Technol., Rev. IFP*, vol. 56, no. 2, p. 111-134.
- Bennett P.C., Siegel D.E., Baedecker M.J. and Hult M.F., 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer. 1. Hydrogeology and inorganic geochemistry: *Appl. Geochem.*, vol. 8, p. 529-549.



- Berg R.R., 1975 Capillary pressures in stratigraphic traps: *AAPG Bull.*, vol. 59, no. 6, p. 939-956.
- Bernard B.B., 1978. *Light hydrocarbons in marine sediments*: Ph.D. dissertation, Texas A&M University, 144 p.
- Blaser R., 1979. *Source Rock and Hydrocarbon Generation in the Maracaibo Basin, Western Venezuela*: Caracas, Maraven S.A., RKOR. 79.052, Informe interno, 73 p.
- Blaser R. and White C., 1984. Source rock and carbonization Study, Maracaibo Basin, Venezuela, in Demaison G. and Murris R.J., eds., *Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation*: Tulsa, AAPG Memoir 35, p. 229 - 252.
- Blumer M., 1950. Porphyrin dyes and porphyrin-metal complexes in Swiss bitumens: *Helv. Chim. Acta*, vol. 3.3, pp. 1627-37.
- Blumer M., 1952. Chemical investigations of bituminous rocks: *Bull. Ver. Schweizer Petrol. Geol.*, vol. 56, no. 56, p. 17-26.
- Bockmeulen H.; Baker C. and Dickey P.A., 1983. Geology and geochemistry of crude oils, Bolivar Coastal fields, Venezuela: *AAPG Bull.*, v. 67, n° 2, p. 242 - 270.
- Bojesen-Koefoed J.A., Christiansen F.G., Petersen H.I., Piasecki S., Stemmerik L. and Nytoft H.P., 1996. Resinite-rich coals of northeast Greenland - A hitherto unrecognized, highly oil-prone Jurassic source rock: *Can. Petrol. Geol. Bull.*, vol.44, no.3, p. 458-473.
- Bolin B., 1970. The carbon cycle: *Sci. Am.*, vol. 223, no. 3, p. 125-132.
- Bonilla J.V. and Engel M.H., 1986. Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments, in Leythaeuser D. and Rullkötter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem.*, vol. 10, p. 181-190.
- Bonilla J.V. and Engel M.H., 1988. Chemical alteration of crude oils during migration through quartz and clay minerals, in Mattavelli L. and Novelli L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987: Org. Geochem.*, vol. 13, p. 503-512.
- Bordenave, M.L. (ed.), 1993, *Applied Petroleum Geochemistry*: Paris, Editions Technip, 524 p.
- Brassell S.C., Eginton G. and Maxwell J.R., 1983. The geochemistry of terpenoids and steroids: *Bioch. Soc. Transactions*, vol. 11, p. 575-585.
- Bray, E. E., and Evans, E. D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 2-15.
- Brooks J. and Welte D., eds., 1984. *Petroleum Geochemistry*: London, Academic Press, 344 p.
- Brownlow A.H., 1979. *Geochemistry*: Englewood Cliff, N.J., Prentice Hall Inc., 498 p.
- Callot H.J., Ocampo R. and Albrecht P., 1990. Sedimentary porphyrins: Correlations with biological precursors: *Energy and Fuels*, vol. 4, p. 635-639.



- Calvin M., 1969. *Chemical Evolution*: Oxford, Oxford University Press, 265 p.
- Carlson R M K., Teerman S.C., Moldowan J.M., Jacobson S.R., Chan E.I., Dorrrough K.S., Seetoo W.C. and Mertani B., 1993. High temperature gas chromatography of high-wax oils: *Indonesian Petrol. Association, 22nd Annual Convention Proceedings*, Jakarta, Indonesia, p. 483-507.
- Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C. y DeToni B., 1988. Geoquímica Orgánica de los Crudos Venezolanos: *Memorias III Simposio Bolivariano: Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*. Tomo II, p 613-637.
- CEPET, 1989, *La Industria Venezolana de los Hidrocarburos*. Capítulo 1: Exploración, p 5-154.
- Chakhmakhchev V.A., Punanova S.A. and Zharkov N.I., 1983. Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies): *Intern. Geol. Rev.*, vol.25, nº 10, p. 1223-1228.
- Chen J., and Summons R.E., 2001. Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China: *Org. Geochem.*, vol. 32, no. 1, p. 115-126.
- Chen J., Fu J., Sheng G., Liu D. and Zhang J., 1996. Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. *Org. Geochem.*, vol. 25, p. 179-190.
- Chicarelli M.I., Kaur S. and Maxwell J.R., 1987. Sedimentary porphyrins: Unexpected structures, occurrence and possible origin, in in Filby R.H. and Branthaver J.F., eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*: Washinton D.C., ACS Symposium Series 344, p. 41-67.
- Chowdhari L.R. and Taha S., 1987. Geology and habitat of oil in Ras Budran field, Gulf of Suez, Egypt: *AAPG Bull.*, vol. 71, p. 1274-1293.
- Coleman H.J., Dooley J.E., Hirsch D.E. and Thompsom C.J., 1973. Compositional studies of a high boiling 370-535° C distillate from Prudhoe Bay, Alaska, crude oil: *Anal. Chem.*, vol. 45, no. 9, p. 1724-1737.
- Connan J, 1974. Time-temperature relation in oil genesis: *AAPG Bull.*, vol. 58, p. 2516-2521.
- Connan J, 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs, in Brooks J. and Welte D.H., (eds.) *Advances in Petroleum Geochemistry, vol.1*: London, Academic Press, p. 299-305.
- Cooper J.E. and Bray E.E., 1963. A postulated role of fatty acids in petroleum formation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 1113-1127.
- Core Labs, 1982. *Regional Geochemical Study of Lake Maracaibo Basin, Western Venezuela*: Caracas, Lagoven S.A., Informe interno, 137 p.
- Corpoven, 1982. *Actividades y Planes Exploratorios y de Desarrollo, Costa Occidental del Lago de Maracaibo*: Caracas, Corpoven S.A., Gerencia General de Geología y Gerencia General de Producción, abril 1982, 148 p.



- Cox H.C., de Leeuw J.W., Schenck P.A., van Koningsveld H., Jansen J.C., van de Graaf B., van Geerestein V.J., Kanters J.A., Kruk C. and Jans A.W.H., 1986. Bicadinane, a C<sub>30</sub> pentacyclic isoprenoid hydrocarbon found in crude oil: *Nature*, vol. 319, p. 316-318.
- Creek J.L. and M.L. Schrader, 1985. East Painter reservoir, an example of a compositional gradient from a gravitational field, in Las Vegas, 1985 Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, paper No. 14411.
- Curiale J.A., 2008. Oil-source rock correlations - Limitations and recommendations: *Org. Geochem.*, vol. 39, no. 8, p. 1150-1161.
- Da Silva A., 2006. *Caracterización de la migración secundaria de los crudos del yacimiento Marcelina del campo Alturitas, usando parámetros geoquímicos*. Tesis de Maestría, Postgrado de Geología Petrolera, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
- Dahl J.E., Moldowan J.M., Teerman S.C., McCaffrey M.A., Sundararaman P., Pena M. and Stelting C.E., 1994. Source rock quality determination from oil biomarkers I. - An example from the Aspen Shale, Scully's Gap, Wyoming. *AAPG Bull.*, vol. 78 no. 10, p. 1507-1526.
- Dahl J., Moldowan J., Peter K., Claypool G., Rooney M., Michael G., Mello M. and Kohner M., 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking: *Nature*, vol. 399, p. 54-57.
- Daling P. and Faksness L., 2001. *Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification: SINTEF Applied Chemistry Report, Oil Spill Identification Test Report: (www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec499.pdf)*.
- De Leeuw J.W. and Largeau C., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation, *in* Engel M.H. and Macko S.A., eds., *Organic Geochemistry: Principles and Applications*: New York, Plenum Press, p. 23-72.
- Demaison G.J., 1984. The generative basin concept, in Demaison G.J. and Murriss R.J., eds., *Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation*: Tulsa, AAPG Memoir 35, p. 1-14.
- Demaison G.J. and Moore G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis: *Org. Geochem.*, vol. 2, p. 9-31.
- DGSI, 2003, <http://www.baselinedgsl.com/applications/petsys1.asp>.
- Didyk B.M., Alturki Y.I.A., Pillinger C.T. and Eglinton G., 1975. Petroporphyrins as indicators of geothermal maturation: *Nature*, vol. 256, p. 563-565.
- Dott R.H., 1969. Genesis of petroleum, in Dott R.H. and Reynolds M J., eds. *Sourcebook for Petroleum Geology*: Tulsa, AAPG Memoir 5, p. 1-258.
- Douglas G.S., Bence A.E., Prince R.C., McMillen S.J. and Butler E.L., 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios: *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, p. 2332-2339.



- Douglas A.G., Damste J.S.S., Fowler M.G., Eglinton T.I. and de Leeuw J.W., 1991. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilized alga *Gloecapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, p. 275-291.
- Dow W.G., 1977. Kerogen studies and geological interpretations: *J. Geochem. Exploration*, vol. 7, nº 2, p. 77 - 89.
- Dow W.G. and O'Connors D.I., 1982. Kerogen maturity and type by reflected light microscopy applied to petroleum exploration, in *How to Assess Organic Maturation and Paleotemperatures*: Society of Economic Paleontologist and Mineralogist (SEPM) short course.
- Dunning H.N. and Moore J.W., 1957. Porphyrin research and origin of petroleum: *AAPG Bull.*, vol. 41, no. 11, p. 2403-2412.
- Durand B. (ed.), 1980. *Kerogen*: Paris, Technip, 530 p.
- Durand B., 1987. Du kérogène au pétrole et au charbon: les voies et les mécanismes des transformations des matières organiques sédimentaires au cours de l'enfouissement: *Mém. Soc. Géol., France, nouvelle série*, 151, 77-95.
- Durand B., 2003. A history of organic geochemistry: *Oil & Gas Sci. Technol., Rev. IFP*, vol. 56, no. 2, p. 203-231.
- Durand B. et Espitalié J., 1973. Évolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 276, p. 2253-2256.
- Dyemenkova P.Y. and Kurbatskaya A.P., 1955. The interrelation of the tar, asphaltene, vanadium, and nickel content in some crude oils and solid bitumens of a petroleum series: *Geological Collection, Vol. I, Gostepetekizdat, Leningrad*, p. 355-64.
- Eglinton G. and Calvin M., 1967. Chemical fossils: *Sci. Am.*, vol. 216, no. 1, p.32-43.
- Eglinton G., Hajibrahim S.K., Maxwell J.R. and 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, p. 193-203.
- Eisma E., and Gransch J.A., 1955. *Geochemical aspects of the occurrence of porphyrins in West Venezuela mineral oils and rock*: Caracas, Maraven S.A., Expl. Rep. Nº 1403, Informe interno, 27 p.
- Eganhouse R.P. and Calder J.A., 1976. The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effect of hydrocarbon co-solutes and salinity: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 40, p. 551-561.
- Ekweosor C.M. and Strausz O.P., 1983. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: Their geochemistry, in Bjoroy M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*: Chichester, John Wiley and Sons, p. 746-766.



- Ekweozor C.M. and Udo O.T., 1988. The oleananes: Origin, maturation, and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins, in L. Mattavelli, and L. Novelli, eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987: Org. Geochem.*, vol. 13, p. 131-140.
- Ellrich J., Hirner A. and Stark H., 1984. Distribution of trace elements in crude oils from southern Germany: *Chem. Geol.*, vol. 48, p. 313-323.
- England W.A. and Mackenzie, A.S., 1989. Geochemistry of petroleum reservoirs: *Geologische Rundschau*, vol. 78, p. 214-237.
- Ensminger A., van Dorsselaer A., Spycerelie C., Albrecht D. and Ourisson G., 1974. Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: Origin and significance, in Tissot B. and Bienner F., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1973*: París, Editions Technip, p. 245-260.
- 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. y Galarraga F., 1987. Origen del petróleo: *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, vol. 10, no. 1, p. 12-18.
- Escobar M. y Pasquali J., 1989. Migración secundaria y acumulación de crudos en el yacimiento del Eoceno en el campo Boscán, Cuenca del Lago de Maracaibo: Barquisimeto, *VII Congreso Geológico Venezolano, Mem.*, tomo 3, p. 1472-1495.
- Escobar M., Cumana N. y Pasquali J., 1989. Determinación de rutas de migración secundaria en las calizas del Cretáceo en el Distrito Urdaneta, Estado Zulia: Barquisimeto, *VII Congreso Geológico Venezolano, Mem.*, tomo 3, p. 1419-1444.
- Escobar M., Zarraga E. y Navea P., 2000. Geoquímica orgánica del petróleo de la Formación Marcelina (Paleoceno) en el campo Alturitas, Municipio Machiques del Estado Zulia, Venezuela: *V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón, Mem.*, Valledupar, Colombia, p. 399-402.
- Escobar M., Nakasone M. y Alciaturi C., 2001a. Diferencias en la geoquímica de rocas madres de crudos en el área VLA-6/9/21 del Bloque I, segregación Lagomar, Lago de Maracaibo, Venezuela. I: Biomarcadores, azufre, metales traza (Resumen Extendido): Maracaibo, *V Congreso Venezolano de Química, Mem.*, p. 442-445.
- Escobar M., Nakasone M. y Alciaturi C., 2001b. Diferencias en la geoquímica de rocas madres de crudos en el área VLA-6/9/21 del Bloque I, segregación Lagomar, Lago de Maracaibo, Venezuela. II: Hidrocarburos livianos (Resumen Extendido): Maracaibo, *V Congreso Venezolano de Química, Mem.*, p. 463-466.
- Escobar M., Da Silva A., Azuaje V. y Esteves I., 2007a. Vanadio, níquel y porfirinas como trazadores de rutas de migración secundaria del petróleo: Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela: *Rev. Téc., Fac. Ingenier., L.U.Z.*, vol. 30, Edición Especial, p. 391-400.
- Escobar M., Azuaje V., Da Silva A., Esteves I., Portillo, E. y Alciaturi, C., 2007b. Aplicación de los biomarcadores en el establecimiento del origen, madurez térmica y procesos de alteración del petróleo: campo Alturitas, Venezuela: *Rev. Téc., Fac. Ingenier., L.U.Z.*, vol. 30, Edición Especial, p. 380-390.



- Espitalié J., Laporte J.L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. and Boutefeu A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potential pétrolier et de leur degré d'évolution: *Rev. Inst. Fr. Pét.*, vol. 32, p. 23-42.
- Evans C.R., Rogers M.A. and Bailey N.J.L., 1971. Evolution and alteration of petroleum in Western Canada: *Chem. Geol.*, vol. 8, no. 1, p.147-170.
- Fan Pu, King J.D. and Claypool G.E., 1988. Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils, in Kumar R.K., Dwivedi P., Banerjee V. and Gupta V., eds., *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region*: Rotterdam, Balkema, Proceedings of the First International Conference on Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, Dehradun, p. 197-202.
- Filby R.H., 1973. Trace elements distribution in petroleum components: *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints*, vol. 18, no. 4, p. 630-643.
- 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., p. 31-58.
- Filby R.H. and Berkel G.J.V., 1987. Geochemistry of metal complexes in petroleum, source rocks and coals: An overview, in Filby R.H. and Branthaver J.F., eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*: Washinton D.C., ACS Symposium Series 344, p. 2-39.
- Fisher S.J., Alexander R., Kagi R.I. and Oliver G.A., 1998. Aromatic hydrocarbons as indicators of biodegradation in North Western Australian reservoirs, in: Purcell P.G. and Purcell R.R., eds., *Sedimentary Basins of Western Australia: West Australian Basin Symposium*: Perth, Australia, Pet. Explor. Soc. Australia, p. 185-194.
- Fowler M.G., 1992. The influence of *Gloeocapsomorpha prisca* on the organic geochemistry of oils and organic rich rocks of Late Ordovician age from Canada, in Schidlowski M. et al., eds., *Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources*: Berlin, Springer-Verlag, p. 336-356.
- Gallango O.; Chin-A-Lien M., y Talukdar S., 1984, *Estudio Geoquímico Regional de la Cuenca de Maracaibo*: Los Teques, Intevp S.A., Gerencia de Ciencias de La Tierra, INT-00907,84, Informe interno, 190 p.
- Gallegos E.J., Fetzer J.C., Carlson R.M. and Pena M.M., 1991. High temperature GC/MS characterization of porphyrins and high molecular weight hydrocarbons: *Energy and Fuels*, vol. 5, p. 376-381.
- George S.C., Boreham C.J., Minifie S.A., Teerman S.C., 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C<sub>5</sub> to C<sub>9</sub> hydrocarbons in crude oils: *Org. Geochem.*, vol. 33, p. 1293-1317.
- Glebovskaya E.A. and Volkenshtein M.V., 1948. Spectra of porphyrins in petroleum and bitumens: *Jour. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, vol. 18, p. 1440-51.
- Golitsyn M.V., 1973. The length of the process of coal metamorphism (in Russian): *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Geologicheskaya*, vol. 8, p. 90-97.



- González de Juana C., Iturralde J.M. y Picard X., 1980, *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Caracas, Ediciones FONINVES, 1031 p.
- Grice K., Schouten S., Peters K.E. and Sinninghe Damste J.S., 1998. Molecular isotopic characterization of Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China: *Org. Geochem.*, vol. 29, p. 1745-1764.
- Gussow W.C., 1954. Differential entrapment of oil and gas: A fundamental principle. *AAPG Bull.*, vol. 38, p. 816-853.
- Gutjahr C.C.M., 1966. Carbonization of pollen grains and spores and their application: *Leidse Geolog Mededel*, vol. 38, p. 1-30.
- Hall P.B. and Douglas A.G., 1983. The distribution of cyclic alkanes in two lacustrine deposits, in Bjorøy M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*: New York, J. Wiley and Sons, p. 576-587.
- Hajibrahim S.K., Quirke J.M.E. and Eglinton G., 1981. Petroporphyrins V. Structurally-related porphyrins series in bitumens, shales and petroleum - evidence from HPLC and mass spectrometry: *Chem. Geol.*, vol. 32, p. 173-188.
- Hambrick G.A., De Laune R.D. and Patrick W.H., 1980. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential of microbial hydrocarbons degradation. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 40, nº 2, p. 365-369.
- Hanson A.D., Zhang S.C., Moldowan J.M., Liang D.G. and Zhang B.M., 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim basin, Northwest China: *AAPG Bull.*, vol. 84, no. 8, p. 1109-1128.
- Harwood R.J., 1977. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen: *AAPG Bull.*, vol. 61, p. 2082-2102.
- Hatcher P.G., Breger I.A. and Earl W.L., 1981. Nuclear magnetic resonance studies of ancient buried wood-I. Observations on the origin of coal to the brown coal stage: *Org. Geochem.*, vol. 3, p. 49-55.
- Haun J.D., ed., 1971. *Origin of Petroleum*: Tulsa, AAPG Reprint Series no. 1, 191 p.
- Haun J.D., ed., 1974. *Origin of Petroleum II*: Tulsa, AAPG Reprint Series no. 9, 210 p.
- ten Haven H.L., 1996. Applications and limitations of Mango's light hydrocarbons parameters in petroleum correlation studies: *Org. Geochem.*, vol. 24, p. 957-976.
- ten Haven H.L. and Rullkötter J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanane isomers: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, p. 2543-2548.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Peakman T.M. and Maxwell J.R., 1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, no. 5, p. 853-855.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkötter J. and Sinninghe Damste J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator: *Nature*, vol. 330, p. 641-643.



- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S., Schenck P.A., Palmer S.E. and Zumbege J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments, in Kelts K., Fleet A. and Talbot M., eds., *Lacustrine Petroleum Source Rocks: Special Publication*, vol. 40: Blackwell, Geological Society, p. 123-130.
- Head I.M., Jones D.M. and Larter S.R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil: *Nature*, vol. 426, p. 344-352.
- Hedberg H.D., 1931. Cretaceous limestones as petroleum source rock in North-Western Venezuela: *AAPG Bull.*, v. 15, n° 3, p. 229-246.
- Ho T.Y., Rogers M.A., Drushel H.V. and Kons C.B., 1974. Evolution of sulfur compounds in crude oils: *AAPG Bull.*, vol. 58, p. 2338-2348.
- Hodgson G.F., 1954. Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils of western Canada: *AAPG Bull.*, vol. 38, p. 2537-2554.
- Holba A.G., Dzou I.L., Hickey J.J., Franks S.G., May S.J., and Lenney T., 1996. Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation: *Org. Geochem.*, vol. 24, p. 1179-1198.
- Holba A.G., Dzou L.I.P., Masterson W.D., Huges W.B., Huizinga B.J., Singletary M.S., Moldowan J. M., Mello M.R. and Tegelaar E., 1998a. Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum: *Org. Geochem.*, vol. 29, p. 1269-1283.
- Holba A.G., Tegelaar E., Huizinga B.J., Moldowan J.M., Singletary M.S., McCaffrey M.A. and Dzou L.I., 1998b. 24-norcholestanes as age-sensitive molecular fossils: *Geology*, vol. 26, p. 783-786.
- Holba A.G., Tegelaar E., Ellis L., Singletary M.S. and Albrecht P., 2000. Tetracyclic polyprenoids: Indicators of freshwater (lacustrine) algal input: *Geology*, vol. 28, p. 251-254.
- Holba A.G., Dzou L.I., Wood G.D., Ellis L., Adam P., Schaeffer P., Albrecht P., Greene T. and Hughes W.B., 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. *Org. Geochem.* Vol. 34, no. 3, p. 441-469.
- Hood A. and Castaño J.R., 1974. Organic metamorphism; its relationship to petroleum generation and application to studies of authigenic minerals: United Nations, Economic Commission for Asia and Far East, *Committee for Coordination of Joint Prospecting for Mineral Resources in Asian Offshore Areas, Technology Bulletin*, vol. 8, p. 85-118.
- Hood A., Gutjahr C.C.M. and Heacock R.L., 1975. Organic metamorphism and the generation of petroleum: *AAPG Bull.*, v. 59, no. 7, p. 986-996.
- Hsieh M. and Philp R.P., 2001. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils: *Org. Geochem.*, vol. 32, p. 955-966.
- Huang W.Y. and Meinschein W.G., 1979. Sterols as ecological indicators: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 43, p. 739-745.



- Huges W.B., 1985. Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing of oils derived from carbonate versus siliciclastic sources, in Palacas G., ed., *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks: AAPG Studies in Geology*, no. 18, p. 181-196.
- Hughes W.B., Holba A.G. and Dzou L.I.P., 1995. The ratios of dibenzothiophene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no. 17, p. 3581-3598.
- Hunt J.M., 1961. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 22, p. 37-49.
- Hunt J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology, Second Edition*: San Francisco, Freeman and Company, 743 p.
- Huseby B., Ocampo R., Bauder C., Callot H.J., Rist K. and Barth T., 1996. Study of the porphyrins released from the Messel oil shale kerogen by hydrous pyrolysis experiments: *Org. Geochem.*, vol. 24, no. 6-7, p. 691-703.
- Hutchinson G.E., 1970. The biosphere: *Sci. Amer.*, vol. 223, no. 3, p. 45-55.
- Hwang R., Ahmed A.S. and Moldowan J., 1994. Oil composition variations and reservoir continuity, Unity Field, Sudan: *Org. Geochem.*, vol. 21, p. 171-188.
- Hwang R.J., Heidrick T., Mertani B. and Qivayanti M.Li., 2002. Correlation and migration studies of North Central Sumatra oils: *Org. Geochem.*, vol. 33, p. 1361-1379.
- Jiang Zusheng and Fowler M.G., 1986. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China, in Leythaeuser D. and Rullkötter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem.*, vol. 10, p. 831-839.
- Jinggui L., Philp P. and Mingzhong C., 2000. Methyl diamantane index (MDI) as a maturity parameter for Lower Paleozoic carbonate rocks at high maturity and overmaturity: *Org. Geochem.*, vol. 31, p. 267-272.
- Johns R.B., ed., 1986. *Biological Markers in the Sedimentary Record*: Amsterdam, Elsevier, 364 p.
- Jobson A., Cook F.D. and Westlake D.W.S., 1972. Microbial utilization of crude oils. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 32, no. 6, p. 1082-1089.
- Jones R.W., 1981. Some mass balance and geology constrains on migration mechanisms *AAPG Bull.*, vol.65, no. 1, p. 103-121.
- Jones R.W., 1987. Organic facies, in Brooks J. and Welte D., eds., *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 2: London, Academic Press, p. 1-90.
- Kamshilov M.M., 1976. *Evolution of the Biosphere*: Moscú, MIR Publishers, 269 p.
- Kartsev A.A., 1964. Geochemical transformations of petroleum, in Colombo U. and Hobson G.D., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1962*. New York, Pergamon Press, p. 11-14.



- Kaufman R.L., Ahmed A.S. and Hemphins W.B., 1987. A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations: *Proc. 16th Annual Indonesian Petro. Assoc.*, paper IPA 87-23/21, p. 247-268.
- Kaufman R.L., Ahmed A.S. and 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. 9<sup>th</sup> Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologist and Mineralogist, p. 263-282.
- Killops S.D. and Killops V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*: Essex, Longman Scientific & Technical, 265 p.
- Kollattukudy P. E., 1970. Plant Waxes: *Lipids*, vol. 5, p. 259 - 275.
- Koopmans M.P., Van Kaam-Peters H.M.E., Schouten S., De Leeuw J.W., Sinninghe Damste J.S., Koster J., Kenig F. and Hartgers W.A., 1996. Diagenetic and catagenetic products of Isorenieratene: Molecular indicators For photic zone anoxia: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 60, p. 4467-4496.
- Krevelen van, D.W., 1961. *Coal*: New York, Elsevier, 514 p.
- Kvenvolden K.A., 1995. A review of the geochemistry of methane in natural gas hydrate. *Org. Geochem.*, vol. 23, p. 997-1008.
- Lamus J.F., 1997. Estado del arte sobre los métodos de recuperación mejorada de petróleo: Criterios de selección y aspectos técnicos: *Visión Tecnológica*, vol. 4, no. 2, p. 165-178.
- Larter S.R. and Aplin A.C., 1995. Reservoir geochemistry: Methods, applications and oportunities, in England W.A. and Cubitt J., eds., *The Geochemistry of Reservoirs*: Geological Society, Special Publication 86, p. 5-32.
- Larter S., Bjorlykke K.O., Karlsen D.A., Nedkvitne T., Mitchell A.W. and Newcombe G.A., 1991. Determination of petroleum accumulation histories: Examples from the Ula Field, Central Graben, Norwegian North Sea, in Buller A.T., Berg E., Hjelmeland O., Kleppe J., Torsaeter O. and Aasen J.O., eds., *North Sea Oil and Gas Reservoirs-II*: London, Graham & Trotman, p. 319-330.
- Larter S., Wilhelms A., Head I., Koopmans M., Aplin A., Di Primio R., Zwach C., Erdmann M. and Telnaes N., 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface-Part I: biodegradation rates in petroleum reservoirs: *Org. Geochem.*, vol. 34, p. 601-613.
- Larter S., Huang H., Adams J., Bennett B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger C. and 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: *AAPG Bull.*, vol. 90, p. 921-938.
- Laskin A., 1979. Microbial transformations of hydrocarbons: *Am. Chem. Soc., Div. Petrol., Preprints*, vol. 24, no. 3, p.848-850.



- Leythaeuser D and Rückhein J., 1989. Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, p. 2119-2123.
- Leythaeuser D. and Welte D. H., 1969. Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Soar District, Germany, in Schenck P.A. and Havenaar I., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1968*: Oxford, Pergamon Press, p. 429-442.
- Lewan M.D. and Maynard J.B., 1982. Factor controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, no. 12, p. 2547-2560.
- Lewan M.D. 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, p. 2231-2238.
- Lewan M., 1991. Generation and Expulsion of Oil as Determined by Hydrous Pyrolysis: *AAPG Bull.*, vol. 75, no. 3, p. 620.
- Lin R. and Wilk Z.A., 1995. Natural occurrence of tetramantane ( $C_{22}H_{36}$ ), pentamantane ( $C_{26}H_{32}$ ), and hexamantane ( $C_{30}H_{36}$ ) in a deep petroleum reservoir: *Fuel*, vol. 74, no. 10, p. 1512-1521.
- Lira-Galeana C., Firoozabadi A. and Prausnitz J.M., 1994. Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics: *Fluid Phase Equilibria*, vol. 102, no. 2, p. 143-149.
- Lopatin N.V., 1971. Temperature and geologic time as factors of carbonifaction: *IZV., Akad., Nauk Uzb, SSSR, Ser Geol.*, vol. 3, p. 95-106.
- Magoon L.B., 1987. The petroleum system—A classification scheme for research, resource assessment, and exploration (abstract): *AAPG Bull.*, vol. 71, p. 587.
- Magoon L.B., 1988. The petroleum system - A classification scheme for research, exploration and resource assessment: *U.S. Geological Survey Bull.*, no. 1830, p. 2-15.
- Magoon L.B. and Dow W.G., eds., 1994. *The Petroleum System - For Source to Trap*: Tulsa, AAPG Memoir 60, p. 3-24.
- Mango F.C., 1990. The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady state catalytic hypothesis: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 54, p. 1315-1323.
- Mango F.C., 1994. The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 2, p. 895-901.
- Mackenzie A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry, in Brooks J. And Welte D., eds., *Advances in Petroleum Geochemistry Vol. 1*: London, Academic Press, p. 115-214.
- Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eginton G. and Maxwell J.R., 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids: *Science*, vol. 217, p. 491-504.
- Manten A.A., 1966. Historical foundations of chemical geology and geochemistry: *Chem. Geol.*, vol 1, p. 5-31.



- Mason B. and Moore C.B. 1982, *Principles of Geochemistry (4th edition)*: New York, Wiley, 344 p.
- Masterson W.D., Dzou L.I.P., Holba A.G., Fincannon A.L. and Ellis L., 2001. Evidence for biodegradation and evaporative fractionation in West Sak, Kuparuk, and Prudhoe Bay field areas, North Slope, Alaska: *Org. Geochem.*, vol. 32, p. 411-441.
- McAuliffe C.D., 1963. The solubility in water of C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> hydrocarbons: *Nature*, vol. 200, no. 4911, p. 1092-1093.
- McAuliffe C.D., 1966. Solubility in water of paraffins, cycloparaffins, olefins, acetylene, cyclo-olefin and aromatic hydrocarbons: *J. Phys. Chem.*, vol. 70, no. 4, p.1263-1275.
- McCaffrey M.A., Dahl J., Sundararaman P., Moldowan J. M. and Schoell M., 1994a. Source rock quality determination from oil biomarkers II. - A case study using Tertiary-reservoired Beaufort Sea oils: *AAPG Bull.*, vol. 78, no. 10, p. 1527-1540.
- McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A., Summons R.E., Peters K.E., Jeganathan A. and Watt D.S., 1994b. Paleoenvironmental implications of novel C<sub>30</sub> steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, p. 529-532.
- McCaffrey M.A., Legarre H.A. and Johnson S.J., 1996. Using biomarkers to improve heavy oil reservoir management: An example from the Cymric Field, Kern County, California: *AAPG Bull.*, vol. 80, no. 6, p. 898-913.
- Mello M.R., Telnaes N., Gaglianone P.C., Chicarelli M.J., Brassell M.C. and Maxell J.R., 1988. Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins: *Org. Geochem.* vol. 13 p. 31-45.
- Metzger P. and Largeau C., 1999. Chemicals of *Botryococcus braunii*, in Cohen Z., ed., *Chemicals from Microalgae*: New York, Taylor & Francis, p. 205-260.
- Meyers, P.A. and Ishiwatari, R., 1993. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments, in Engel M.H. and Macko S.A., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1993*: Oxford, Pergamon, p. 185-209.
- Miller D.E., Holba A.G. and Huges W.B., 1987. Effects of biodegradation on crude oils, in: Meyer R.F., ed., *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen. AAPG Studies in Geology #25*: Tulsa, Oklahoma, AAPG, p. 233-241.
- Milner C.D.W., Rogers M.A. and Evans C.R., 1977. Petroleum transformations in reservoirs. *J. Geochem. Exploration*, vol. 7, p. 101-153.
- Milkov A.V., 2005. Molecular and stable isotope compositions of natural gas hydrates: A revised global dataset and basic interpretations in the context of geological settings. *Org. Geochem.*, vol. 36, p. 681-702.
- Moldowan J.M. and Seifert K.W., 1980. First discovery of botryococcane in petroleum: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 912-914.



- Moldowan J.M., Seifert W.K., Arnold E. and Clardy J., 1984. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 48, p. 1651-1661.
- Moldowan J.M., Seifert K.W. and Gallegos E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks: *AAPG Bull.*, vol. 69, p. 1255-1268.
- Moldowan J.M., Fago F.J., Lee C.Y., Jacobson S.R., Watt D.S., Slougui N.E., Jeganathan A. and Young D.C., 1990. Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae: *Science*, vol. 247, p. 309-312.
- Moldowan J.M., Lee C.Y., Sundararaman P., Salvatori R., Alajbeg A., Gjukic B., Demaison G.J., Slougui N.E. and Watt D.S., 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic basin (Italy and Yugoslavia), in Moldowan J.M., Albrecht P. and Philp R.P., eds., *Biological Markers in Sediments and Petroleum*: Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, p. 370-401.
- Moldowan J.M., Huizinga B.J., Dahl J.E., Fago F.J., Taylor D.W. and Hickey L.J., 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relationship to angiosperms: *Science*, vol. 265, p. 768-771.
- Moldowan J.M., Peters K.E., Carlson R.M.K., Schoell M. and Abu-Ali M.A., 1994. Diverse applications of petroleum biomarker maturity parameters: *Arabian J. Sci. Engineer.*, vol. 19, p. 273-298.
- Moldowan J.M., and McCaffrey M.A., 1995. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, p. 1891-1894.
- Moldowan J.M., Dahl J., McCaffrey M.A., Smith W.J. and Fetzer J.C., 1995a. The application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products: *Energy & Fuels*, vol. 9, p. 155-162.
- Moldowan J.M., Dahl J., Fago F.J., Shetty R., Watt D.S., Jacobson S.R., Huizinga B.J., McCaffrey M.A. and Summons R.E., 1995b. Correlation of biomarkers with the geologic time scale, in Grimalt J.O. and Dorronsoro C., eds., *Organic Geochemistry: Developments and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History. Selected Papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry*, Donostia-San Sebastián, The Basque Country, Spain: San Sebastian, AIGOA, p. 418-420.
- Moldowan J.M., Dahl J., Jacobson S.R., Huizinga B.J., Fago F.J., Shetty R., Watt D.S. and Peters K.E., 1996. Chemostratigraphic reconstruction of biofacies: Molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors: *Geology*, vol. 24, p. 159-162.
- Moldowan J.M., Dahl J., Zinniker D., Talyzina N., Winship Taylor D., Li H., Barbanti S.M., McCaffrey M.A., Holba A.G. and Jacobson S.R., 2001. Expanding evolutionary knowledge using molecular fossils: Nancy, France, *20th International Meeting on Organic Geochemistry (abstracts)*, vol. 1, p. 241-242.
- Moschopedis S.E., Fryer J.F. and Speigh J.G., 1976. Investigation of asphaltenes molecular weights: *Fuel*, vol. 55, p. 227-230.



- Nerchev S.G. and Parpanova G.M., 1972. The role of geologic time in the process of metamorphosis of coals and dispersed organic matter in sedimentary rocks (in Russian): *Akad. Nauk. SSSR, Sibir, Otdel., Geol. i Geofiz.*, vol. 10, p. 3-10.
- Nicolle G., Boibien C., ten Haven H.L., Tegelaar E. and Chavagnac P., 1997. Geochemistry: a powerful tool for reservoir monitoring: Bahrain, Middle East Oil Show, *SPE Paper No. 37804*, p. 395-401.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I. and Knox J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49, p. 2141-2147.
- Obermajer M., Osadetz K.G., Fowler M.G. and Snowdon L.R., 2000. Light hydrocarbon (gasoline range) parameters refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: An example from Williston Basin: *Org. Geochem.*, vol. 31, p. 959-976.
- Oldenburg, T., Horsfield, B., Wilkes, H., Stoddart, D. y Wilhelms, A., 1999. Benzo[b]carbazole as a continental-deltaic source indicator, offshore Norway: *Internacional Meeting of Organic Geochemistry*, p 541-542.
- Palacas J.G., 1983. Carbonate rocks as sources of petroleum. Geological and chemical characteristics and oil-source correlations: *Proceeding of the 11<sup>th</sup> World Petroleum Congress*, vol. 12, p. 31-33.
- Palmer S.E., 1984. Effect of water washing on  $C_{15}^+$  hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines: *AAPG Bull.*, vol. 68, p. 137-149.
- Pepper A.S and Corvi P., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: Oil and gas generation from kerogen: *Mar. Petrol. Geol.*, vol. 12, p. 291-319.
- Peters K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bull.*, vol. 70, no. 3, p. 318-329.
- Peters K.E. and Fowler M.G., 2002. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management: *Org. Geochem.*, vol. 33, p. 5-36.
- Peters K.E. and Moldowan J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum: *Org. Geochem.*, vol. 17, nº. 1. p. 47-61.
- Peters K.E. and Moldowan J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*: Englewood Cliff, NJ, Prentice Hall, 476 p.
- Peters K.E., Moldowan J.M. and Sundararaman, P., 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members: *Org. Geochem.*, vol. 15, no. 3, p. 249-265.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan J.M., 2005. *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*: New York, Cambridge University Press, 700 p.



- Petersen N.F. and Hickey P.J., 1987. California Plio-Miocene oils: Evidence of early generation, in Meyer R.F., ed., *Exploration for Heavy Crude Oil and Bitumen*: Tulsa, AAPG Memoir 38, p. 351-359.
- Petrov A., Arefjev O.A. and Yakubson Z.V., 1974. Hydrocarbons of adamantane series as indices of petroleum catagenetic process, in Tissot B and Bienner F., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1973*: Paris, Editions Technip, p. 517-522.
- Philippi G.T., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, p. 1021-1049.
- Philp R.P., 1982. Application of computerized gas chromatography/mass spectrometry to fossil fuel research: *Spectra*, vol. 8, p. 6-31.
- Philp R.P., 1985. Biological markers in fossil fuel production: *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 4, no 1, p. 1-54.
- Powell T.G. and McKirdy D.M., 1973. The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 37, p. 623-633.
- Premovic P.I., Pavlovic M.S. and Pavlovic N.Z., 1986. Vanadium in ancient sedimentary rocks of marine origin: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 50, no. 10, p. 1923-1931.
- Price L.C., 1976. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *AAPG Bull.*, vol. 60, no. 2, p. 213-244.
- Price L.C., 1980. Crude oil degradation as an explanation of the depth rule: *Chem. Geol.*, vol. 28, no. 1, p. 1-30.
- Pu F. and Baishen Z., 1988. Biomarkers characteristics of nonmarine oils in China, in Mattavelli L. and Novelli L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987: Org. Geochem.*, vol. 13, no. 4/6, p. 627-632.
- Pusey, W.C. 1973a. How to evaluate potential gas oil source rocks: *World Oil*, vol. 176, no. 5, p. 71-75.
- Pusey, W.C. 1973b. Paleotemperatures in the Gulf Coast using the ESRkerogen method: *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, vol. 23, p. 195-202.
- Radke M. and Welte D.H., 1983. The Methylphenantrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, in Bjoroy M. et al., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1981*: Chichester, Wiley, p. 504-512.
- Radke M. and Willsch H., 1994. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yield to petroleum formation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, p. 5223-5244.
- Radke M., Welte D.H. and Willsch H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, p. 1-10.



- Radke M., Welte D.H. and 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: Org. Geochem.*, vol. 10, p. 51-63.
- Rampen S.W., Schouten S., Abbas B., Panoto F.E., Muyzer G., Campbell Ch.N., Fehling J. and Sinninghe Damsté J.S., 2007. On the origin of 24-norcholestanes and their use as age-diagnostic biomarkers: *Geology*, vol 35, no. 5, p. 419-422.
- Requejo A.G. and Halpern H.I., 1989. An unusual hopane biodegradation sequence in tar sands from the Pt. Arena (Monterrey) Formation: *Nature*, vol. 342, p. 670-673.
- Rheinheimer G., 1973. *Aquatic Microbiology*: London, Wiley, 180 p.
- Robinson T., 1980. *The Organic Constituents of Higher Plants, 4th edition*: North Amherst, Massachusetts, Cords Press, 232 p.
- Rohmer M. And Ourisson G., 1976: Mathyl-hopanes d'acetobacter xylinum et d'acetobacter naucers: Une nouvelle famille de composés triterpeniques: *Tett. Letts.*, vol. 40, p. 3633-3644.
- Rubinstein I., Sieskind O. and Albrecht P., 1975. Rearranged steranes in a shale: Occurrence and simulated formation: *J. Chem. Soc., Perkin Transaction I*, p. 1833-1836.
- Salvador A. and Hotz E.E., 1963. Petroleum occurrence in the Cretaceous of Venezuela: Frankfurt, *Proc. 6<sup>th</sup> World Petrol. Congress*, vol. 1, p. 130-137.
- Sandvik E.I., Young W.A. and Curry D.J., 1992. Expulsion from hydrocarbon sources: The role of organic absorption: *Org. Geochem.*, vol. 19, no. 1-3, p. 77-87.
- Santamaría-Orozco D., Horsfield B., Di Primio R. and Welte D.H., 1998. Influence of maturity on distributions of benzo- and bibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico: *Org. Geochem.*, vol. 28, no. 7-8, p. 423-439.
- Sassen R., 1980. Biodegradation of crude and mineral deposition in a shallow Gulf Coast salt dome. *Org. Geochem.*, vol. 2, no. 3/4, p. 153-166.
- Saxby J.D., 1977. Comparison of crude oils and their alteration products: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, no. 2, p. 215-217.
- Scalan R.S and Smith J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediments extracts and petroleum: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 34, p. 611-620.
- Schnitzer M. and Khan S.U., 1978. *Soil Organic Matter*: Amsterdam, Elsevier, 319 p.
- Schoell M., 1983. Genetic characterization of natural gases: *AAPG Bull*, vol. 67, p. 2225-2238.
- Schoell M., McCaffrey M.A., Fago F.J. and Moldowan J.M., 1992. Carbon isotopic compositions of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, p. 1391-1399.



- Schoellkopf N.B., Patterson B.A. and Gaulier J.G., 1998. Unsnarling of Petroleum Systems Through Geochemical Methods, Offshore Cabinda, Angola (Abstract): *AAPG Bull.* vol. 82 no. 10 p. 1964.
- Schoellkopf N.B. and Patterson B.A., 2000. Petroleum Systems of Offshore Cabinda, Angola, in Mello M.R. and Katz B.J., eds., *Petroleum Systems of South Atlantic Margins*: Tulsa, AAPG Memoir 73, p. 361-396.
- Schowalter T.T., 1979. Mechanisms of secondary hydrocarbons migration and entrapment. *AAPG Bull.*, vol.63, no. 3, p. 723-760.
- Schulz L., Wilhelms A., Rein E. y Steen A., 2001. Application of diamondoids to distinguish source rock facies: *Org. Geochem.*, vol. 32, p. 365-375.
- Schulz H., Böhringer W., Ousmanov F. and Waller P., 1999. Volatile organic compounds and particulates as components of diesel engine exhaust gas: *Fuel Process. Technol.*, vol. 61, p. 5-41.
- Scott J., Collins G.A. and Hodgson G.W., 1954. Trace metals in the McMurray oil sands and other Cretaceous reservoirs of Alberta: *Oil in Canada*, vol. 6, p. 35-50.
- Seifert W.K. and Moldowan J.M., 1978. Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 42, no. 1, p. 77-95.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. and Demaison G.J., 1984. Source correlation of biodegraded oils: *Org. Geochem.*, vol. 6, p. 633-643.
- Seifert W.K. and Moldowan J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration, in Johns R.B., ed., *Methods in Geochemistry and Geophysics*, vol. 24, p. 261-290.
- Shanmugan G., 1985. Significance of coniferous rain forest and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia: *AAPG Bull.*, vol. 69, p. 1241-1254.
- Silverman S.R., 1965. Migration and segregation of oil and gas, in Young A. and Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments*: Tulsa, AAPG Memoir 4, p. 53-65.
- Silverman S.R., 1965. Migration and segregation of oil and gas, in Young A. and Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments*: Tulsa, AAPG Memoir 4, p. 53-65.
- Simoneit B.R.T., 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 41, p. 463-476.
- Sinninghe Damste J.S., Kenig F., Koopmans M.P., Koster J., Schouten S., Hayes J.M. and de Leeuw J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, p. 1895-1900.
- Skinner D.A., 1952. Chemical state of vanadium in Santa Maria Valley crude Oil: *Ind. Eng.Chem.*, vol. 44, p. 1159-65.
- Sloan E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed. Dekker, New York.



- Smalley P.C. and England W.A., 1994. Reservoir compartmentalization assessed with fluid compositional data: *Society of Petroleum Engineering, Reservoir Engineering*, August, p. 175-180.
- Smith G.W., Fowell D.T. and Melson B.G., 1970. Crystal structure of 18 $\alpha$ (H) oleanane: *Nature*, vol. 228, p. 355-356.
- Speers G.C. and Whitehead E.V., 1969. Crude petroleum, in Eglinton G. and Murphy M.T.J., eds., *Organic Geochemistry: Methods and Results*: Berlin, Springer-Verlag, p. 638-702.
- Stauffer K.W. y Betoret C., 1979. *Evaluación del Potencial Petrolífero de la Cuenca de Maracaibo*: Maracaibo, Corpoven S.A., Gerencia de Estudios Especiales e Investigación, 69 p.
- Stout S.A., Uhler A.D., McCarthy K.J. and Emsbo-Mattingly S., 2002. Chemical fingerprinting of hydrocarbons, in E. Murphy and R. D. Morrison, eds., *Introduction to Environmental Forensics*: San Diego, Academic Press, p 137-260.
- Subroto E.A., Alexander R. and Kagi R.I., 1991. 30-Norhopanes: their occurrence in sediments and crude oils: *Chem. Geol.*, vol. 93, p. 179-192.
- Sugihara J. and Beam M.J., 1962. Direct Determination of metalloporphyrins in Boscán crude oil: *J. Chem. Eng. Data*. vol. 7, no. 2, p. 269 -271.
- Summons R.E. and Powell T.G., 1987. Identification of arylisoprenoids in a source rock and crude oils: Biological markers for the green sulfur bacteria: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, p. 557-566.
- Summons R.E., Volkman J.K., Boreham C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, no. 11, p. 3075-3082.
- Summons R.E., Thomas J., Maxwell J.R. and Boreham C.J., 1992. Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, no. 6, p. 2437-2444.
- Summons R.E., Jahnke L.L., Hope J.M. and Logan G.A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis: *Nature*, vol. 400, p. 554-557.
- Sundararaman P., 1985. High-performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins: *Anal. Chem.*, vol. 57, p. 2204-2206.
- Sundararaman P., 1992. Comparison of natural and laboratory simulated maturation of vanadylporphyrins, in Moldowam J.M., Albrecht P. and Philp R.P., eds., *Biological Markers in Sediments and Petroleum*: Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, p. 313-319.
- Sundararaman P., Biggs W.R., Reynolds J.G. and Fetzer J.C., 1988. Vanadylporphyrins, indicators of kerogen breakdown and generation of petroleum: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, p. 2337-2341.



- Sutton C. and Calder J.A., 1975. Solubility of alkylbenzenes in distilled water and seawater at 25.0°C: *J. Chem. Engineer. Data*, vol. 20, p. 320-322.
- Talukdar S. and Marcano F., 1994. Petroleum system of the Maracaibo Basin, Venezuela, in Magoon L.B. and Dow W.G., eds., 1994. *The Petroleum System - From Source to Trap*: Tulsa, AAPG Memoir 60, p. 463-481.
- Talukdar S., Gallango O. y Ruggiero A., 1985. Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela como rocas madres de petróleo: Caracas, *VI Congreso Geológico Venezolano. Mem.*, octubre 1985, Tomo VI, p. 3606-3642.
- Talukdar S., Gallango O., and Chin-A-Lien M., 1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study, in Leythaeuser D. and Rullkoter J., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org Geochem*, vol. 10, no. 1/3, p. 261-279.
- Talukdar S., Gallango O., Vallejos C. y 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 Française du Pétrole*, vol. 43, no. 3.
- Tegelaar E.W., de Leeuw J.W. Derenne S. and Largeau C., 1989. A reappraisal of kerogen formation: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, p. 3103-3106.
- Ten Haven H.L., 1996. Applications and limitations of Mango's light hydrocarbons parameters in petroleum correlation studies: *Org. Geochem.*, vol. 24, p. 957-976.
- Terken J. y Frewin N., 2000. The Dhahaban petroleum system of Oman: *AAPG Bull.*, vol. 84, p. 523-544.
- Thompson K.F.M., 1983. Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 303-316.
- Thompson K.F.M., 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates: *Org. Geochem.*, vol. 11, p. 573-590.
- Thompson K.F.M., 1988. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems: *Marine and Petroleum Geol.*, vol. 5, p. 237-246.
- Tissot B.P. and Welte D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence (2nd edition)*: New York, Springer-Verlag, 699 p.
- Tissot B., Durand B., Espitalié J., Combaz A., 1974. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum: *AAPG. Bull.*, vol. 58, p. 499-506.
- Tissot B.P., Pelet R., Roucache J. et Combaz A., 1977. Utilisation des alcanes comme fossiles géochimies indicateurs des environnements géologiques, in Campos R. and Goni J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1975*. Madrid, Pergamon Press, p. 117-154.
- Tocco R. y Ceccarelli C., 1998. Nuevos biomarcadores aplicados a los estudios de exploración. Estado del arte en PDVSA-Intevep: *Revista Visión Tecnológica*, vol. 6, no. 1, p. 17-25.



- Tocco R., Escobar M., Ruggiero A. and Galarraga F., 1995. Geochemistry of oil seeps and rock samples of the Early Tertiary section from the Northandean Flank of the Venezuelan Los Andes: *Org. Geochem.*, vol. 23, no. 4, p. 311-327.
- Tocco R., Lafargue E., Magnier C and Huc A., 1996. Geochemical study of Misoa Formation crude oils, Centro Lago field, Lake Maracaibo Basin, Venezuela: Characterization of reservoir homogeneities: *V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Mem.*, p. 274-276.
- Treibs A., 1934a. Chlorophyll und haminderivate in bituminosen gesteinen, erdolen und erdwachsen und asphalten: *Ann. Chem.*, vol. 510, no. 1, p. 42-62.
- Treibs A., 1934b. Organic mineral substances. II. Occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the upper triassic: *Ann. Chem.*, vol. 509, p. 103-14.
- Treibs A., 1935. Organic mineral substances. IV. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rocks, petroleums, coals, and phosphorites: *Ann. Chem.*, vol. 517, p. 172-96.
- Trolio R., Grice K., Fisher S.J., Alexander R. and Kagi R.I., 1999. Alkylbiphenyls and alkylphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation: *Org. Geochem.*, vol. 30, p. 1241-1253.
- Tyler N. and Finley R., 1991. Architectural controls on the recovery of hydrocarbons from sandstone reservoirs, the three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments and its implications for hydrocarbon discovery and recovery: *Society of Economic Paleontologist and Mineralogist Concepts in Sedimentology and Paleontology*, vol. 3, p.1-5.
- U.N.I.T.A.R., 1982. *II International Conference on Heavy Crude and Tar Sands*: Caracas, Febrero 1982, Chapter I.
- Ungerer P., Espitalié J., Béhar F. and 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, Paris*, p. 927-934.
- Vanderbroucke M., Durand B. and Oudin J.L., 1983. Detecting migration phenomena in a geological series by means of C1-C35 hydrocarbon amounts and distributions, in Bjoroy M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*: New York, Wiley, p. 147-155.
- Volkman J.K., 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia: *Org. Geochem.*, vol. 6, p. 619-632.
- Volkman J.K., Alexander R., Kagi R.I. and Rullkötter J., 1983. GC-MS characterization of C<sub>27</sub> and C<sub>29</sub> triperpanes in sediments and petroleum: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 47, p. 1033-1040.
- Wang Z. and Fingas M., 1995. Use of methylthiophenes as markers for differentiation and source identification of crude and weathered oils: *Environm. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 11, p. 2842-2849.
- Wanli Y., Yongkang L. And Ruigi G., 1988. Formation and evolution of nonmarine petroleum in Songliao Basin, China: *AAPG Bull.*, vol. 69, no. 7, p. 1112-1122.



- Waples D.H., 1980. Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration: *AAPG Bull.*, vol. 64, p. 916-926.
- Waples D.H., 1981. *Organic Geochemistry for Exploration Geologist*: Minneapolis, Burgess Publishing Company, 153 p.
- Weiss H.M., Whilhelms A., Mills N., Scotchmer J, Hall P.B., Lind K. and Brekke T., 2000. *NIGOGA: The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses, 4<sup>th</sup> Edition*: Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor. SINTEF Petroleum Research and the Norwegian Petroleum Directorate, 102 p. (<http://www.npd.no/engelsk/nigoga/default.htm>).
- Wenger L.M., Davis C.L. and Isasken G.H., 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality: *SPE Res. Eval. Engineer.*, vol. 5, p. 375-383.
- Whelan J.K., Farrinton J.W. and Tarafa M.E., 1986. Maturity of organic matter and migration of hydrocarbons in two Alaskan North Slope wells, in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem.*, vol. 10, no. 1/3, p. 207-220.
- Whitehead E.V., 1974. The structure of petroleum pentacyclanes, in Tissot B. and Biener F., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1973*: Paris, Editions Technip, p. 225-243.
- Whitson C.H. and Belery P., 1994. Composition gradients in petroleum reservoirs: Tulsa, 1994 *U. of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium*, paper SPE 2800.
- Wingert W., 1992. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum: *Fuel*, vol. 71, p. 37-43.
- Winters J.C., and Williams J.A., 1969. Microbiological alteration of crude oil in the reservoir: *Amer. Chem. Soc., Petrol. Chem. Div., New York Meeting Preprints*, vol. 14, no. 4, p. E22-E31.
- Whitten D.G.A. y Brooks J.R.V., 1980. *Diccionario de Geología* (Versión Española de Juan José Ruiz Olavide): Editorial Alianza, Madrid.
- Xu H., Lu J., Que G. and Yu D., 2005. Characterization of petroporphyrins using ultraviolet-visible spectrophotometry and laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry: *Fuel*, vol. 19, p. 517-524.
- Yen T.F., ed., 1975. *The Role of Trace Metals in Petroleum*: Ann Arbor, Ann Arbor Science Pub., 167 p.
- Zambrano C., Moreno O. y Cassani F., 1998. *Modelado de generación/expulsión de hidrocarburos en el área de Zulia Oriental*: Los Teques, PDVSA-INTEVEP, INT-04917,98.
- Zhao-An F. and Philp R.P., 1987. Laboratory biomarker fractionations and implications for migration studies: *Org. Geochem.*, vol. 11, p. 169- 175.
- Zhang S., Liang D., Gong Z., Wu K., Li M., Song F., Song Z., Zhang D. and Wang P., 2003. Geochemistry of petroleum systems in the eastern Pearl River Mouth Basin: evidence for mixed oils: *Org. Geochem.*, vol. 34, no. 7, p. 971-991.



XI CONGRESO LATINOAMERICANO  
DE GEOQUÍMICA ORGÁNICA  
2-6 de noviembre de 2008  
Isla de Margarita, Venezuela



Curso: Fundamentos de la Geoquímica del Petróleo  
Profesor: Dr. Marcos E. Escobar Navarro

- Zengler K., Richnow H.H., Rossello-Mora R., Michaelis W. and Widdel F., 1999. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms: *Nature*, vol. 401, p. 266 - 269.
- Zumberge, J.E., 1987. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach: *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, p. 1625-1637.