

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



EVALUACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DE LAS AGUAS
FORMACIONALES DEL ÁREA CARABOBO, CAMPO PDVSA-
SINOVENSA, FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO “HUGO CHÁVEZ”.

**Trabajo Especial de Grado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela, para
optar por el título de licenciado en
Geoquímica por el Br. Juan J. Volcán B.**

Caracas, Octubre de 2015

ACTA

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador de Trabajo Especial de Grado titulado: “Evaluación hidrogeoquímica de las aguas formacionales del área Carabobo, campo PDVSA-Sinovensa, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, presentado por el Br. Juan José Volcán Bastos, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Ramón Montero

(Tutor Académico)

Dra. Beatriz Angulo

(Tutor Industrial)

Prof. Paulino Betancourt

(Jurado)

Dr. José Centeno

(Jurado)

A mis amados padres,
a mis amados hermanos,
y demás seres especiales en
mi vida...

gracias por tanto apoyo
incondicional...

AGRADECIMIENTOS

- A mí querida casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela, por facilitarme las herramientas para desarrollarme en todos los aspectos de mi vida.
- A mis tutores, Prof. Ramón Montero y Dra. Beatriz Angulo, por todo el apoyo brindado y facilitarme sus conocimientos.
- A Petrolera Sinovensa, en especial a mi co-tutor, Lic. Andrés Casalins que fue de suma importancia para que esta tesis se llevara a cabo.
- A PDVSA-Intevep, en especial a la gerencia EYIE, por la oportunidad de realizar mi Trabajo Especial de Grado en sus instalaciones.
- Al Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), técnicos y demás personal que ahí labora por apoyarme en todo momento.
- A mis amigos y compañeros de estudio, por estar siempre presentes y darme ánimos en los momentos difíciles.

Resumen

La presente investigación consistió en la evaluación hidrogeoquímica de las aguas formacionales del campo PDVSA-Sinovensa, asociado a la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, ubicado al sur del Estado Monagas, dicho campo petrolero realiza sus actividades de explotación en la Formación Oficina específicamente en el Miembro Morichal.

Con la finalidad de alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación se hizo uso de las siguientes técnicas analíticas: espectroscopía de absorción atómica (EAA) para las especies catiónicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , cromatografía iónica para los aniones Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} , y espectrofotometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) para el Ba^{2+} y Sr^{2+} . Posterior a esto fueron empleados los distintos sistemas de clasificación Piper, Stiff y Sulin, así como también las distintas correlaciones interiónicas. De esta manera fueron establecidos tres grupos de aguas asociadas a las muestras captadas, el primero de tipo connato de origen marino, asociado a dos muestras ubicadas al norte, en el segundo las muestras ubicadas al sur, asociadas a un proceso de mezcla, de agua de tipo connato de origen marino con agua de carácter meteórico, y finalmente, aguas de tipo meteórico asociadas al pozo Macolla 4 y el río Morichal Largo y la muestra captada a nivel de la Formación Freites

La tendencia observada en el diagrama de Piper indica la coexistencia de dos facies principales en las muestras, la primera asociada a las aguas de formación, de tipo clorurada sódica, con un factor de dilución importante que aumenta de manera cónsona hacia los pozos encontrados más al sur; la segunda bicarbonatada sódica, asociada a las muestras, pozo Macolla 4, río Morichal Largo y la captada a nivel estratigráfico de la Formación Freites. Las figuras de Stiff, junto con la concentración de las sales disueltas totales (SDT), muestran que al sur del campo están las aguas más diluidas, que considerando los patrones de falla, sugiere una posible zona de recarga al sur del campo.

Las relaciones Na^+/Cl^- y Br^-/Cl^- , indican que la salinidad de esas aguas se asocia directamente al agua de mar, junto con un proceso evaporativo intenso durante el entrapamiento de las mismas en la roca reservorio o la roca madre.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	2
MARCO TEÓRICO.....	3
1. Origen de las aguas de formación.....	4
1.1 Aguas meteóricas:.....	4
1.2 Aguas connatas:.....	4
2. Factores que controlan la composición química del agua.....	4
2.1 Reacciones de óxido-reducción:.....	4
2.2 Intercambio iónico:.....	5
2.3 Reacciones de disolución y precipitación:.....	5
3. Composición química de las aguas de formación.....	6
4. Separación de emulsiones.....	6
4.1 Químicos:.....	7
4.2 Mecánicos:.....	7
4.3 Método mecánico (físico):.....	7
5. Clasificación de las aguas de formación.....	7
6. Comportamiento geoquímico de las especies químicas presentes en las aguas de formación.....	10
6.1 Aniones.....	10
6.2 Cationes.....	11
7. Evolución geoquímica de las aguas subterráneas.....	13
ANTECEDENTES.....	14
Internacionales.....	14
Nacionales.....	16

ZONA DE ESTUDIO.....	22
EVOLUCIÓN GEODINÁMICA Y MODELO ESTRATIGRÁFICO	28
DISEÑO EXPERIMENTAL.....	32
1) Pre-campo y recolección de datos.....	32
2) Etapa de campo	34
3) Etapa de laboratorio	36
PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS	39
Caracterización de las aguas de formación.....	39
Validación de los resultados	46
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
Caracterización de las aguas de formación según Piper (1944)	51
Relaciones interiónicas y comportamiento de las especies	57
Caracterización de las aguas de formación según Stiff (1951)	63
CONCLUSIONES.....	68
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	72
APÉNDICES	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos medidos y sales disueltas totales de las muestras.	40
Tabla 2. Tabla resumen de los resultados de SDT y iones predominantes.	41
Tabla 3. Concentración de las especies iónicas analizadas en el conjunto de muestras.....	45
Tabla 4. Suma de los cationes y aniones totales expresados en meq/L y el balance iónico.....	47
Tabla 5. Valores de la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ de las muestras a nivel de cabezal de pozo.	50
Tabla 6. Valores de la relación Na^+/Cl^- de las aguas de formación.....	59
Tabla 7. Valores de la relación Br^-/Cl^- para las muestras de aguas de formación.....	62
Tabla 8. Condiciones del EAA para las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}	81
Tabla 9. Condiciones del IC para las especies Cl^- , Br^- y SO_4^{2-}	83
Tabla 10. Condiciones del ICP-OES para las especies Ba^{2+} y Sr^{2+}	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Posibles formas de las figuras de Stiff	8
Figura 2. Diagrama de Piper con los distintas facies hidrogeoquímicas	9
Figura 3. Secuencia de Chevotareb para la evolución de las aguas subterráneas	13
Figura 4. Cuencas sedimentarias de Venezuela.....	23
Figura 5. Mapa de relieve de Venezuela, resaltando la FPO “Hugo Chávez”	24
Figura 6. Mapa del Área Carabobo, dividida en los distintos bloques.....	25
Figura 7. Columna estratigráfica de la zona de estudio.....	27
Figura 8. Ubicación espacial de los puntos de muestreo seleccionados.....	33
Figura 9. Ubicación espacial de los pozos muestreados.....	35
Figura 10. Diagrama de flujo seguido en la etapa de laboratorio.....	38
Figura 11. Correlación entre las sales disueltas totales y la conductividad medida.....	42
Figura 12. Balance de carga entre cationes y aniones totales en (meq/L).....	48
Figura 13. Gráfico de correlación entre la conductividad ideal y conductividad medida.....	49
Figura 14. Diagrama de Piper de las muestras del campo PDVSA-Sinovensa.....	52
Figura 15. Mapa de isoconcentración de Na^+ en el campo PDVSA-Sinovensa.....	53
Figura 16. Mapa de isoconcentración de Cl^- en el campo PDVSA-Sinovensa	54
Figura 17. Mapa de isoconcentración de HCO_3^- en el campo PDVSA-Sinovensa	56
Figura 18. (a) Relación entre Cl^- y SDT. (b) Relación entre Na^+ y SDT.....	58
Figura 19. Relación Na^+/Cl^-	60
Figura 20. Relación Br^-/Cl^-	63
Figura 21. Figuras de Stiff para el conjunto de muestras estudiadas.	65
Figura 22. Distribución espacia de las figuras de Stiff para las aguas de formación	66
Figura 23. Sonda Thermo Scientific, modelo Orión 3 Star.....	78
Figura 24. Sonda marca Hach, modelo HQ 40D.....	79
Figura 25. Kit de determinación de alcalinidad marca Hach, modelo AL-DT.	80
Figura 26. (a) curva de calibración del K^+ , (b) curva de calibración del Na^+	81
Figura 28. EAA marca Perkin Elmer modelo Precisely AAnalyst 200.	82
Figura 29. (a) curva de calibración del Cl^- , (b) curva de calibración SO_4^{2-}	83
Figura 30. IC marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-2100.....	84

Figura 31. (a) curva de calibración del Sr^{2+} , (b) curva de calibración del Ba^{2+}	85
Figura 32. ICP-OES marca Varian, modelo Vista-MPX CCD simultaneous.	85

INTRODUCCIÓN

La hidrogeoquímica es la rama de la geoquímica que estudia la presencia, distribución y migraciones de las especies químicas presentes en los cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneos y su vinculación con la litología circundante.

En los últimos años el estudio de las aguas subterráneas se ha incrementado, esto debido a la contaminación y sobre-explotación de acuíferos y a la necesidad de tener más recursos hídricos disponibles por el creciente aumento poblacional a nivel mundial (Araujo *et al.*, 2014; Clark *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2014).

En la industria petrolera, el estudio geoquímico del agua vinculada a los hidrocarburos en el yacimiento permite una mejor comprensión del sistema petrolífero al ser de utilidad en aspectos como: evaluación de conectividad entre yacimientos; predicción de daños a la formación al ocurrir mezclas de distintos tipos de aguas, cuyo proceso genera precipitación de sales que taponan los poros de la roca que conlleva a la reducción de la porosidad; evaluación de la compatibilidad de las aguas para posible reinyección en métodos de recuperación mejorada; y prevención de los posibles deterioros que puedan generarse a los componentes del sistema de producción debido a la precipitación de escamas de sales en las tuberías y tanques de almacenamiento. (Birkle *et al.*, 2009a; Birkle *et al.*, 2009b; Abdou *et al.*, 2011).

En Venezuela se tiene un amplio conocimiento de las aguas de formación asociadas a las cuencas sedimentarias con intervalos productores de petróleo, comenzando con Vera (2003) estudia las aguas de formación asociadas al Área Silvan-Silvestre. Trabajos posteriores como los de Hernández (2005) en la Subcuenca de Apure complementan los estudios en la zona y propone de igual manera un modelo hidrogeoquímico de la Subcuenca Barinas-Apure. Posterior a estos en la Cuenca del Lago de Maracaibo con los trabajos de Vásquez *et al.*, (2014) quien define un modelo estático geoquímico de los campos Franquera, Moporo y La Ceiba, en dicho trabajo se propone un modelo hidrogeoquímico de la subcuenca de Barinas.

En cuanto a la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, no se tiene tan amplio conocimiento de las aguas de formación asociadas a los distintos yacimientos de hidrocarburos; es por ello que en los últimos años ha ocurrido un aumento en las investigaciones sobre las aguas de formación, esto impulsado por la importancia energética que representa y la necesidad de comprender mejor los distintos sistemas petrolíferos asociados a la zona, con la finalidad de explotar de manera eficiente los recursos presentes en dicha Faja Petrolífera.

El estudio hidrogeoquímico de los acuíferos asociados a yacimientos de hidrocarburos en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” y su relación con acuíferos de estratos superiores, presenta una gran importancia desde el punto de vista ambiental, ya que permite evaluar el aislamiento del acuífero de La Mesa de Guanipa respecto a los acuíferos asociados a hidrocarburos; por otra parte, facilita la comprensión de la dinámica de los fluidos en el yacimiento (Abdou *et al.*, 2011).

Atendiendo a lo antes señalado, el presente proyecto plantea la caracterización química del agua almacenada en la Formación Oficina, cuyo intervalo productor pertenece al Miembro Morichal, ubicado en el Campo PDVSA-Sinovenza, Área Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” y su relación con el acuífero de La Mesa y las aguas superficiales en correspondencia al reporte del incremento en el corte de agua de los pozos productores del Campo PDVSA-Sinovenza, Área Carabobo de la citada Faja Petrolífera en los últimos años. Todos los problemas reseñados han ocasionado que las aguas de formación en dicho yacimiento, sean estudiadas con mayor detalles con el propósito de determinar su posible origen (Casalins, 2013).

OBJETIVOS

General:

Evaluar la composición química de las aguas formacionales del Campo PDVSA-Sinovenza, Área Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, a través de la utilización de herramientas de hidrogeoquímica clásica.

Específicos:

1. Caracterizar las aguas de formación a través de la determinación de las concentraciones de los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los aniones Cl^- , Br^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} y de la medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad eléctrica.
2. Identificar las facies hidrogeoquímicas presentes en la zona de estudio.
3. Determinar el origen de las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} en las aguas de formación.

MARCO TEÓRICO

La presente sección muestra los principales fundamentos teóricos que soportan el estudio de las aguas asociadas a hidrocarburos en el Campo PDVSA-Sinovensa, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” desde el punto de vista de la hidrogeoquímica, siendo esta una ciencia interdisciplinaria que combina los conceptos fundamentales de la hidrogeología y la geoquímica, con el objetivo de estudiar químicamente las aguas subterráneas y superficiales, particularmente de la relación que existe entre sus características químicas y la calidad de las aguas y de su geología local y regional.

Esta ciencia fundamenta su estudio en las aguas superficiales y subterráneas, siendo estas últimas almacenadas en acuíferos, los cuales son formaciones geológicas que contienen agua en cantidad apreciable y que permite que circule a través de ella con facilidad (Sánchez, 2012). Estos cuerpos de agua se pueden diferenciar en dos grandes tipos: acuíferos libres, en los que su límite superior (la superficie freática) está a presión atmosférica ya que no poseen un sello impermeable en la parte superior; y los acuíferos confinados caracterizados por el aislamiento de la roca permeable por encima (techo) y por debajo (muro) de rocas impermeables (Sánchez, 2012).

El agua asociada a los yacimientos petrolíferos se encuentra en acuíferos confinados, generalmente con altos tiempos de residencia, siendo conocida en la industria como agua de formación, referida a un tipo de agua subterránea presente en los poros y fracturas de la roca yacimiento, justo antes de que el mismo sea penetrado por el tubo de perforación (Kharaka y Hanor, 2007), dichas aguas de formación son de suma importancia geoquímica para la industria petrolera ya que proveen información que permite entender el sistema petrolífero, sumado a esto caracterizar estas aguas y clasificarlas de manera correcta permite predecir posibles daños en los componentes de producción y durante métodos de recuperación mejorada, saber qué tipo de agua es posible inyectar para evitar la precipitación de sales en las tuberías y en la roca yacimiento.

1. Origen de las aguas de formación

1.1 Aguas meteóricas: son las incluidas en el ciclo del agua hidrósfera-litósfera-atmósfera. Se les puede caracterizar mediante algunos radioisótopos de vida no muy larga, tales como tritio de origen antropogénico y una composición isotópica ^{18}O y D similar a la del agua de lluvia. Por tanto la edad de las mismas es menor a la de la roca circundante (Custodio y Llamas, 1976). En caso de ser aguas meteóricas antiguas las herramientas isotópicas no son de gran utilidad.

1.2 Aguas connatas: son las aguas atrapadas durante la acumulación de los sedimentos en la cuenca sedimentaria, por lo que la edad de las mismas es igual a la de la roca circundante. Esta agua es expulsada después de la consolidación, pero si la roca final es aún porosa, puede quedar algo del agua. Con frecuencia estas aguas son desplazadas hacia estratos superiores y se acumulan en acuíferos donde pueden mezclarse en mayor o menor grado con aguas meteóricas; en este caso no se trata de aguas connatas sino de aguas emigradas (Custodio y Llamas, 1976).

Aparte de dicha génesis hay factores que controlan la composición química de dichas aguas, determinando su evolución.

2. Factores que controlan la composición química del agua

2.1 Reacciones de óxido-reducción: involucran a las especies oxidadas tales como SO_4^{2-} , Fe^{+3} y NO_3^- que en el ambiente reductor del acuífero son transformadas a S^{2-} , Fe^{2+} , NH_4^+ .

La reducción de sulfatos se realiza en ambientes reductores con abundante materia orgánica y consiste en el paso de SO_4^{2-} a un estado inferior de oxidación, en general S^{2-} y en algunos casos a S^0 o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Puede ocurrir por la acción metabólica de bacterias transportadas en el agua meteórica incluso a grandes profundidades que actúan como catalizadores químicos en una serie de reacciones. Estas condiciones reductoras y anóxicas favorecen la transformación de Fe^{+3} y Mn^{+4} que se encuentran en solución a Fe^{2+} y Mn^{+2} . Dichas reacciones pueden modificar la composición química de las aguas disolviendo

algunas especies o bien precipitando ciertos iones con varios estados de oxidación. El NO_3^- también es afectado por los procesos redox ya que puede ser reducido a NH_4^+ o inclusive N_2 (Custodio y Llamas, 1976).

2.2 Intercambio iónico: afecta principalmente a los cationes, dichos fenómenos ocurren especialmente en minerales de tipo arcilla que poseen un grado notable de capacidad de adsorción, por lo que puede dominar en acuíferos con presencia de arcillas. La materia orgánica también posee una capacidad de sorción importante, incluso mayor a la de las arcillas (Custodio y Llamas, 1976).

El intercambio iónico afecta principalmente a los cationes Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} esto se debe al radio iónico y a la carga nuclear efectiva que puede neutralizar la estructura de las arcillas y algunos radicales aniónicos orgánicos presentes en la fracción orgánica. También son afectados pero en menor medida Li^+ y Sr^{2+} , mientras que el K^+ y NH_4^+ son fijados de manera irreversible (Custodio y Llamas, 1976).

2.3 Reacciones de disolución y precipitación: el aumento del tiempo de contacto del agua con la roca circundante favorece la disolución mineral, controlada en cada caso por los productos de solubilidad. Se debe tomar en consideración que el aumento de la fuerza iónica permite disolver mayor cantidad de minerales que estaban en saturación (Custodio y Llamas, 1976).

Los procesos de migración del agua y su contacto con minerales solubles, como por ejemplo la halita, favorecen el aumento de la salinidad. Durante este recorrido las rocas permeables permiten una mayor disolución de sales en comparación con las impermeables (Custodio y Llamas, 1976).

3. Composición química de las aguas de formación

La composición química de las aguas subterráneas, varía dependiendo del ambiente depositacional, tipo de litología y la interacción agua-roca, esta puede describirse en términos de los cationes y aniones más abundantes, siendo los cationes comúnmente encontrados Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , y ocasionalmente K^+ , Ba^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} y Sr^{2+} , mientras que los aniones más comunes son Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^- y S^{2-} (McCain, 1990).

Las aguas meteóricas se caracterizan químicamente por presentar una baja cantidad de sales disueltas totales (SDT) $< 1.000 \text{ mg/L}$, y altas concentraciones de HCO_3^- y Na^+ (McCain, 1990).

Por otro lado, las aguas connatas se caracterizan químicamente por presentar un mayor contenido en sólidos disueltos totales (SDT) que el caso anterior, cuyos valores oscilen entre 20.000 a 250.000 mg/L y altas concentraciones del ión Cl^- , por ello tienden a ser más salinas (McCain, 1990).

Los puntos antes descritos acerca de la composición química de las aguas dan pie al desarrollo del siguiente punto ya que las aguas de formación se presentan de distintas maneras en los yacimientos al momento de ser captadas, la manera más sencilla de separarlas del crudo es si se encuentran en forma de agua libre, debido a que tras un tiempo de reposo las fases se separan, también se pueden conseguir emulsionadas bien sea una como emulsión de crudo en agua o de agua en crudo. Los procesos de formación de emulsiones entre agua y crudo se ven favorecidos por altas concentraciones de sales disueltas totales (SDT) típicas de las aguas de formación.

La emulsión crudo en agua puede romperse mediante filtración por $0,45 \mu\text{m}$; esto garantiza la completa eliminación de la fase orgánica. Las emulsiones de agua en crudo requieren aplicar otras técnicas. A continuación se presentaran algunas:

4. Separación de emulsiones

Existen varios métodos para generar el rompimiento de las emulsiones, se suelen emplear conjuntamente. Estos métodos son los siguientes:

4.1 Químicos: Se utilizan compuestos químicos desmulsificantes y el principal efecto que estos producen sobre las emulsiones es reducir la tensión superficial entre los líquidos en contacto, permitiendo que las disminuidas gotas de la fase dispersa se junten y decanten. La mayoría de estos desmulsificantes son orgánicos, es necesario realizar pruebas previas para garantizar que dicho compuesto químico no alterará la composición original de la muestra de agua.

4.2 Mecánicos: se separan las fases líquidas pesada y liviana (crudo y agua) y los sólidos disueltos en la emulsión. Dentro de este método se encuentra la centrifugación donde la muestra es diluida con CH_2Cl_2 como solvente. Consiste en colocar la muestra de crudo en una centrifuga a 3.000 rpm durante 15 min, luego de este tiempo se observa si las dos fases se encuentran en el recipiente, de no ser así se puede promover la ruptura de la emulsión añadiendo un desmulsificante y se repite el procedimiento del centrifugado.

4.3 Método mecánico (físico): Se utilizan para la separación de emulsiones de agua en petróleo y el principio se basa en la gravedad diferencial (por densidades), son los tanques donde el crudo con desmulsificante se deja reposar un tiempo adecuado para lograr la caída de las partículas de agua al fondo. Este sistema simplemente permite que el crudo y el agua se separen por gravedad.

Según la composición química de las aguas de formación, se derivan una serie de clasificaciones que permiten caracterizarla. A continuación se muestran cuáles son las más usadas.

5. Clasificación de las aguas de formación

Existen varias formas para clasificar las aguas de formación usando como su principal fundamento la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT). Este parámetro está representado por la sumatoria de las especies mayoritarias presentes en las aguas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y SiO_2 . En función del valor obtenido por las sales disueltas totales (SDT), (Hem, 1970) las aguas se clasifican de la siguiente manera: salmueras donde la cantidad de sales disueltas totales es mayor que el promedio del agua de mar (35.000 mg/L), las salinas con valores de SDT que oscilan entre 10.000 a 35.000 mg/L, le siguen

las salobres con un intervalo entre 1.000 a 10.000 mg/L y por último las dulces con concentraciones menores a 1.000 mg/L.

Otro método de clasificación de las aguas de formación fue desarrollado mediante la elaboración de gráficas, donde las concentraciones de los cationes y aniones expresadas en miliequivalentes se proyectan para generar las figuras de Stiff, igualmente se pueden expresar en los diagramas de Piper. Las figuras de Stiff permiten identificar el tipo de agua, ya sea esta de origen meteórico, marino o una mezcla, esto de acuerdo a la forma que adquieren, según la abundancia de las especies determinadas. Estas figuras se dividen en dos partes, a la izquierda se ubican los cationes Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} y a la derecha los aniones Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} (Custodio y Llamas, 1976). Cabe destacar que estas figuras pueden ser elaboradas tanto a escala logarítmica o a escala lineal, dependiendo de la concentración de las sales disueltas totales (SDT); siendo para concentraciones mayores a 20.000 mg/L más adecuada la escala logarítmica; mientras que para el caso opuesto la escala lineal es la más adecuada (Vásquez 1998). En la figura 1 son mostradas las figuras de Stiff obtenidas para aguas de tipo marina (imagen superior) y meteórica (imagen inferior).

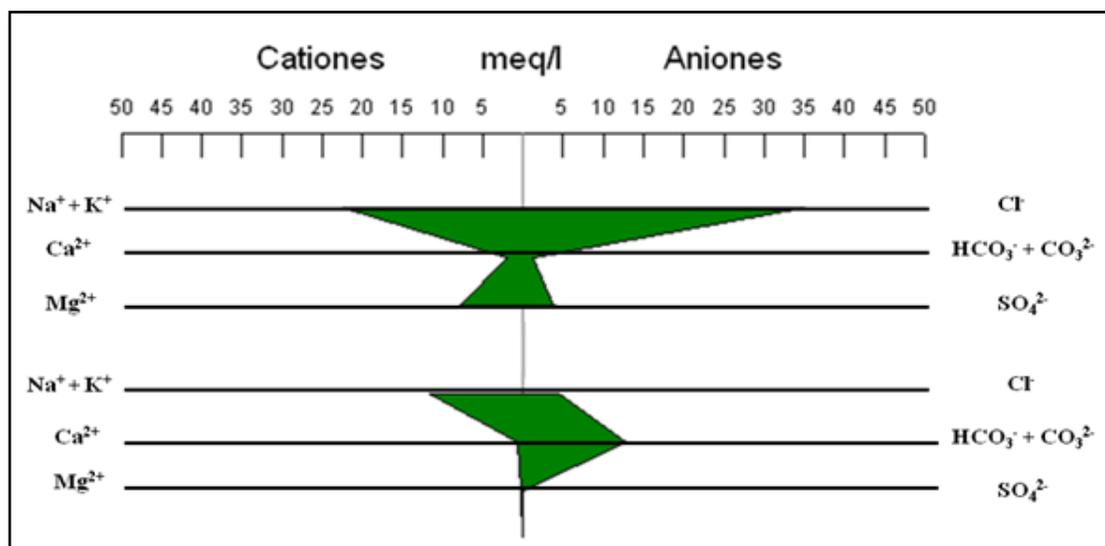


Figura 1. Posibles formas de las figuras de Stiff.

Por su parte, el diagrama de Piper figura 2 está constituido por dos campos triangulares y un campo romboidal central. En el campo triangular izquierdo, se representan los cationes y en el derecho los aniones; mientras que el campo romboidal intermedio permite establecer el tipo de agua de acuerdo a la extrapolación de las concentraciones relativas de los aniones y cationes. Su objetivo principal es identificar las distintas facies hidrogeológicas que podrían existir en un grupo de muestras; y así evitar confusiones que pudieran presentarse por las figuras de Stiff.

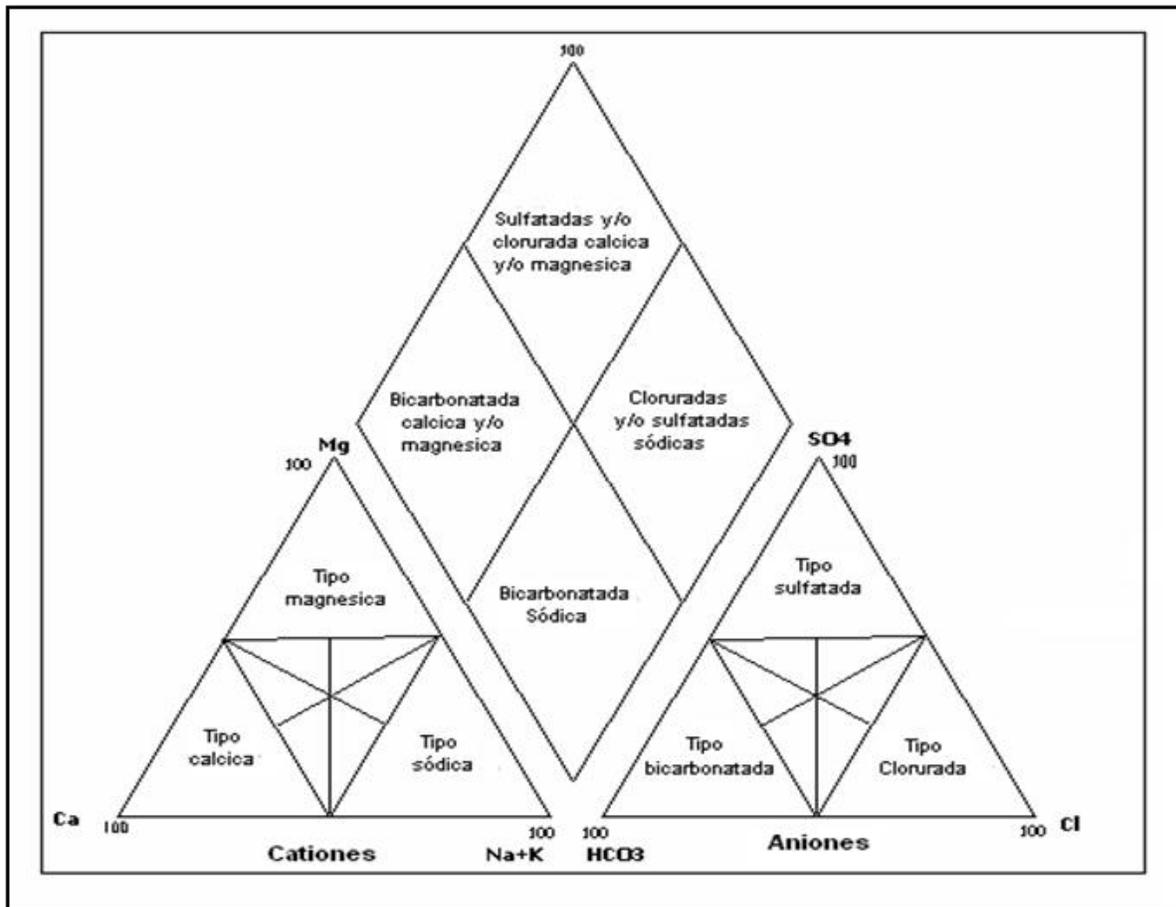


Figura 2. Diagrama de Piper con los distintas facies hidrogeológicas (Custodio y Llamas, 1976)

6. Comportamiento geoquímico de las especies químicas presentes en las aguas de formación

6.1 Aniones

6.1.1 SO_4^{2-} : En salmueras naturales se está asociado principalmente a los elementos Na^+ y Mg^{2+} pudiendo presentar concentraciones de hasta 200.000 mg/L (Kharaka y Hanor, 2007).

Proviene de minerales de solubilidades moderadas. Su elevada concentración puede estar relacionada a procesos de lavado del terreno en condiciones de aridez o un origen marino. Localmente su presencia se relaciona con la disolución de yeso o anhidrita; su procedencia también está asociada a la oxidación de sulfuros de rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias y en medios con abundante materia orgánica (Custodio y Llamas 1976).

6.1.2 HCO_3^- y CO_3^{2-} : En aguas dulces el ión CO_3^{2-} presenta concentraciones que van de 50 a 350 mg/L, pudiendo llegar hasta 800mg/L, mientras que en el agua marina puede contener alrededor de 100mg/L. Por otra parte, si el pH del agua es $<8,3$ el ión carbonato (CO_3^{2-}) se encuentra en concentraciones muy bajas en comparación al ión HCO_3^- . Si por el contrario el pH es $>8,3$ puede haber cantidades importantes de CO_3^{2-} , alcanzando hasta 50ppm (Custodio y Llamas 1976).

Proviene de la disolución de los carbonatos así como de las reacciones de meteorización de minerales siliciclásticos en presencia de CO_2 , para aportar HCO_3^- tal como lo ilustra la ecuación 1:



albita

caolinita

El HCO_3^- se encuentra en equilibrio con el CO_3^{2-} y el CO_2 , proporcionando la alcalinidad de las aguas.

6.1.3 Cl^- y Br^- : son elementos conservativos por lo que pueden ser empleados como trazadores. Estos aniones están presentes en sales de alta solubilidad tales como halita y silvina. Ambas especies tienen un comportamiento geoquímico similar debido a que son

aniones monovalentes y presentan radios iónicos similares $\text{Br}^- = 1,96\text{\AA}$, $\text{Cl}^- = 1,81\text{\AA}$ (Kharaka y Hanor, 2007).

En aguas de carácter marino, la concentración de Cl^- está en el orden de 220.000 mg/L y en aguas dulces tiene una concentración que va de 10 – 250 mg/L, pudiendo encontrarse zonas que alcancen hasta valores en el orden de 1.000 mg/L. Por su parte el Br^- está asociado a los cloruros en el agua de mar pero su abundancia es menor ($\text{Cl}^- \approx 19,350$ mg/Kg.; $\text{Br}^- \approx 67$ mg/Kg), por tal motivo la relación Br^-/Cl^- suele emplearse para interpretar el origen del Cl^- en las aguas teniendo una relación molar de 0,0015 en agua de mar (Kharaka y Hanor, 2007).

Durante el proceso inicial de evaporación del agua de mar, ambos iones incrementan su concentración en las aguas residuales, hasta alcanzar la condición de saturación de la halita, el Cl^- es incorporado preferentemente a la estructura de la halita frente al Br^- esto debido a que posee una relación carga radio mayor, por lo tanto solo una pequeña fracción del ión Br^- será incorporada a la estructura reticular de la halita, quedando la mayor parte en las aguas residuales. Así pues en dichas aguas residuales la relación Br^-/Cl^- aumentará con respecto al agua de mar, mientras que aguas que hayan estado en contacto con la halita disolviéndola, presentarán una relación menor a la del agua de mar (Kharaka y Hanor, 2007).

El Cl^- suele acumularse por el proceso de lavado de rocas asociadas a ambientes marinos o por la mezcla del agua de mar con aguas continentales, agua de lluvia que percola en suelos expuestos al aerosol marino. Raramente procede de gases de emanaciones volcánicas. Debido a que es un elemento escaso en la corteza terrestre su concentración en las aguas depende muy poco de la meteorización y erosión de cuerpos de roca (Custodio y Llamas 1976).

6.2 Cationes.

6.2.1 Na^+ y K^+ : El Na^+ en aguas dulces presenta un valor que puede variar entre 1 a 150 mg/L; mientras que en aguas de mar, puede alcanzar los 10.000 mg/L y en aguas connatas puede llegar a los 100.000 mg/L (Vásquez, 1998). El K^+ , en las aguas dulces presenta una

concentración que varía de 0,1 a 10 mg/L y en aguas de mar se pueden encontrar concentraciones de 400 mg/L, pueden estar presentes para salmueras en concentraciones de hasta 100.000 mg/L (De Sousa, 2006).

El Na^+ y el K^+ son especies bastante móviles, asociadas a sales iónicas de algún halógeno o algún anión como HCO_3^- . La diferencia en el comportamiento de estos iones durante la meteorización, se debe a la mayor resistencia del feldespato potásico respecto al plagioclasico, lo que produce una acumulación inicial de K^+ y Ba^{2+} en el feldespato potásico en el transcurso de la descomposición de la plagioclasa (Vásquez *et al.*, 2014).

6.2.2 Ca^{2+} y Mg^{2+} : La concentración de Ca^{2+} en agua dulce presenta valores que oscilan entre 10 a 250 mg/L, alcanzando los 600 mg/L en aguas con altas concentraciones de SO_4^{2-} (aguas selenitosas); en el agua de mar se encuentra alrededor de los 400 mg/L y puede alcanzar concentraciones de hasta 50.000 mg/L en salmueras y aguas del tipo connatas, clorurada cálcica (Kharaka y Hanor, 2003; De Sousa, 2006).

El Mg^{2+} presenta una concentración que varía de 1 a 100 mg/L en aguas dulces, mientras que en el agua de mar puede contener hasta 1.200 mg/L, pudiendo llegar incluso a valores cercanos a los 1.000 mg/L en aguas salinas o salmueras. (De Sousa, 2006). La concentración de Mg^{2+} puede disminuir respecto al promedio en agua de mar en acuíferos profundos.

La presencia de estas especies se asocian a sales de moderada a alta solubilidad, su carácter geoquímico es fuertemente litófilo por lo que se encuentran en la naturaleza formando algunos minerales silicatados y otros no silicatados. Para el caso del Ca^{2+} , las concentraciones suelen derivarse de la meteorización de minerales enriquecidos en él, como calcita, dolomita, yeso, anhidrita y algunos silicatos. También puede provenir de la disolución de cemento calcáreo de muchas rocas. Sin embargo para el Mg^{2+} , proviene de la lixiviación de rocas evaporíticas magnésicas como la carnalita, kieserita, entre otras, además puede ser el resultado de un proceso de contaminación industrial o minera, como también de un proceso de mezcla con el agua de mar (Custodio y Llamas, 1976).

7. Evolución geoquímica de las aguas subterráneas

La clasificación descrita en el punto 5 usa parámetros químicos para determinar el tipo de agua presente en un determinado ambiente; no obstante para que las aguas subterráneas alcancen dicha composición pasan por una serie de equilibrios asociados a la geología regional, tiempo de residencia, mezcla de aguas y flujo de la corriente subterránea. Esto conlleva a que durante el flujo del agua a través del medio poroso, el agua evolucione composicionalmente, debido a que en las distintas zonas de la corteza las reacciones químicas y procesos químicos son variados; en ese sentido, aguas subterráneas con menor tiempo de residencia en el subsuelo serán generalmente bicarbonatadas. Luego a medida que las mismas permanecen en el subsuelo comienza a predominar el SO_4^{2-} por lo que las aguas se hacen más salinas con altas concentraciones de Cl^- . Esta secuencia se denomina secuencia de *Chevotareb* como se muestra en la figura 3.

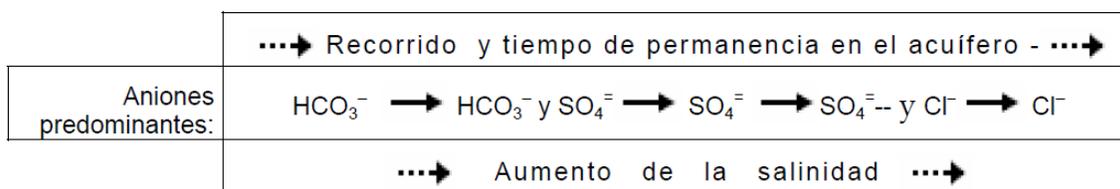


Figura 3. Secuencia de Chevotareb para la evolución de las aguas subterráneas. (Sánchez, 2012).

Esta secuencia se debe a dos causas; a saber: solubilidad y abundancia en el subsuelo de las distintas sales. El agua disuelve o altera los minerales que encuentran hasta que se alcanza el valor máximo de la constante de equilibrio y precipitan. El agua no disolverá más ese mineral, continuará disolviendo otros minerales con una constante más elevada hasta que de nuevo se alcance el equilibrio.

La solubilidad de los carbonatos es menor a la de los sulfatos, que a su vez, son menos solubles que los cloruros; Por ello, primero precipitan los bicarbonatos, posteriormente, rara vez precipitan los sulfatos y finalmente, en escasa ocasión, debido a la alta solubilidad, precipitan los cloruros. Por su parte, la abundancia se refiere a la diferente probabilidad que existe de que el agua durante su recorrido interaccione con minerales que aporten dichas especies (Sánchez, 2012).

ANTECEDENTES

Seguidamente son reseñados una serie de trabajos de investigación tanto internacionales como nacionales, relacionados con el estudio hidrogeoquímico de las aguas formacionales con el fin de mostrar el estado actual de dichos estudios y cómo los mismos pueden ser una fuente de apoyo en la interpretación de los resultados a ser obtenidos en el presente trabajo.

Internacionales

Versányi y Kovács (2009) llevaron a cabo su estudio en la parte central de la cuenca de Panonia, Hungría, tomando dos subcuencas profundas con secuencias sedimentarias de hasta 7.000 m. Estudiaron la composición química e isotópica de 68 muestras de agua de formación, dichas muestras se colectaron a nivel de cabezal de pozo, con la finalidad de determinar el origen y evolución de la composición química e isotópica del agua. Para cumplir con sus objetivos realizaron mediciones in situ de pH, conductividad y temperatura, también analizaron los elementos mayoritarios y minoritarios, los valores de carbono orgánico total, el ion NH_4^+ y la determinación de la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y δD .

Versányi y Kovács (2009) los resultados obtenidos fueron los siguientes: la mayoría de las muestras presentan una facies hidrogeoquímica bicarbonatada-sódica. Al observar la composición isotópica se determinó un origen paleometeórico y unas pocas muestras presentaron una mezcla de origen paleometeórico y connato. El origen del Cl^- es una mezcla, debido a un proceso evaporativo durante el origen de la Cuenca Panonia, el agua ascendió y se mezcló con la del Lago Panon entrampada durante el Mioceno Tardío y Pleistoceno. Por último el origen y evolución de las aguas bicarbonatadas-sódicas connatas es similar a las del tipo cloruradas-sódicas, con la única diferencia de la influencia del acuitardo de la Formación Algyö, que generó un proceso de microfiltración por la elevada sobre presión en el agua que ascendía del proceso evaporativo de la Cuenca Panonia, esto causó una diferenciación isotópica quedando los isotopos más pesados en la secuencia de limolitas de la Formación Algyö.

Birkle *et al.* (2013) ubicaron su investigación en los yacimientos petrolíferos de Unayzah y Khuff, Arabia Saudita, con el fin de determinar el origen de las aguas de formación de algunos pozos exploratorios. Para cumplir con sus objetivos tomaron un total de 18 muestras de agua de formación durante el período de tiempo de abril 2007 hasta enero 2011 y le realizaron un análisis químico de las especies mayoritarias y los isótopos estables.

Birkle *et al.* (2013) determinaron gracias a los resultados de la proporción molar Cl / Br (85-93) y un bucle inverso $\delta^{18}\text{O}$, que el agua de formación del yacimiento petrolífero de Khuff de edad Pérmico Superior-Triásico Inferior, tiene un origen marino con un proceso de evaporación de agua hipersalina, en contraste con la Formación Unayzah de edad Carbonífero Superior-Pérmico Inferior, que muestra una tendencia heterogénea entre salinidad baja / baja $\delta^{18}\text{O}$ (agua dulce e hipersalina) / intermedio $\delta^{18}\text{O}$ (salmuera), determinando así que el origen del agua se debió a un proceso evaporativo del agua de mar. Por último proponen que el mecanismo más probable para explicar el proceso de estratificación vertical en la Formación Unayzah, es el desplazamiento por gravedad, ya que el agua con mayores salinidades se encuentra en la parte inferior del sistema de agua subterránea.

Chen *et al.* (2014) centraron su interés en la zona de la Llanura Norte de China (LNC), ubicada en la Provincia Hebei, con el objeto de determinar el origen y evolución del agua de formación, para proporcionar indicadores de la posible génesis de los yacimientos petrolíferos y así aumentar la producción de los mismos. Para ello captaron 13 muestras durante el periodo de septiembre a octubre de 2009, midieron in situ parámetros como pH, sales disueltas totales (SDT), temperatura y antes de cumplirse las 24 horas de la captación de las muestras determinaron la alcalinidad, también a dichas muestras se le realizó un análisis químico de las especies iónicas mayoritarias, usando la técnica analítica de plasma inductivamente acoplado con espectrometría de emisión atómica (ICP-AES) para determinar los cationes. Los aniones los determinaron por cromatografía iónica (IC). Determinaron los isótopos estables ^2H , ^{18}O , ^{37}Cl y ^{81}Br .

Chen *et al.* (2014) obtuvieron unos resultados que indican que el agua de formación de las Depresiones de Jizhong y Huanghua en la Llanura Norte de China (LNC), son de origen

meteórico (agua de río o de lago), la diferencia entre estas dos unidades tectónicas se debe a la evolución primaria de las aguas de formación, ya que para la Depresión Jizhong es similar a la ocurrida en un lago de sal en una zona árida lo que generó una mayor tasa de evaporación y la evolución primaria del agua de formación de la Depresión Huanghua muestra más evidencias de ser afectada por un proceso de mezcla con el agua de mar.

Bagheri *et al.* (2014) realizaron su investigación en el campo de gas Kangan de edad Pérmico-Triásico al sur de Irán, dicho campo suprayace al acuífero Kangan. El estudio tiene como objetivo identificar el origen de la salinidad del agua de formación asociada a los pozos de gas. Para cumplir con dicho objetivo se realizó un análisis químico de la concentración de los iones mayoritarios y otras especies como Li, Sr y Br, así como la composición isotópica expresada por $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ y $\delta^{81}\text{Br}$ del agua del acuífero Kangan y las muestras de agua de formación, también se incluyó una muestra de agua superficial de la zona, una salmuera y agua del Golfo Pérsico.

Bagheri *et al.* (2014) a través de los resultados de las concentraciones isotópicas de $\delta^{37}\text{Cl}$ y $\delta^{81}\text{Br}$ y los datos hidroquímicos de los iones Li, Cl⁻ y Br⁻, concluyeron que el origen de la salinidad del agua de formación se debe a un proceso evaporativo derivado del Pérmico-Triásico en el agua de mar, que dejó en los poros de la roca yacimiento del Campo de gas Kangan una salmuera intergranular, por su parte el acuífero Kangan también sufrió dicho proceso evaporativo. Corroboraron los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ determinando que la salinidad del agua de formación del Campo de gas Kangan no provino del acuífero Kangan, dejando así la hipótesis de la salmuera intergranular como la fuente más probable a la salinidad.

Nacionales

Vásquez (1998) debido al incremento del corte de agua en los pozos productores del campo Motatán, específicamente Domo Sur, cuenca de Lago de Maracaibo, estudió las aguas formacionales a partir de las determinaciones de las especies iónicas mayoritarias Na⁺, Ca²⁺, K⁺ y Mg²⁺, usando la técnica de absorción atómica; mientras que por cromatografía

iónica conoció las concentraciones de los iones Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} . Los resultados obtenidos le permitió definir las características de las aguas asociadas a las formaciones Paují y Misoa, identificando tres tipos de aguas formacionales; a saber: meteóricas, connatas y mezcla.

Igualmente Vásquez (1998) no observó proceso alguno de compartimentalización; del mismo modo, señala que las formaciones Paují y Misoa podrían tener zonas de comunicación vertical y lateral encontrándose dicha zona al sur del domo en el pozo MOT-39.

Por su parte Vera (2003) estudió las aguas formacionales provenientes de los intervalos productores O-P y A-B de las formaciones Escandalosa y Gobernador en la cuenca de Barinas. Para lograr sus objetivos seleccionó 23 pozos donde captó las muestras de agua a nivel de cabezal de pozo; posteriormente realizó la determinación de las especies iónicas mayoritarias Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y SiO_2 . Este autor clasificó las aguas usando las relaciones de Sulin, el diagrama de Piper y las figuras de Stiff, estableciendo la presencia de tres tipos de agua, connatas, meteóricas y mezcla, usando la clasificación de Hem.

Vera (2003) atendió a la tendencia de las figuras de Stiff, así como la concentración de sales disueltas totales (SDT) en los campos Sinco y Silvestre y usando los patrones de fallas y fracturas señaló la posible existencia de vías de comunicación vertical y lateral entre yacimientos, con una posible zona de recarga al sur del Campo Sinco.

Del mismo modo, mediante diversas relaciones iónicas entre las especies mayoritarias, minoritarias y traza, el autor determinó que los procesos asociados durante la interacción agua-roca son la disolución de sales y las reacciones de intercambio iónico.

Hernández (2005) estudió las aguas de formación asociadas a los pozos productores de los campos Guafita-La Victoria, pertenecientes a la subcuenca de Apure tomando un transepto en dirección sureste, debido a los variables niveles de cortes de agua.

Para alcanzar los objetivos planteados, midió los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad y determinó las especies Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , F^- , NO_3^- , SiO_2 y los elementos traza Rb, Sr, Cu, Ni, Zn, V, B y Li.

Los resultados obtenidos le permitieron realizar una caracterización de las aguas de formación usando la relación de Sulin, las figuras de Stiff y el diagrama de Piper; también usó las sales disueltas totales (SDT) y con los elementos trazas determinó agrupamientos mediante análisis de mínima varianza.

Hernández (2005) concluyó que existen dos grandes familias de aguas, a saber: la primera de ellas comprende a las formaciones Narvay y Guafita, que son de tipo dulce, meteórica con características de aguas superficiales y el segundo comprende la Formación Escandalosa, de tipo salobre, connata de origen marino

Portela y Tinedo (2006) llevaron a cabo su investigación en el Área Junín, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” con el objetivo de caracterizar las aguas de formación en la sección de la Formación Oficina Inferior y determinar la variación vertical en las salinidades, esto permitió ajustar las estimaciones de saturaciones de fluidos y en consecuencia los valores de reservas de petróleo. Para cumplir con los objetivos planteados usaron un diseño metodológico con la finalidad de determinar valores de resistividad del agua (R_w) a través de diferentes métodos; a saber: resonancia magnética nuclear (RMN), análisis fisicoquímico del agua de formación, análisis especiales de núcleo en el cual se involucra presiones capilares y métodos convencionales como curva del potencial espontáneo y resistividad del agua aparente.

Portela y Tinedo (2006) separaron en dos paleoambientes la Formación Oficina Inferior: ambiente deltaico para las arenas superiores y ambiente fluvial para las arenas basales. Con esta diferenciación determinaron que para el ambiente deltaico no existe una variabilidad vertical en la salinidad, ya que los valores obtenidos no sobrepasaron los 0,4 Ohm-m de resistividad del agua (R_w), mientras que para el ambiente fluvial se demostró que existe una variación vertical de la salinidad, tendiendo a aumentar a medida que se profundiza en

las arenas basales de la Formación Oficina Inferior, debido a esto se estableció un rango de resistividad del agua (R_w) de 0,2 a 2.0 Ohm-m.

Pirela (a) (2007) el estudio se realizó en el Área Ayacucho, específicamente el Bloque Ayacucho 7, de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, durante la perforación de 8 pozos estratigráficos con la finalidad de caracterizar las aguas formacionales asociadas al yacimiento. Para cumplir con los objetivos planteados los investigadores analizaron los aniones mayoritarios mediante la técnica de cromatografía iónica (IC) y los cationes mayoritarios aplicando la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), también se midieron los parámetros de sales disueltas totales, pH, conductividad y salinidad.

Para interpretar los resultados, el autor usó el sistema de clasificación de Sulin, las figuras de Stiff y el diagrama de Piper, concluyendo así una predominancia en la mayoría de las muestras de agua del tipo clorurada-sódica sobre las aguas bicarbonatadas-cloruradas-sódicas. Con esta información determinaron que el origen de la muestra más somera, pozo MFJ-4E, fue meteórico, por su parte las muestras más profundas, pozos MFJ-4E y MFK-5E, resultaron ser una mezcla de agua con un origen connato. Por otro lado el pozo MFJ-5E posee características de agua de mar que sufrió un proceso evaporativo incipiente sin precipitación de los minerales halita, yeso y anhidrita.

Pirela (b) (2007) la investigación se realizó en el Área Carabobo, específicamente los Bloques Carabobo 2, 3 y 4, de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, durante la etapa de perforación de 11 pozos estratigráficos con el objeto de caracterizar las aguas formacionales. Los autores determinaron las concentraciones de los aniones aplicando la técnica de cromatografía iónica (IC) y los cationes mayoritarios por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), así como la medición de las sales totales disueltas (SDT), el pH, la conductividad y la salinidad.

Interpretó los resultados de los análisis usando el sistema de clasificación de Sulin, las figuras de Stiff y los diagramas de Piper, lo que permitió establecer que la facies

hidrogeoquímicas predominante fue la bicarbonatada-sódica sobre la clorurada-sódica, demostrando así que el origen de la mayoría de las muestras es meteórico a excepción de la muestra más somera del pozo MA-195E y la del pozo CTS-01E. Las muestras indican la presencia de una posible zona de mezcla de agua hacia el suroeste del Área; otra hipótesis es la existencia de una interconexión entre los distintos niveles del yacimiento.

Casalins (2013) ubica su investigación en el Área Carabobo, Campo Sinovensa, de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”. Realizó un estudio geoquímico completo de la zona, dentro del cual incluyó una sección hidrogeoquímica donde caracterizó el agua de formación de 7 pozos a lo largo del Campo. Para cumplir con este objetivo determinó las concentraciones de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} por espectrometría de emisión atómica (EEA), la SiO_2 por espectrometría de emisión atómica (EEA), los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- Y NO_3^- por Cromatografía Iónica (IC) y los elementos traza Ba, Mn y Sr por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Casalins (2013) usó las figuras de Stiff, el diagrama de Piper y de Schoeller- Barkalof. Con estas herramientas llegó a la conclusión que existen 2 facies hidrogeoquímicas dominantes, una de ellas es la clorurada-sulfatada-sódica correspondiente a la mayoría de las muestras y la otra bicarbonatada-sódica que corresponde a una muestra que se tomó a nivel estratigráfico de la Formación Freites, la cual pertenece al pozo CJS-116. Debido a las variaciones en las formas adoptadas en las figuras de Stiff no se pudo establecer el tipo de agua.

Porras *et al.* (2015) ubica su estudio en el Campo Cabrutica, Área Junín, de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”. El impulso para llevar a cabo este trabajo se debe al descenso de los volúmenes de producción de crudo y el incremento de la tasa de producción de agua. Su objetivo general fue caracterizar fisicoquímicamente las aguas de formación; para ello dividieron el conjunto de muestras en tres secuencias, tomando en cuenta la profundidad alcanzada en la perforación de los pozos: la secuencia A (somera), secuencia B (intermedia) y secuencia C (profunda). Determinaron los valores de concentraciones correspondientes a los aniones y cationes mayoritarios en dieciséis

muestras de agua, para cumplir con sus objetivos clasificaron las aguas usando el diagrama de Piper y las figuras de Stiff.

Porras *et al.* (2015) clasificaron la secuencia A como un tipo de agua clorurada-sódica de origen marino connato, con una ligera influencia de agua meteórica, no se observaron evidencias de intercambio iónico y tiene elevadas concentraciones de los iones Na^+ , K^+ y Cl^- , por otra parte la secuencia B, correspondió a un tipo de agua bicarbonatada-sódica con concentraciones medias en las especies Na^+ , K^+ , HCO_3^- y CO_3^{2-} y bajas concentraciones de Cl^- . Finalmente, la caracterización de la secuencia C mostró en general dos tendencias, la primera de ellas ubicada hacia la región norte del campo, con un tipo de agua bicarbonatada-sódica, de predominante origen meteórico y la segunda tendencia al sur y zona central del campo, con un tipo de agua clorurada-sódica con predominante origen connato. Estos resultados permiten definir claramente que el agua subterránea está siendo influenciada por dos tipos de agua de diferente origen, lo que está causando un proceso de mezcla.

ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio se encuentra ubicada en la Cuenca Oriental de Venezuela la cual se muestra en la figura 4. Geográficamente esta cuenca está situada en la zona centro-este de Venezuela formando una depresión topográfica y estructural que limita al sur con el Río Orinoco, al oeste con el levantamiento del Baúl y hacia el este continua por debajo del Golfo de Paria, incluyendo la Cordillera Septentrional de la Isla de Trinidad, la cual se hunde en el Atlántico al este de la costa del delta del Orinoco (González *et al.*, 1980).

La Cuenca Oriental de Venezuela es una depresión que tiene una longitud aproximada de 800 km en sentido oeste-este, una anchura promedio de 200 km de norte a sur y un área total aproximada de unos 165.000 km², abarcando los estados Guárico, Monagas, Anzoátegui, parte de Delta Amacuro y una parte menor del estado Sucre. Dicha cuenca es conocida por la producción de petróleo en ambos flancos de la misma, bajo condiciones estratigráficas y estructurales diferentes (González *et al.*, 1980).

El espesor de las columnas sedimentarias presentes en la Cuenca Oriental de Venezuela de edades Terciarias varía desde unos pocos centenares de metros en los bordes meridional y occidental, hasta 6 y 8 km en la parte más profunda de la cuenca (González *et al.*, 1980).

En la Cuenca Oriental de Venezuela se distinguen ocho áreas principales productoras de petróleo; a saber: Área de Guárico, Área Mayor de Anaco, Área Mayor de Oficina, Área Mayor de Temblador, Faja Petrolífera del Orinoco, Área Mayor de Jusepín, Área de Quiriquire y Área de Pedernales (González *et al.*, 1980). En la figura 4 se muestran las cuencas sedimentarias en Venezuela resaltando la Cuenca Oriental.

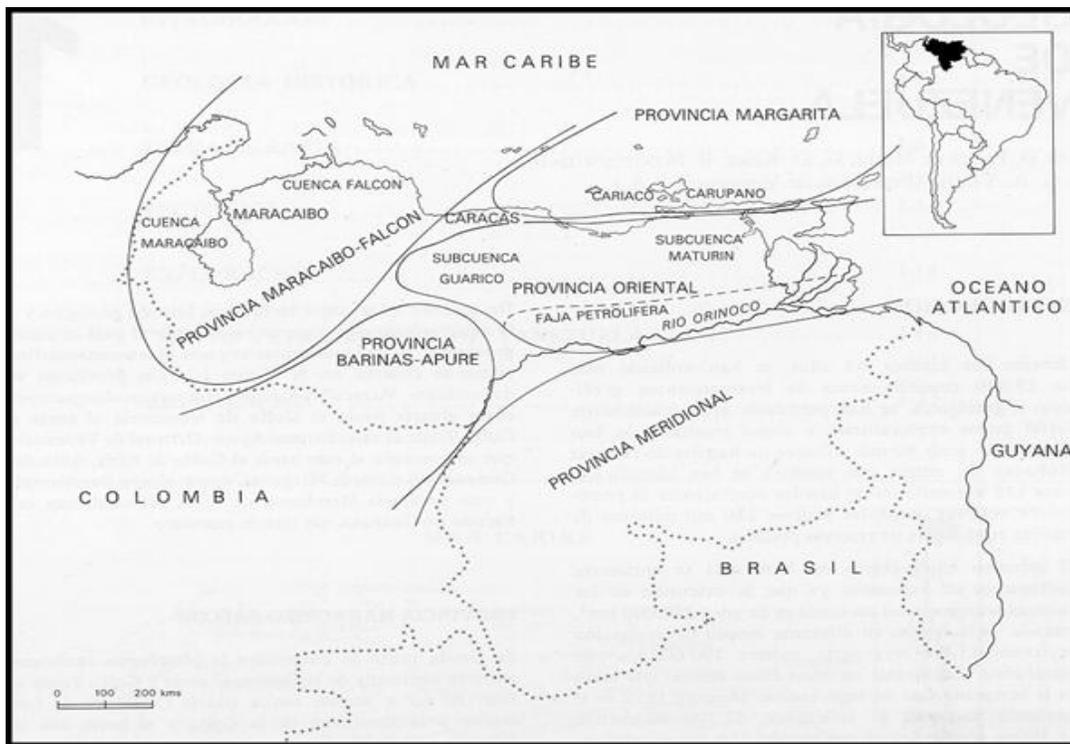


Figura 4. Cuencas sedimentarias de Venezuela (Felder, 1980).

Por su parte la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, representa el borde meridional extremo de la Cuenca Oriental de Venezuela, limitado a las columnas sedimentarias de reconocida potencialidad petrolífera, de edad Cretácica y Terciario Superior, estas tienen escaso espesor; no obstante los sedimentos perforados indican paleoambientes de muy poca profundidad (González et al., 1980). La Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” se considera un yacimiento no convencional, este tipo de yacimientos se caracteriza por tener grandes reservas de crudo pesado y extra pesado y se denomina no convencional debido a su difícil extracción por múltiples factores de producción. En su límite norte los campos poseen una gravedad API máxima de 15° , por esta razón las zonas con crudos que estén por debajo de 12° API se encuentran dentro de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, esto ocasiona que el límite norte de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” se fije de manera arbitraria. El límite sur sigue de cerca el curso del Río Orinoco, porque a solo 5 km al norte del mismo se han encontrado secciones petrolíferas satisfactorias (González *et al.*, 1980).

En la figura 5 se muestra la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” con su división en bloques productores.

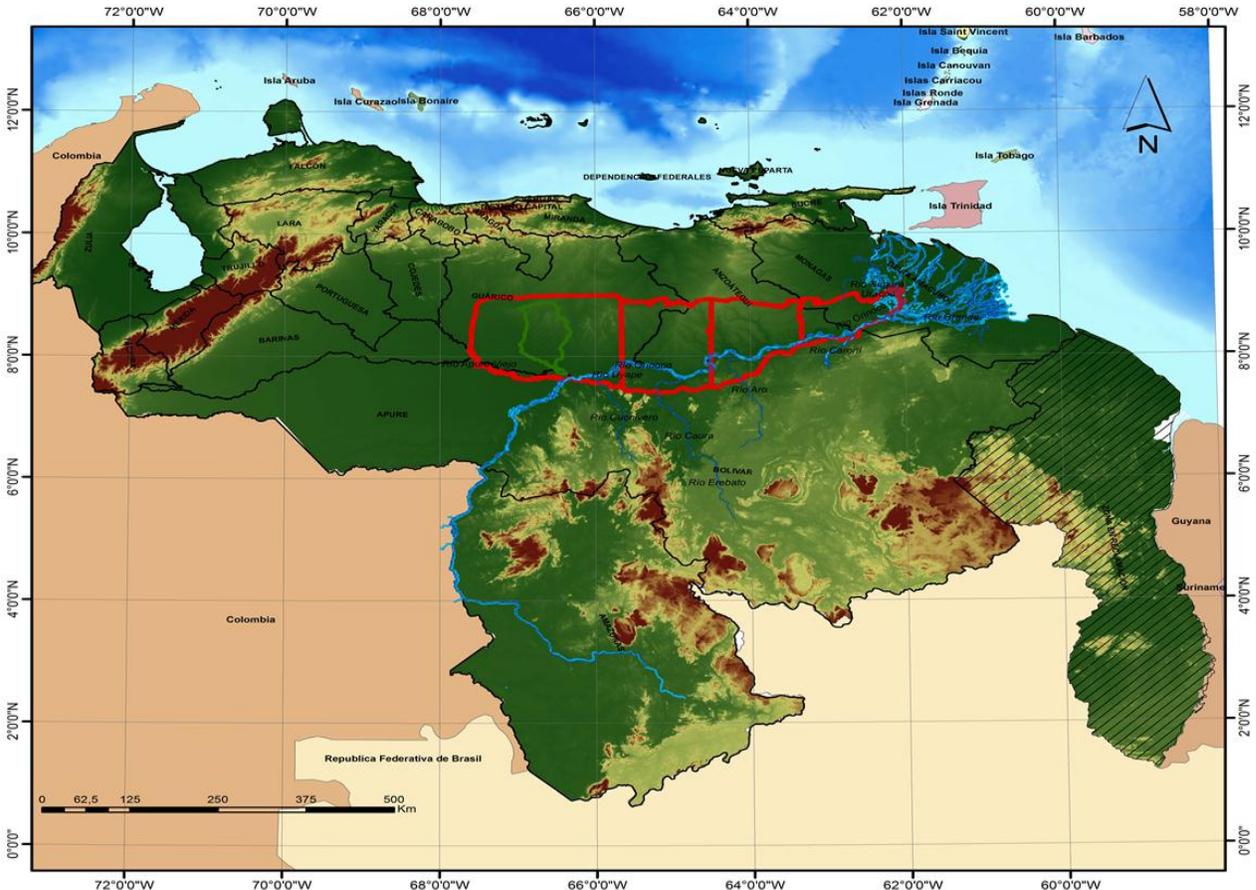


Figura 5. Mapa de relieve de Venezuela, resaltando la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” dividida en sus bloques.

Su paleoambiente se considera típico de valle aluvial con espolones aluviales y pantanos en su parte baja, donde se depositaron lignitos de hasta 75 cm de espesor (González *et al.*, 1980).

De manera más específica, la zona objeto de este estudio, se localiza en el Área Carabobo, Campo PDVSA-Sinovenssa, la cual se muestra en la figura 6. Esta área está ubicada en el margen sur de la Cuenca Oriental, la constituye una depresión al sur de los levantamientos de la Cordillera Oriental de Venezuela, causados por el choque de las placas Caribe y

Suramérica, donde los sedimentos son principalmente del Cretáceo y Terciario. El área se localiza a 150 km al suroeste de Maturín, estado Monagas. Limita hacia el oeste con el área de Morichal, y al sur con los Bloques Carabobo 2-3 y hacia el este por el Bloque Carabobo 4. En la figura 6 se muestra el Área Carabobo, resaltando el Campo PDVSA-Sinovenisa.

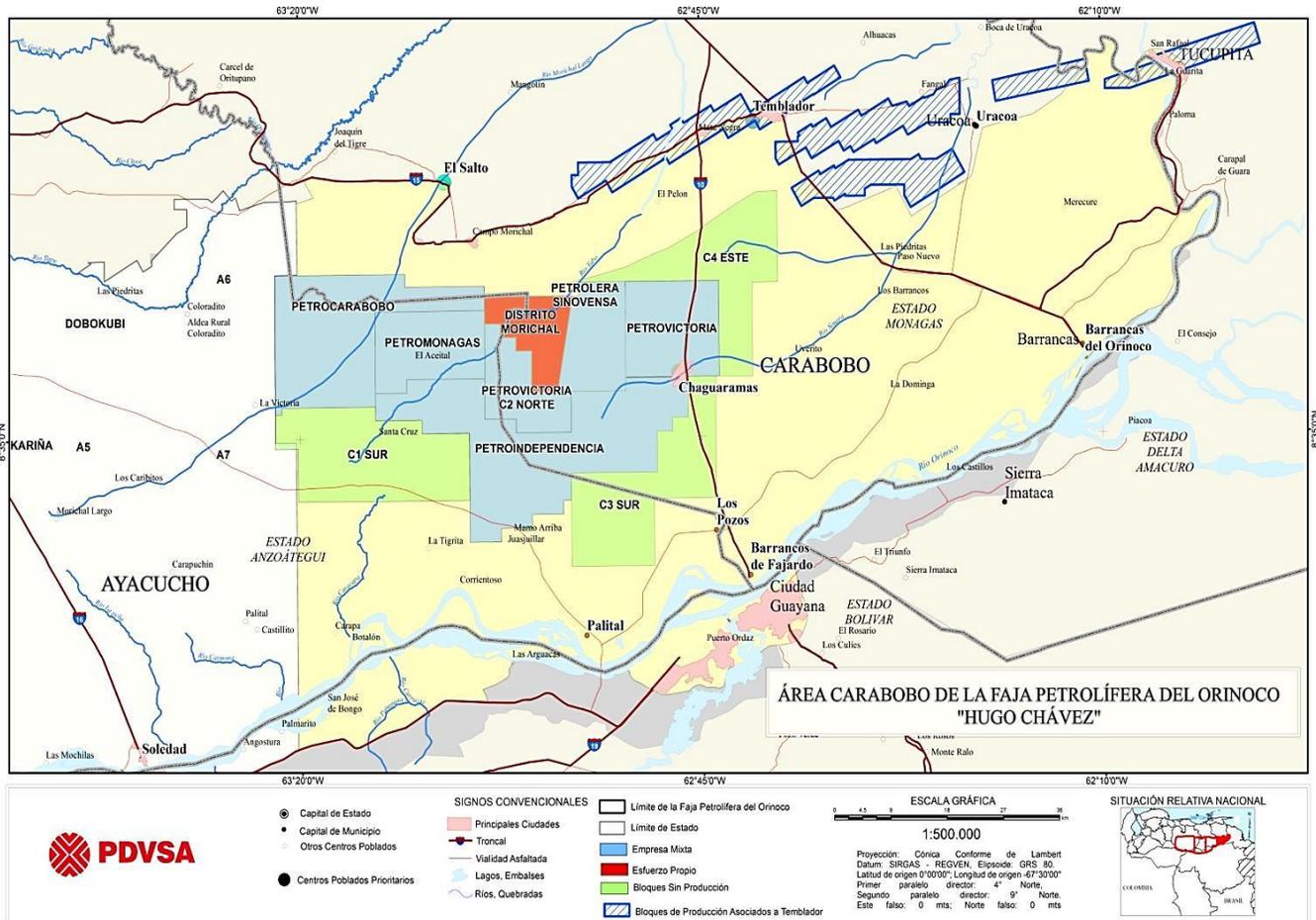


Figura 6. Mapa del Área Carabobo, dividida en los distintos bloques.

Desde el punto de vista litológico la sección estratigráfica de interés para este estudio se muestra en la figura 7 y está conformada de tope a base por las Formaciones Mesa de edad Pleistoceno, compuesta por arenas de grano grueso y gravas, con cemento ferruginoso, cementadas y muy duras. Le sigue la Formación Las Piedras de edad Mioceno – Plioceno que consiste en areniscas micáceas, friables, de grano fino y colores que van de gris claro a gris verdoso, infrayacente a esta se encuentra la Formación Freites de edad Mioceno

Superior que representa una gruesa sección de lutitas y por último la Formación Oficina de edad Mioceno Medio-Inferior, compuesta por los Miembros Pílon, Jobo, Yabo y Morichal. Este último es el intervalo productor de hidrocarburos del área, tiene un espesor de 196 m y está compuesto por intercalaciones de lutitas y arenas, las arenas son en su mayoría masivas con espesores por el orden de 24 a 30 m, a veces totalmente impregnadas por petróleo, prácticamente no están consolidadas y su granulometría y escogimiento son variables. Hacia la parte superior del Miembro Morichal se inicia la desaparición de las arenas masivas y comienza la alternancia entre arenas y lutitas de menor espesor, por esta razón la mayoría de los yacimientos se encuentran asociados a la parte más basal del Miembro Morichal. Dichos yacimientos son los siguientes: OFIM CNX 9, OFIM CNX 24, OFIM CN 42 y OFIM CNX 3 con 21.426,57 MMBN de petróleo en el sitio (P.O.E.S.) de los cuales 2.554,5 MMBN pertenecen a reservas recuperables (González *et al.*, 1980).

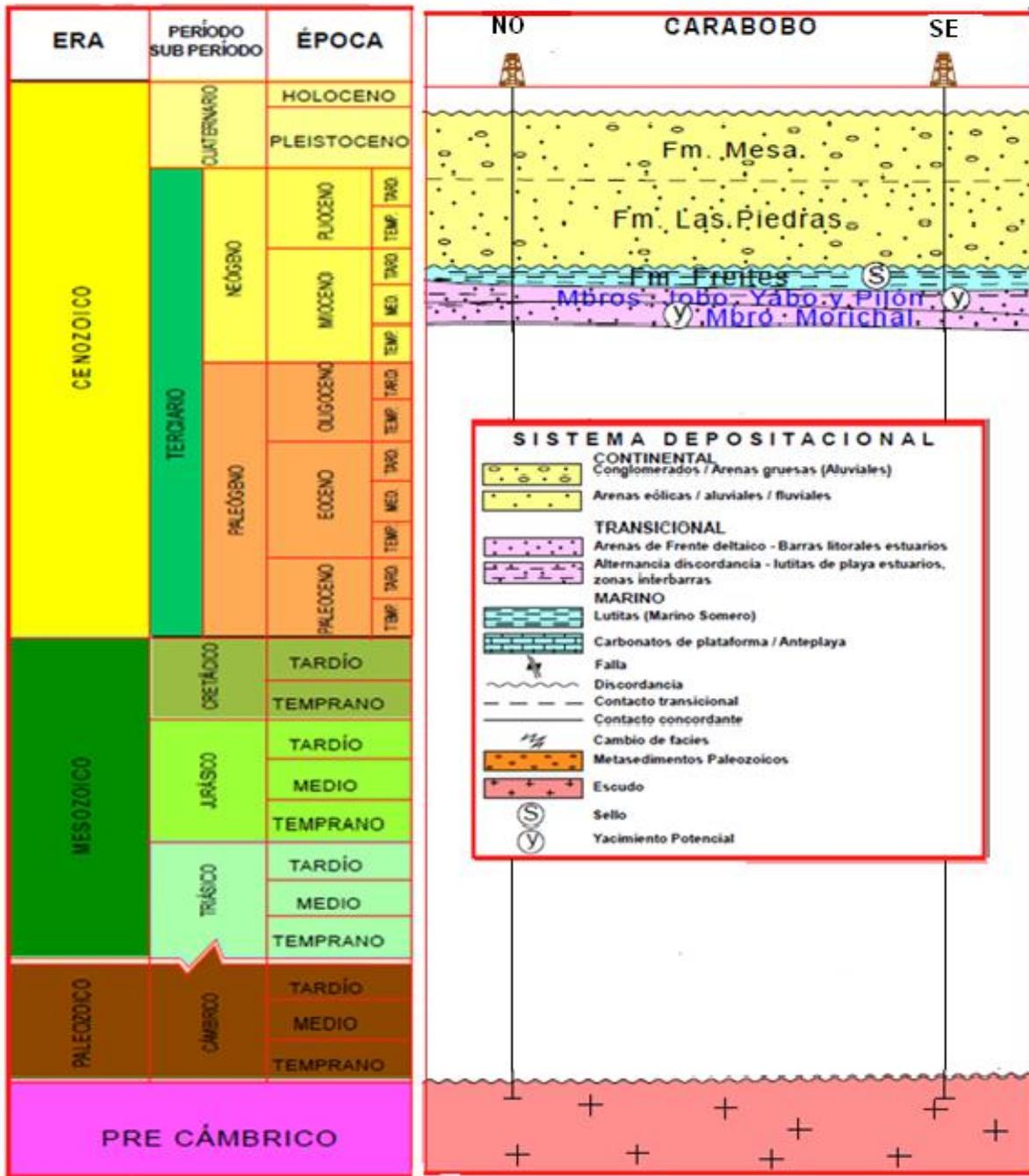


Figura 7. Columna estratigráfica de la zona de estudio.

EVOLUCIÓN GEODINÁMICA Y MODELO ESTRATIGRÁFICO

La evolución geodinámica de la cuenca oriental de Venezuela se subdivide en cuatro grandes eventos (Eva et al., 1989), estos eventos son los siguientes: 1) la fase de prerift en la era Paleozoica. 2) la fase de rifting y drifting durante el Jurásico tardío y el Cretácico temprano, caracterizado por los grabens y la generación de la corteza oceánica durante el dominio del mar Tetis-Caribe. 3) el margen pasivo durante el Cretácico y Paleógeno. 4) la fase final consistió en la colisión oblicua durante el Neógeno y Cuaternario, que resultó en la generación de la Serranía del Interior y la transformación de la cuenca foreland en un margen pasivo. La colisión de la Placa Caribe con la Sur-Americana ocurrió de manera diacrónica con un desplazamiento de oeste a este. A continuación se desarrollaron por partes las distintas megasecuencias que dieron origen a la Cuenca Oriental.

La megasecuencia prerift que se desarrolló durante el Paleozoico está asociada con las formaciones Hato Viejo y Carrizal de la Subcuenca de Guárico que se depositó en ambientes de tipo costero a marino nerítico. Las secuencias encontradas por la perforación se componen principalmente areniscas de grano fino a grueso, que son ligeramente calcáreas e intercaladas con conglomerados y lutitas verdes. Se ha datado la Formación Carrizal como Devónico Tardío-Carbonífero Temprano. Esta secuencia alcanza un espesor de aproximadamente de 3000-5000 m.

La siguiente megasecuencia fue el rift que se desarrolló durante el Jurásico Tardío-Cretácico Temprano y ha sido descrita en la Formación La Quinta al oeste de la zona de estudio en el Graben de Espino (Hedberg, 1950; Bartok, 1993). Esta formación, que se depositó en un ambiente de tipo continental, se compone principalmente de lutitas rojas con intrusiones basálticas de tipo sill. Esta megasecuencia tiene un espesor aproximado de 3,600 m.

Posterior al rift se comenzó a formar la megasecuencia de margen pasivo cubre las edades del Cretácico al Paleógeno y se caracteriza por tres principales fases transgresivas que se desarrollaron de norte a sur y culminó durante el Turoniense, Paleoceno temprano, Eoceno y el Oligoceno. Estos sucesos coinciden con el diagrama general de nivel del mar eustático (Vail et al., 1977). Aunque esta megasecuencia se observa claramente en las líneas

sísmicas, la base aún no ha sido reconocida ya sea en pozos o en afloramiento. La fase transgresiva inicial comenzó con la depositación de la arenisca basal de la Formación Barranquín (Van der Osten, 1957). El avance máximo de la transgresión está marcado por la depositación de la plataforma de carbonatos que ocurrió de manera diacrónica en dirección norte-sur dentro de la cuenca y claramente se ve en las líneas sísmicas.

Esta transgresión se define como el intermedio de la Secuencia del Cretácico. En la zona norte de El Pilar, estas calizas corresponden al nivel superior de la Formación Barranquín de edad Barremiense y en la zona más meridional de los afloramientos, se encuentra la Formación El Cantil del Albiano. En el campo El Furrial, estas calizas son más antiguas encontrándose entre el Aptiense-Turoniense y pertenecen a las formaciones El Cantil, Querecual, y San Antonio. En la parte sur de la cuenca (área de Mata), estos estratos pertenecen a la Formación El Tigre e indican el avance máximo de la transgresión durante el Turoniense. En la zona de El Furrial, otras facies intermedias se han perforado entre las formaciones El Tigre y San Antonio. Se caracteriza por areniscas ricas en materia orgánica, calizas dolomíticas fosilíferas (con fragmentos de equinodermos) y la presencia de glauconita. Capas fosfatadas parcialmente silicificadas son comúnmente asociadas con calizas dolomíticas. Las principales rocas generadoras fueron depositadas durante esta fase transgresiva (Talukdar, et al. 1988; Gallando et al. 1992; Alberdi y Lafargue, 1993).

Posteriores a las calizas dolomíticas fosilíferas, las lutitas ricas en materia orgánica depositadas en un ambiente batial entre el alto de Pirital y la falla de El Pilar y presentan una ocurrencia caracterizada por mezcla de facies orgánicas que se producen en un ambiente de plataforma hacia el sur entre del alto de Pirital y el frente de deformación. Estas rocas fuentes corresponden a las formaciones Querecual y San Antonio de edad Cenomaniense-Campaniense y son coetáneas con la deposición de la plataforma de carbonatos hacia el sur. La siguiente transgresión ocurrió Durante el Paleoceno-Eoceno, seguido de la regresión del Maastrichtiense; está representada por la Formación San Juan. En los afloramientos, la Formación San Juan contiene facies de abanicos submarinos (Di Croce, 1989) y en la zona de El Furrial, facies de ambiente deltaico-estuarino. La transgresión final que se desarrolló durante el Oligoceno comenzó con la deposición de la arenisca basal de la Formación Merecure. Esta arenisca es el principal reservorio de la zona de El Furrial. La Formación

Merecure se depositó en un ambiente continental en la parte sur de la cuenca (Área de Cerro Negro) y en la parte norte específicamente en un ambiente de plataforma interna donde se tienen los afloramientos de la Serranía del Interior, dichos afloramientos están compuestos principalmente por alternancia de areniscas de grano fino a grueso y lutitas, la fuente de los sedimentos fue del escudo de Guayana, al sur. La Formación Merecure cambia de facies hacia el norte; las arenisca lutitas hacia las formaciones Areo y Carapita, que se atribuyen a un entorno plataforma exterior (Stainforth, 1971).

El Oligoceno culminó con la colisión de la Placa del Caribe contra la placa de América del Sur y la cuenca se transformó en una cuenca de antepaís. La colisión oblicua migró progresivamente hacia el este durante la Oligoceno tardío al Mioceno temprano, dividiendo la cuenca antepaís en tres áreas: (1) una zona sur (de Cerro Negro a Oritupano) correspondiente a la zona de plataforma, (2) una zona central (de Acema-Casma a Pirital) correspondiente al foredeep, y (3) una zona norte (norte de la falla Pirital) correspondiente al área de cabalgamiento. Diacrónicamente la carga de la correa de empuje aplicada a la frontera norte del continente suramericano llevó a una migración hacia el este de la foredeep (Stephan et al., 1985).

En el oeste, la última megasecuencia ocurrida fue la de margen pasivo, las rocas sedimentarias encontradas son del Paleoceno, lo que indica que los primeros eventos tectónicos se desarrollaron en el oeste. Sin embargo en el este de Venezuela, ninguna actividad tectónica ha sido reconocida antes de finales del Eoceno en los núcleos de perforación. El foredeep también migró de norte a sur, fue relacionada con el apilamiento de las unidades alóctonas generadas por la colisión de las placas (Rossi, 1985; Potié, 1989). El foredeep, ubicado al sur del frente de deformación, fue aislado de la plataforma por la pendiente. En el foredeep mismo, la secuencia de pizarra gruesa de la Formación Carapita se depositó primero. Esta formación es el sello principal de los depósitos del Oligoceno-Mioceno (Freites y formaciones de Oficina) y también se considera como una potencial roca fuente, con materia orgánica mezclada de tipo continental y marina. Sin embargo, el foredeep se llenó principalmente durante el Plioceno-Pleistoceno con los depósitos jóvenes de La Pica y Las Piedras, representando ambientes marinos someros a ambientes

continentales. El espesor máximo acumulado de la megasecuencia de la colisión oblicua es de aproximadamente 6.000 m.

Cerca del frente de deformación y en el bloque alóctono, los depósitos sinorogénicos contienen numerosas discordancias que ayudan a separar las distintas formaciones y la datación de la deformación se ubica en las siguientes edades:

- Del Mioceno Temprano la Formación Naricual (Socas, 1990) registra el inicio del levantamiento de la Serranía del Interior y presenta en el norte y en el sur de manera coetánea un sistema de propagación de deltas.
- El miembro Chapapotal se relaciona con la zona de empuje de Pirital de edad Mioceno medio.
- La Formación Morichito corresponde al relleno continental de la cuenca piggy-back, transportados por el empuje de Pirital (Roure et al., 1994).
- Depósitos sedimentarios turbidíticos en la parte inferior de la Formación Carapita tiene una posible dirección de transporte del noroeste al sureste. Cada una de estas formaciones, excepto por Morichito, fueron depositadas en un ambiente marino batial.

DISEÑO EXPERIMENTAL

El estudio tiene como propósito realizar la evaluación química del agua de formación asociada a los yacimientos petrolíferos de la Formación Oficina de edad Mioceno, específicamente el Miembro Morichal (Mioceno inferior), los cuales pertenecen a la subcuenca de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, en el área Carabobo, campo PDVSA-Sinovensa. Para ello se diseñó un esquema de trabajo dividido en tres fases; a saber: 1) Pre-campo, la cual consistió en la recopilación de información para la correcta selección de los puntos de muestreo, el tratamiento previo a los envases donde será captada la muestra y un campo preliminar; 2) campo, donde se procedió al traslado a la zona de estudio para la captación de las muestras y 3) laboratorio, fase fundamentada en el análisis químico de las muestras y la medición de los parámetros fisicoquímicos. La figura 10 resume los pasos seguidos en la etapa de laboratorio.

1) Pre-campo y recolección de datos

Para realizar la evaluación química del agua de formación fue necesaria la implementación de la recolección de información previa que ayudó a la correcta selección de los puntos de captación de las muestras, esto evitó complicaciones en la logística de campo, para esto se usó el criterio de selección de los pozos con elevados cortes de agua (alrededor de 30% o más), esto mediante el análisis previo de los reportes de control de pozos. Dichos datos fueron suministrados por el Lic. Andrés Casalins, Jefe del Departamento de Geoquímica de PDVSA-Sinovensa, lo que permitió la selección de los pozos cuya ubicación geográfica es mostrada en la figura 8.

Campo PDVSA-Sinovenza

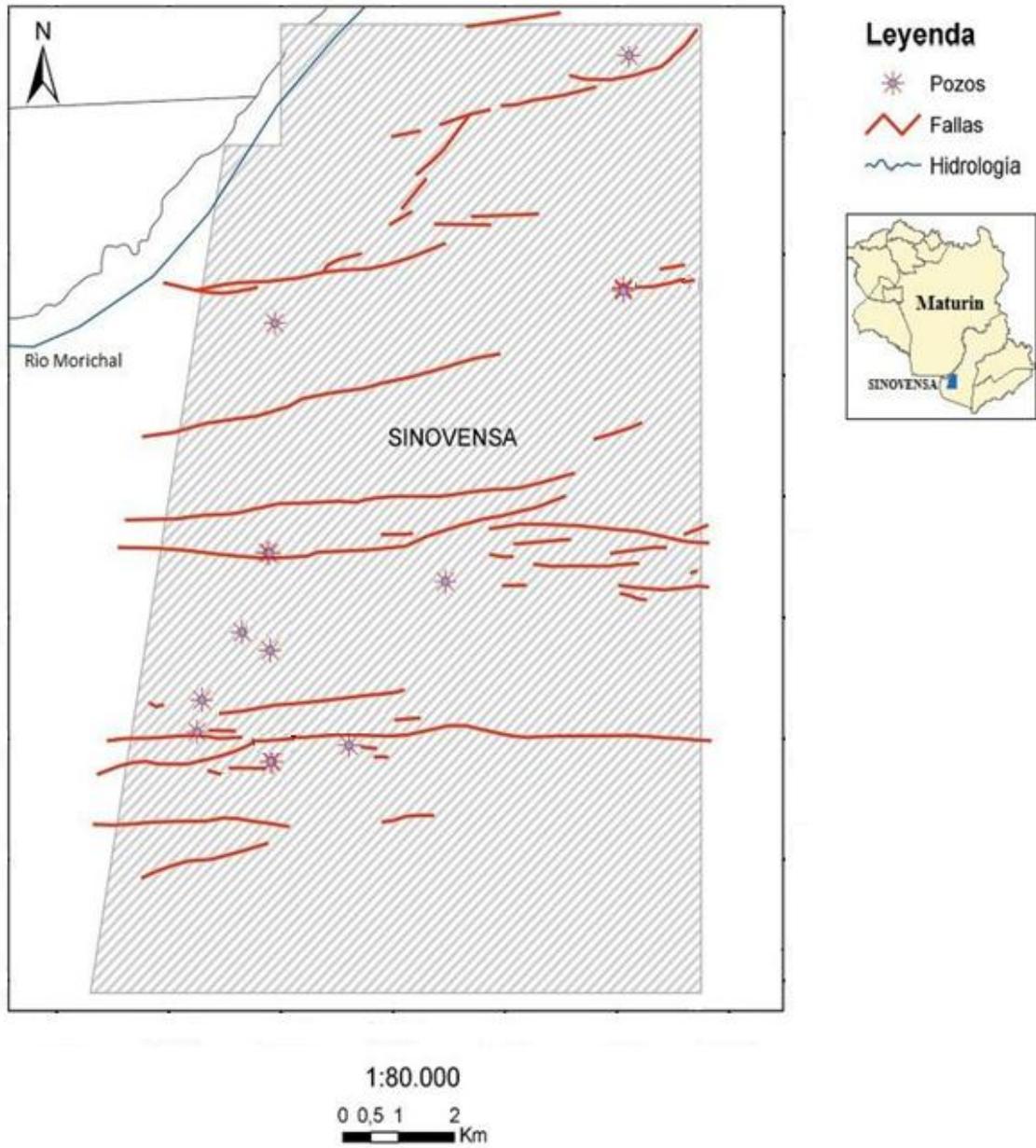


Figura 8. Ubicación espacial de los puntos de muestreo seleccionados.

Para la captación de las muestras se usaron envases de polietileno con una capacidad de 3,75 L, dichos envases tuvieron un tratamiento previo de lavado siguiendo la metodología propuesta por Angulo (2012) siguiendo el procedimiento a continuación: primero los envases se lavaron con agua y detergente especial para análisis químico (libre de trazas de metales), seguido del posterior lavado de los recipientes usando una solución de HNO₃ al 10%, con la finalidad de remover las trazas de metales que pudieran estar adheridas a las paredes de los mismos; finalmente dichos envases fueron enjuagados por triplicado con agua destilada y desionizada, para arrastrar todo el ácido nítrico que se hubiese adherido en las paredes del recipiente, todos los anteriores pasos se realizaron para garantizar la ausencia de impurezas.

Antes de realizar el muestreo final, se llevó a cabo una campaña de campo preliminar donde se capturaron 2 muestras de las 13 seleccionadas, con la finalidad de evaluar el diseño de la captación de las muestras, la metodología indicaba que se debían tomar 20L, este último punto se modificó ya que las muestras fueron captadas en envases de 3,75L. Era importante conocer en qué estado se encontraban las mismas en campo, se comprobó que las muestras se encontraban en forma de agua libre.

2) Etapa de campo

El trabajo de campo consistió en la captación de las muestras de agua de formación a nivel de cabezal de pozo en el Área Carabobo, Campo PDVSA-Sinovensa. De los 13 pozos seleccionados durante el pre-campo, solo pudieron ser muestreados 10 de ellos, dichos pozos se muestra en la figura 9, el factor principal de la disminución se debió a que por experiencias durante el pre-campo el agua que se encontraba en forma libre se observaba a simple vista, por el contrario los 5 pozos no muestreados sugerían que durante la campaña de muestreo los niveles de corte de agua habían disminuido.

Campo PDVSA-Sinovenza

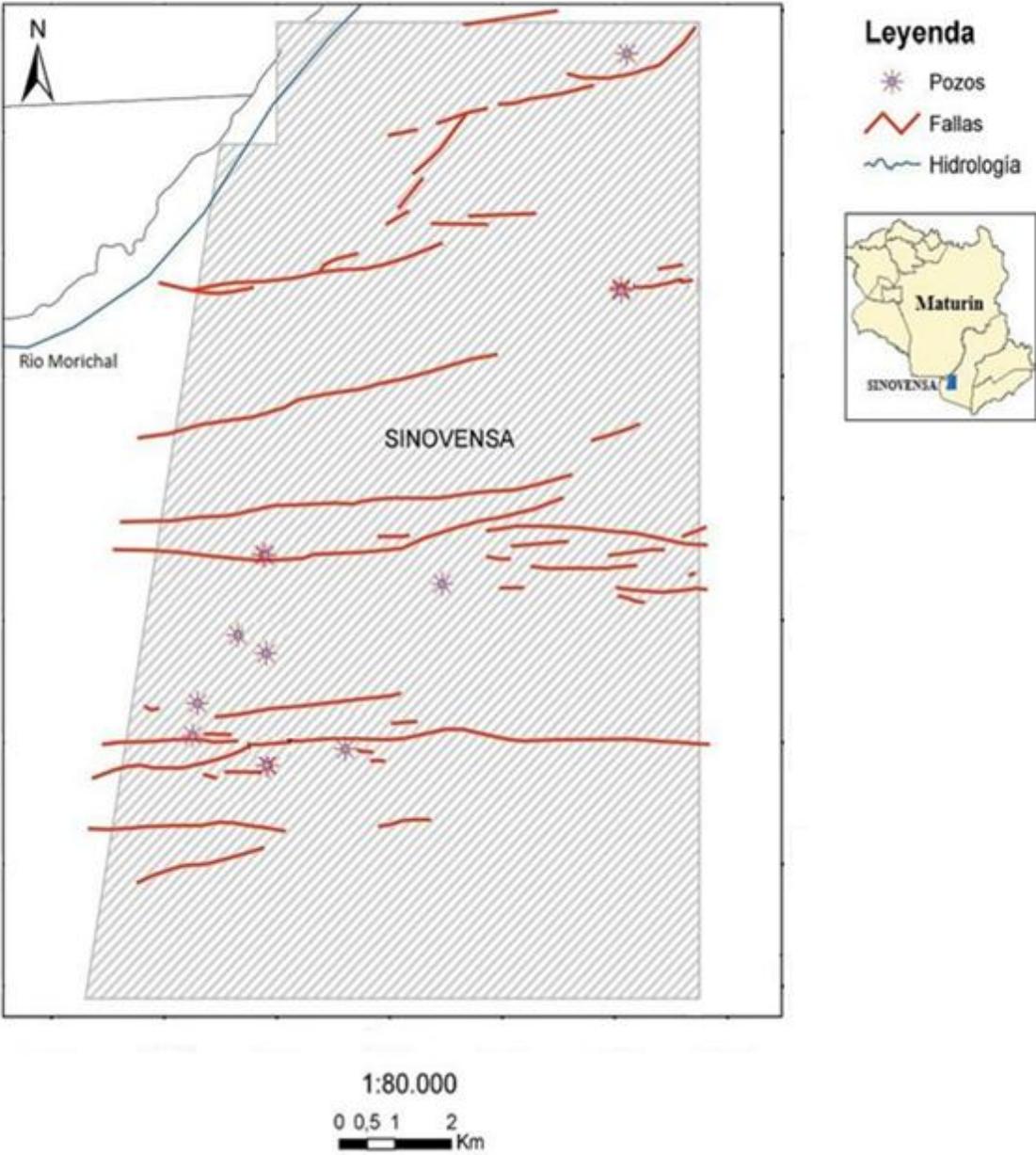


Figura 9. Ubicación espacial de los pozos muestreados.

Con el propósito de evitar recolectar el crudo que se encontraba en la línea y poder garantizar la toma de la muestra fresca, antes de la captación definitiva se abrió la válvula dejando drenar el crudo por un tiempo aproximado de un minuto. Se garantizó llenar los envases hasta su máxima capacidad con la finalidad de poder recuperar la mayor cantidad de agua de cada muestra y asegurar la homogeneidad de las mismas. Se estimó una semana para el muestreo, cuya logística en campo fue coordinada por el Lic. Andrés Casalins.

De manera de complementar el muestreo fueron captadas dos muestras más que no se encontraban dentro del cronograma, a saber: una de agua superficial perteneciente al río Morichal Largo y otra la cual fue llamada pozo Macolla 4 debido a que se tomó en dicha Macolla, sin embargo dicha muestra no era de agua de formación ya que pertenecía a un pozo perforado a nivel estratigráfico de la Formación Las Piedras, por donde circula uno de los acuíferos de mayor importancia a nivel nacional (Mesa de Guanipa).

3) Etapa de laboratorio

Posterior a la etapa de campo, las muestras fueron trasladadas a los laboratorios de PDVSA-Intevep ubicados en Los Teques, Estado Miranda, donde se procedió a separar la fase acuosa de la fase orgánica, para la posterior medición de los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad; así como también para la determinación de la alcalinidad y de las especies catiónicas minoritarias Ba^{2+} y Sr^{2+} en cada una de las muestras. Por su parte las especies químicas Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} mayoritarias fueron determinadas en el Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la Universidad Central de Venezuela.

A continuación se describe el procedimiento realizado a las muestras, a modo de ilustrar como se desarrolló la etapa de laboratorio.

Las muestras fueron colocadas en reposo, con el propósito de permitir la formación de dos fases, quedando el crudo en la parte superior y en la parte inferior el agua. Para separar estas fases se aplicó el método de decantación por gravedad, exceptuando a la muestra CIS-38, debido a que se encontraba emulsionada, dicha muestra fue separada usando el método de centrifugación, que consistió en agregar CH_2Cl_2 como solvente, luego tres gotas de desmulsificantes y finalmente se centrifugó a 3000 RPM, por un tiempo de 45 minutos. Luego de este proceso de centrifugación se obtuvieron 10 mL, que fueron empleados para

preparar las diluciones adecuadas para el análisis de las especies iónicas mayoritaria, es importante destacar que a la muestra CIS-38 no se le pudo medir los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad, de igual manera no se le pudieron determinar las concentraciones HCO_3^- , Br^- , Ba^{2+} y Sr^{2+} .

Seguidamente, se tomó una alícuota de cada muestra separada por decantación por gravedad para la medición de los parámetros fisicoquímicos; para ello, se midió el pH con una sonda multiparamétrica marca Hach, modelo HQ 40D y la conductividad con una sonda multiparamétrica marca Thermo Scientific, modelo Orión 3 Star.

Una segunda alícuota se tomó para la determinación de la alcalinidad, usando el kit Hach modelo AL-DT, el cual posee ampollas de H_2SO_4 ya estandarizado. Los pasos seguidos durante la titulación con el kit son los siguientes: primero se incorporó en el contador uno de los cartuchos de H_2SO_4 , bien sea de 1,6N o 0,16N; posteriormente se agregó en una fiola una alícuota de la muestra adicionando el indicador fenolftaleína de verificarse un cambio de color a rosa se procedió a titular, de no ocurrir cambio de color, se añadió verde de bromocresol seguido de su titulación hasta que ocurra el debido cambio de color; finalmente se tomó nota del número que indica el contador usando luego el factor multiplicador tabulado por la Hach para obtener el valor de alcalinidad total en mg/L CaCO_3 .

El procedimiento de preparación para el análisis químico de las muestras de agua de formación (exceptuando CIS-38), río Morichal Largo y pozo Macolla 4 se inició con la filtración por papel de tamaño de poro de 0,45 μm marca Whatman; posterior a la filtración, se tomó una alícuota de 50 mL por muestra a las cuales se le realizaron las debidas diluciones para que entraran dentro de la curva de calibración, posterior a esto se procedió al análisis de los aniones Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} mediante la técnica de cromatografía iónica (IC). Para el análisis de los cationes mayoritarios Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se tomó una alícuota de 25 mL a la cual se le realizaron las debidas diluciones para que entraran dentro de la curva de calibración, luego se aciduló cada muestra con 1mL HNO_3 al 65% para obtener un $\text{pH} < 2$ en todas las muestras y así evitar la precipitación de algunas especies en solución; para ello, se usó la técnica instrumental de espectrometría de absorción atómica

(EAA) en el laboratorio de Absorción Atómica del ICT y mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) se determinaron las especies Ba^{2+} y Sr^{2+} , en los laboratorios de PDVSA-Intevep.

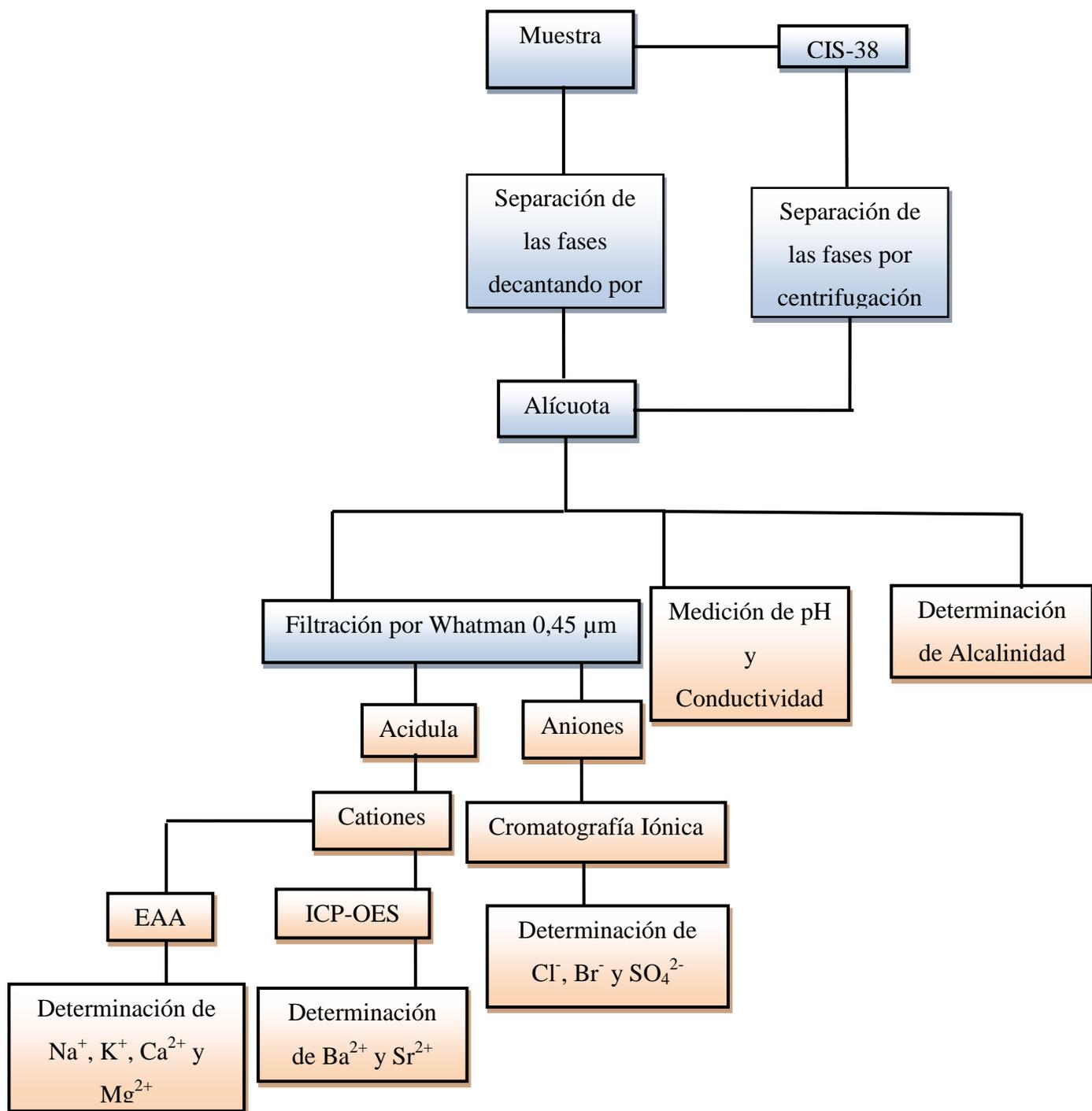


Figura 10. Diagrama de flujo seguido en la etapa de laboratorio.

PRESENTACIÓN DE LOS RESULTADOS

Las aguas de formación presentan una composición química bastante compleja, esto debido a las especies presentes y a su concentración, lo que permite inferir posibles procesos que ocurrieron en dichas aguas, es por ello que una correcta caracterización a partir de las especies iónicas mayoritarias Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} , y algunos minoritarios como Br^- , Ba^{2+} y Sr^{2+} , juegan un papel importante para conocer el origen y evolución asociados a las características de dichas aguas.

Esta sección del Trabajo Especial de Grado, muestra los resultados obtenidos en el estudio realizado en la subcuenca de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, cuya interpretación conlleva a la caracterización de las aguas de formación y de las muestras del río Morichal Largo y el pozo Macolla 4, usando las especies iónicas mayoritarias determinadas en las aguas de formación captadas de la Formación Oficina Inferior, específicamente las del campo petrolífero de PDVSA-Sinovensa.

Caracterización de las aguas de formación

Posterior a la separación de la fase acuosa y fase orgánica, fueron medidos los parámetros fisicoquímicos pH y conductividad, además fueron determinadas las especies iónicas mayoritarias.

En la tabla 3 se presentan los valores de los parámetros fisicoquímicos medidos en las muestras captadas en campo, así como los valores de sales disueltas totales (SDT).

Tabla 1. Parámetros fisicoquímicos medidos y sales disueltas totales de las muestras.

Muestra	Conductividad ± 5 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH $\pm 0,01$	SDT ± 1 (mg/L)
CJS-164	45.530	7,40	22.765
CIS-188	43.367	7,71	21.683
CIS-48	24.652	7,80	12.326
CIS-72	16.783	7,31	8.391
CJS-40	16.355	8,25	8.177
CIS-38	nm	nm	nm
Rio Morichal Largo	34	6,63	17
Pozo Macolla 4	20	5,52	10

nm= no medido.

La variación de los SDT entre las muestras de aguas de formación es notable, por el contrario las muestras del río Morichal Largo y el pozo Macolla 4 no presentan tanta variación entre sí. De manera general las muestras de agua de formación presentan unos valores de SDT que oscilan entre 8.100 y 23.000 mg/L.

Los valores de sales disueltas totales (SDT) obtenidos para el conjunto de muestras de aguas de formación, permite clasificar según Hem (1970): tres de ellas como salinas CIS-164, CIS-188 y CIS-48, de 10.000 a 35.000 mg/L. Por su parte, las muestras CIS-40 y CIS-72, en el intervalo de salobres cuyos valores oscilan desde 1.000 a 10.000 mg/L de sales disueltas totales (SDT). Finalmente las muestras del río Morichal Largo y pozo Macolla 4, pueden clasificarse como dulces ya que la concentración de sales disueltas totales (SDT) es <1.000 mg/L.

La tabla 2 muestra la clasificación de las aguas según su salinidad.

Tabla 2. Tabla resumen de los resultados de SDT y iones predominantes.

Muestra	Tipo de muestra	SDT (mg/L)	Tipo de agua	Clasificación según salinidad
CJS-164	Agua de formación	45.530	Cl ⁻ - Na ⁺	Salinas
CIS-188		43.367		
CIS-48		24.652		
CIS-72		16.783		Salobres
CJS-40		16.355		
CIS-38		nm		sc
Pozo Macolla 4	Agua de acuífero	20	HCO ₃ ⁻ - Na ⁺	Dulces
Rio Morichal Largo	Agua superficial	34		

nm= no medido.

sc= sin clasificar

El siguiente parámetro medido fue la conductividad, los valores para las muestras de aguas de formación oscilan entre 16.000 a 46.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la variación entre este intervalo está directamente relacionada a los valores antes presentados de SDT, esto indica que el comportamiento para ambos parámetros es similar, esto se demuestra en la figura 11 donde se grafica los SDT contra la conductividad medida.

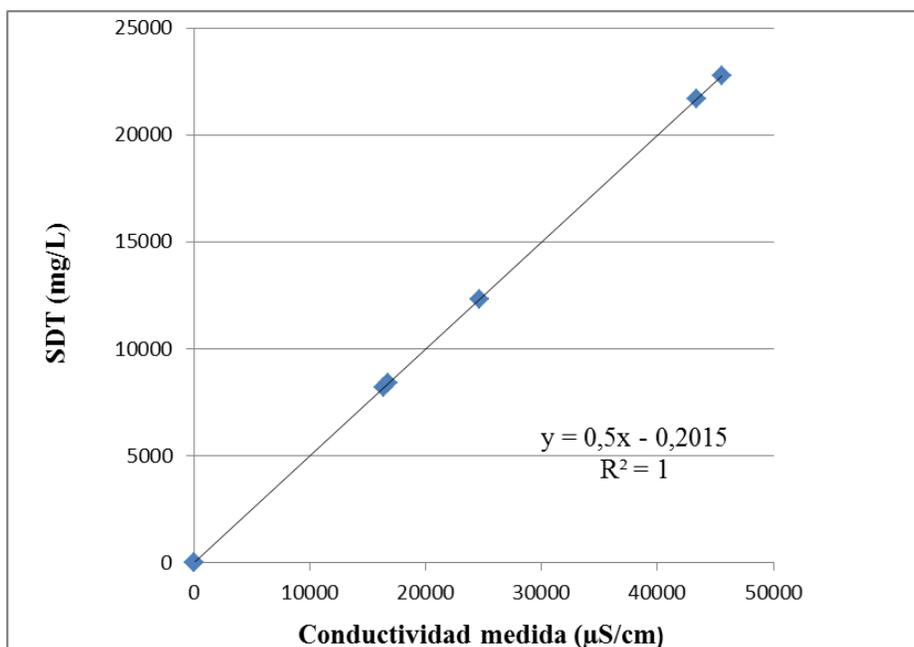


Figura 11. Correlación entre las sales disueltas totales y la conductividad medida

Por su parte las muestras del río Morichal Largo y el pozo Macolla 4 presentan conductividades de 34 y 20 µS/cm respectivamente, por la baja concentración de especies iónicas en solución. En cuanto al pH los valores para el conjunto de muestras oscila entre 5,52 y 8,25 unidades.

Por otra parte, es de hacer notar que la temperatura de las muestras no era tan elevada, lo que de alguna manera favoreció el equilibrio $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, permitiendo la preservación de las concentraciones del ion bicarbonato, sumado al hecho que en los recipientes el crudo formaba una capa que aislaba al agua, impidiendo su interacción con la atmosfera, aunque no se descarta un error asociado a la pérdida de dióxido de carbono, disminuyendo la concentración del ión bicarbonato.

La tabla 3 muestra las concentraciones de las especies iónicas determinadas las muestras, nótese la predominancia de catión Na^+ y el anión Cl^- , lo que indica que el balance iónico está influenciado en su mayoría por estas dos especies. En este sentido las concentraciones de Na^+ en las muestras de aguas de formación oscilan entre 2.300 y 8.400 mg/L, mientras que el Cl^- presenta valores de concentración entre 2.700 y 15.000 mg/L

Tabla 3. Concentración de las especies iónicas analizadas en el conjunto de muestras.

Muestra	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	Ba ²⁺ (mg/l)	Sr ²⁺ (mg/L)
CJS-164	8402	216,4	331,8	155,8	15017	380	3171	66,8	2,79	40
CJS-40	3721	101,1	105,15	62,55	4085	88.50	3232	16,9	<1	6,55
CIS-48	4609	116,32	174	132,62	6355	<5	3516	26,9	<1	7,72
CIS188	8126	232,5	85,55	165,6	10765	380	3048	63,5	2,27	33
CIS-72	2639	98,5	113	52,6	2727	<5	2854	10,5	<1	5,16
CIS-38	2324	108,12	27,67	77,25	3035	407,50	nd	nd	nd	nd
CIS-80	2603	117	80	49	2738	9.82	3662	10.2	<1	7.53
CIS-71	4769	157	191	96	6160	10.80	3951	23.2	1.17	15.3
CIS-62	4227	142	181	79	5043	5.32	1500	19.6	<1	12.3
CIS-147	549	11	5.39	<1	123	7.82	1384	<1	<1	<1
Pozo Macolla 4	2,52	0,41	<0,25	<0,25	4,24	1,50	0,02	<1	<1	<1
Rio Morichal Largo	3,85	1,36	0,25	0,31	3,81	1,64	0,03	<1	<1	<1

nd= no determinada.

Validación de los resultados

Cuando se realiza un estudio de cualquier clase en el ámbito científico, es necesario validar los resultados ya que esto conlleva a realizar las interpretaciones pertinentes de manera confiable; en ese sentido, Hem (1970) propone un método para determinar la precisión de los análisis químicos de las aguas, dicho método consiste en realizar un balance iónico, donde la sumatoria en meq/L de los cationes, debe ser igual a la sumatoria en meq/L de los aniones. Este autor señala que si existe un error menor al $\pm 10\%$ en el balance iónico, pueden aceptarse los valores de las especies iónicas analizadas.

Por su parte Palandri y Reed (2001) indican que al captar una muestra a nivel de cabezal de pozo puede ocurrir pérdida del CO_2 disuelto, disminuyendo la concentración del HCO_3^- , pérdida que es descrita a través de la ecuación 2.



Los autores señalan que debido a la pérdida de CO_2 disuelto asociado a las aguas de formación, puede tolerarse un error mayor al 10% en el balance iónico.

La tabla 4 presenta la suma de los cationes y aniones totales expresada en meq/L y el balance iónico para las muestras de agua de formación bajo estudio, nótese que los valores del balance iónico son menores al 10%.

Tabla 4. Suma de los cationes y aniones totales expresados en meq/L y el balance iónico.

Muestra	Cationes (meq/L)	Aniones (meq/L)	Balance ionico
CJS-164	401.38	484.36	-9.37
CJS-40	174.99	170.27	1.37
CIS-48	223.30	237.24	-3.03
CIS188	378.13	362.34	2.13
CIS-72	127.42	134.84	-2.83
CIS-38	111.64	94.10	8.52
CIS-80	124.43	141.60	-6.45
CIS-71	229.29	239.05	-2.08
CIS-62	203.34	167.20	9.75
CIS-147	24.42	26.32	-3.74
Pozo Macolla 4	0.15	0.20	-14.59
Rio Morichal	0.26	0.30	-7.99

En el mismo orden de ideas, la figura 12, muestra la gráfica los cationes y aniones totales expresados en (meq/L), dicho gráfico presenta una buena correlación lineal descrita a través de la ecuación $y = 1,0832 \pm 0,0004x - 8,9376 \pm 0,0002$, y un excelente $R^2 = 0,9662 \pm 0,0002$, indicando que los resultados obtenidos son confiables, exceptuando la muestra de agua captada en el pozo Macolla 4, con un valor de balance iónico de 14,59%, probablemente porque la determinación de la alcalinidad no se realizó de forma inmediata y la muestra no fue refrigerada durante las primeras horas.

Es importante destacar que las muestras que están fuera de la tendencia lineal del gráfico son las que tienen un error en el balance iónico cercano a 10%.

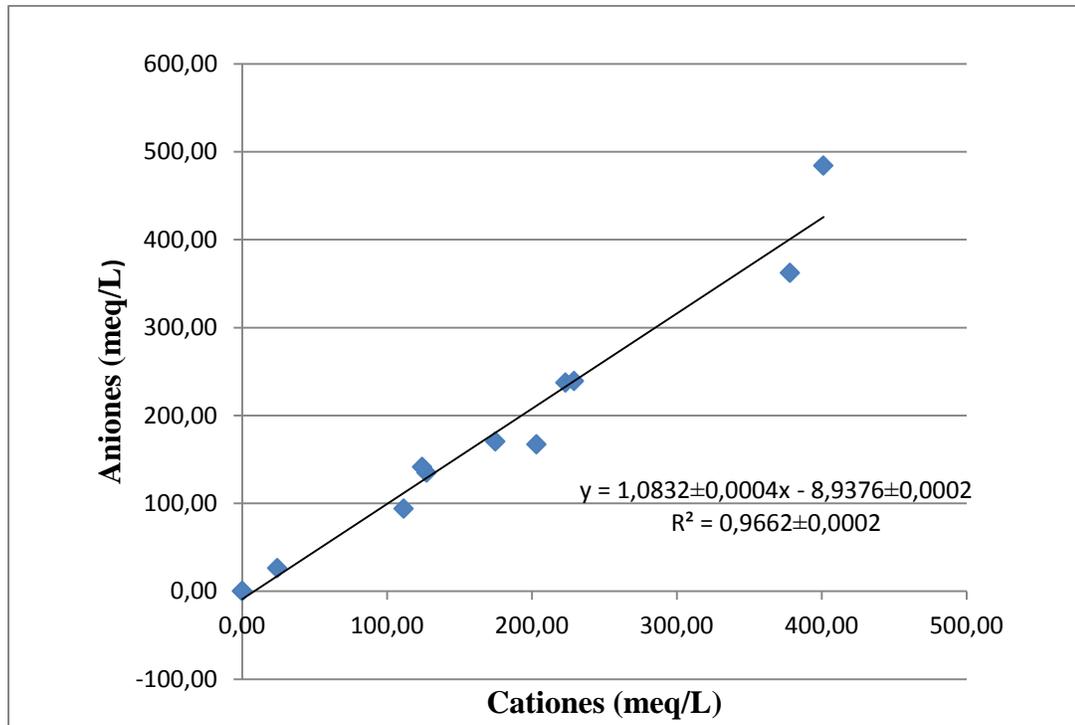


Figura 12. Balance de carga entre cationes y aniones totales en (meq/L).

La figura 13, representa la correlación gráfica de la conductividad ideal y la conductividad medida, la relación lineal de ambos parámetros arrojó un $R^2 = 0,9802 \pm 0,0002$, indicando la existencia de una buena correlación ambas conductividades. Esta tendencia demuestra que la metodología experimental empleada fue realizada de manera eficiente y con la mínima cantidad de errores.

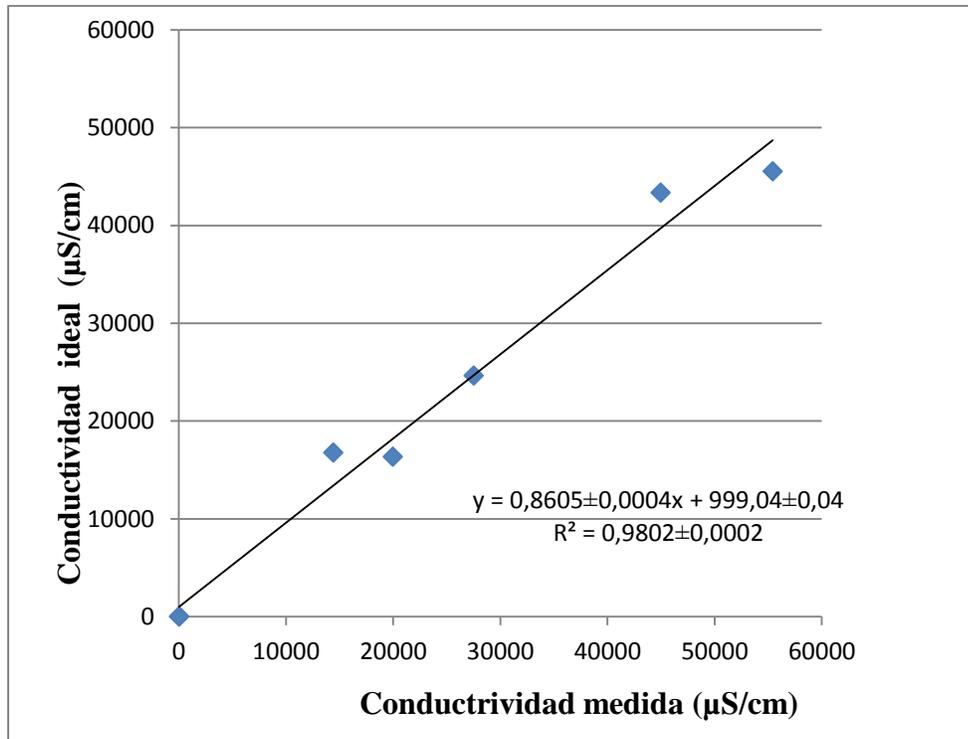


Figura 13. Gráfico de correlación entre la conductividad ideal y conductividad medida.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Seguidamente son interpretados los resultados obtenidos de las aguas formacionales captadas del campo PDVSA-Sinovensa, Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, a partir de la caracterización química.

El campo está explotando actualmente a la Formación Oficina de edad Mioceno medio, dicha roca yacimiento en la parte inferior posee las características adecuadas de porosidad y permeabilidad para ser considerado un yacimiento de calidad.

Con el fin de cumplir con los objetivos propuestos en la siguiente evaluación hidrogeoquímica, fueron aplicadas herramientas de la hidrogeoquímica clásica como Piper y Stiff, que permitieron identificar ocurrencias de distintas facies de agua en la zona de estudio, junto con un posible origen de las aguas de formación. Adicionalmente, fueron construidas algunas relaciones interiónicas que identificaron un posible origen y comportamiento de las especies analizadas.

Vel’Kov (1960) y Van Voast (2003) en sus investigaciones al oeste de Rusia y en algunas zonas productoras de gas en Estados Unidos, plantean la relación en mg/L de SO_4^{2-} contra HCO_3^- , encontrando que una relación aproximadamente < 3 es típica en las aguas que se encuentran en contacto con gas y petróleo. La tabla 5 muestra los valores de dicha relación en las muestras captadas a nivel de cabezal de pozo.

Tabla 5. Valores de la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$ de las muestras a nivel de cabezal de pozo.

Muestra	$\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$
CJS-164	0,11
CJS-40	0,027
CIS-48	nd
CIS188	0,12
CIS-72	nd
CIS-38	nd
CIS-80	0,0026
CIS-71	0,0027
CIS-62	0,0035
CIS-147	0,0056

nd=no determinado

Todas las muestras presentan un valor menor a la unidad en la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$, corroborando que las mismas corresponden a aguas de formación.

En el mismo orden de ideas, las muestras CIS-48 y CIS-72 no fue detectado el SO_4^{2-} , sin embargo, asumiendo que la baja concentración de SO_4^{2-} no permitió su determinación debido al límite de detección del equipo (0,944 mg/L).

Caracterización de las aguas de formación según Piper (1944)

La clasificación de Piper es una representación gráfica de las concentraciones de las especies iónicas mayoritarias expresadas en porcentajes de miliequivalentes, de esta manera puede proyectarse dichas concentraciones en el romboedro central y generar las facies hidrogeoquímicas asociadas a un grupo de muestras, diferenciando de esta manera familias con características totalmente distintas.

Esta herramienta hidrogeoquímica es ampliamente usada debido a su utilidad para caracterizar de manera adecuada las muestras de agua captadas; en ese sentido la figura 14 muestra el diagrama de Piper para el conjunto de muestras de aguas de formación estudiadas. En color verde están CIS-147 y río Morichal Largo, presentan características de agua de tipo bicarbonatada sódica, debido a que los iones Na^+ y HCO_3^- predominan en un 50% en comparación con las otras especies iónicas, dicha facies se asociada a aguas de tipo meteóricas o dulces.

El otro conjunto de muestras está representada con el color rojo y azul y están en el campo de las aguas de tipo clorurara sódica, dicha facies está asociada a aguas de tipo connata. Piper (1944) señala que en dicha zona se ubican el agua de mar y algunas salmueras, indicando de esta manera que la huella de las características paleoambientales de sedimentación aún se conserva en dichas muestras. Sulin (1946) y Collins (1975) señalan que las aguas tipo clorurada sódica se asocian a la acumulación de hidrocarburos y por ende presentan baja concentraciones de SO_4^{2-} debido a varios procesos, resaltando la acción bacteriana, precipitación de yeso y las características anóxicas de los yacimientos como consecuencia de la profundidad de generación y acumulación; es por esto que en el campo PDVSA-Sinovensa han sido detectadas bajas concentraciones de SO_4^{2-} , asociados a la reducción de SO_4^{2-} debido a los efectos de biodegradación por bacterias que sintetizan este

anión (Van Voast 2003); este último proceso se afianza al encontrar en la literatura evidencias de que los crudos en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” están altamente biodegradados.

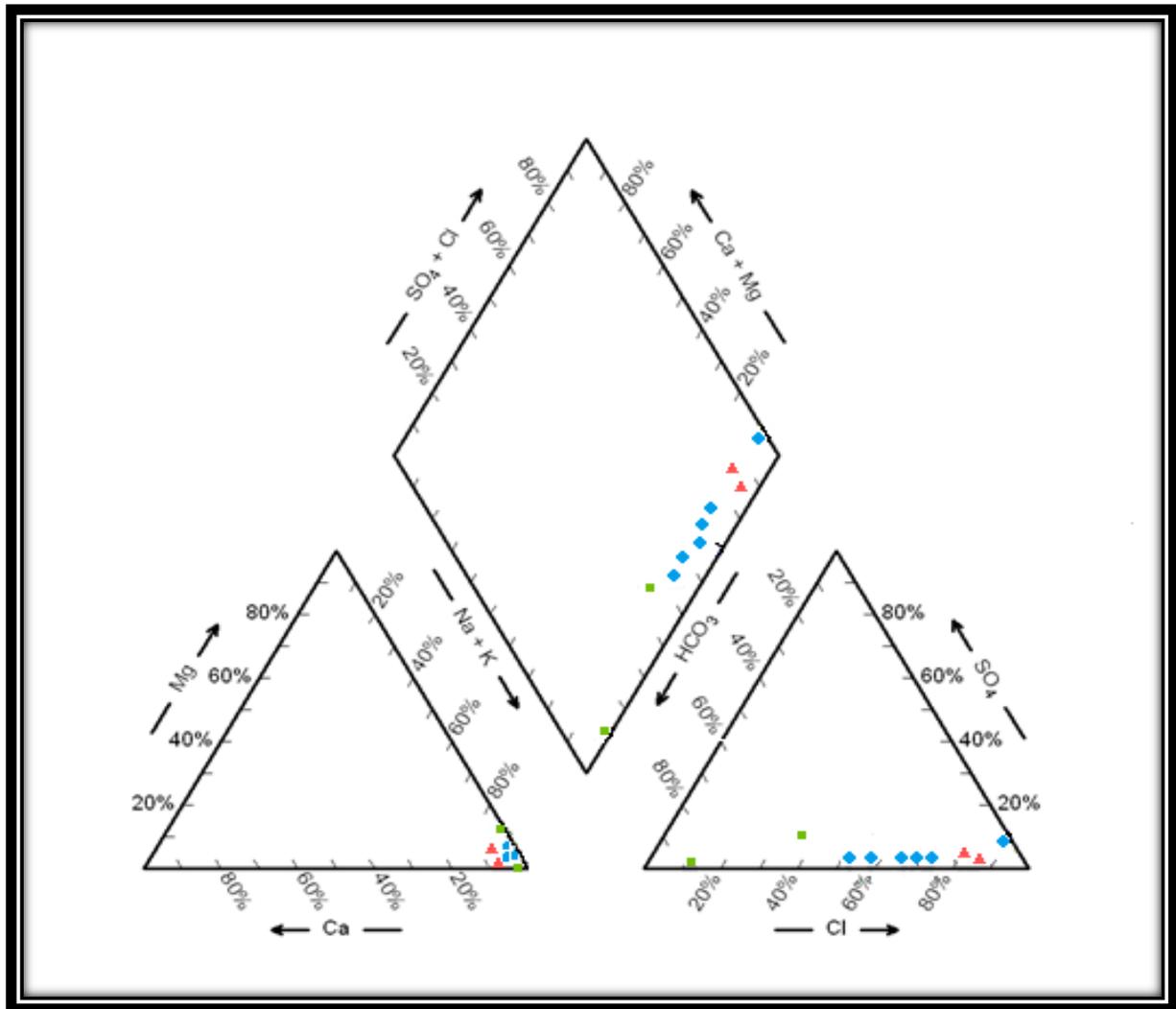


Figura 14. Diagrama de Piper de las muestras del campo PDVSA-Sinovensa.

En el mismo orden de ideas (figura 14) las muestras asociadas a la facies clorurada sódica conforman el grupo más numeroso de las aguas de formación; nótese además, la existencia de un patrón de disminución de la concentración de las especies Na^+ y Cl^- , asociado a un proceso de dilución de las muestras ubicadas al sur, de esta manera observando los mapas de isoconcentración mostrados en las figura 15 y 16 se afianza el proceso de dilución.

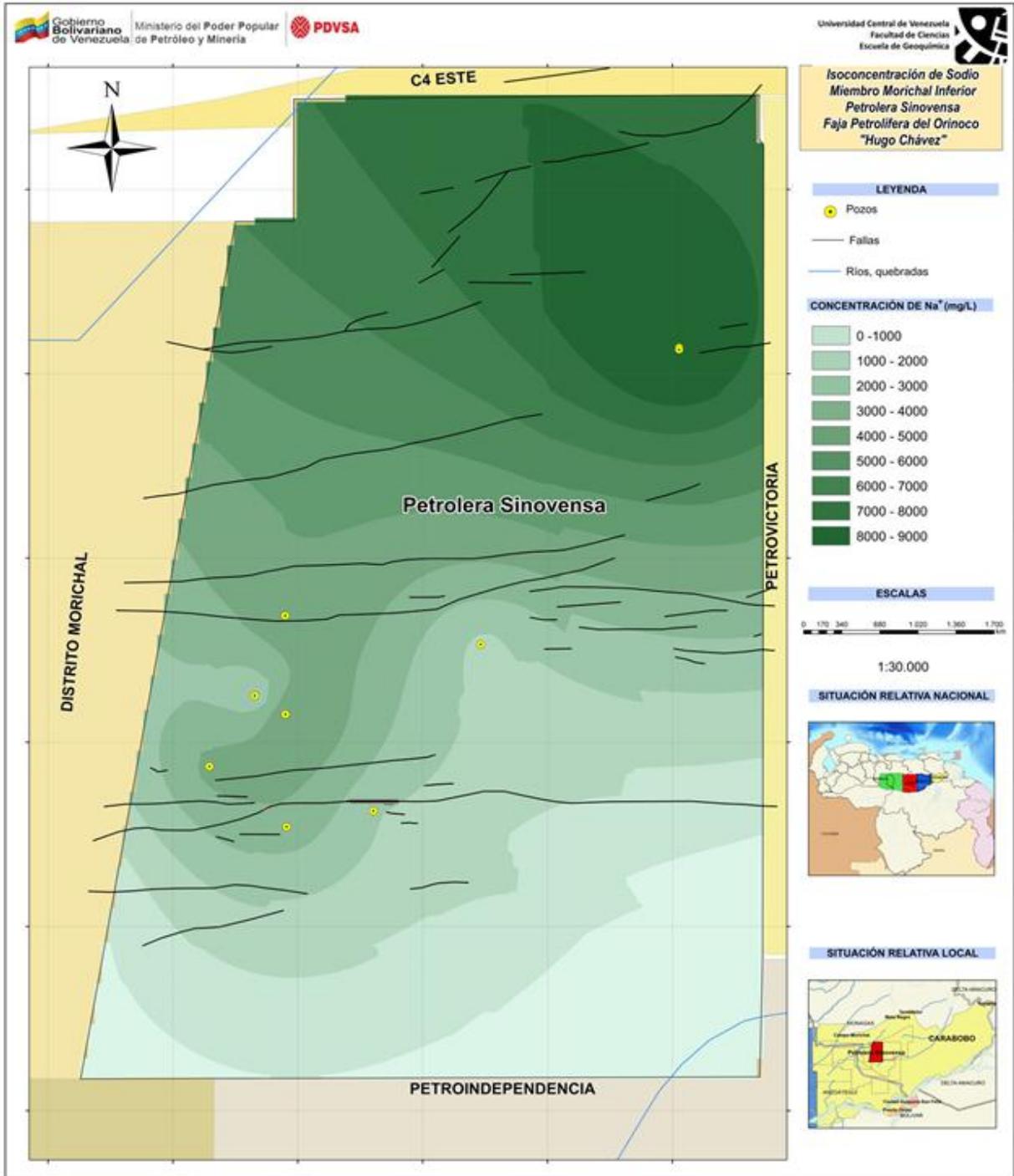


Figura 15. Mapa de isoconcentración de Na⁺ en el campo PDVSA-Sinovenza.

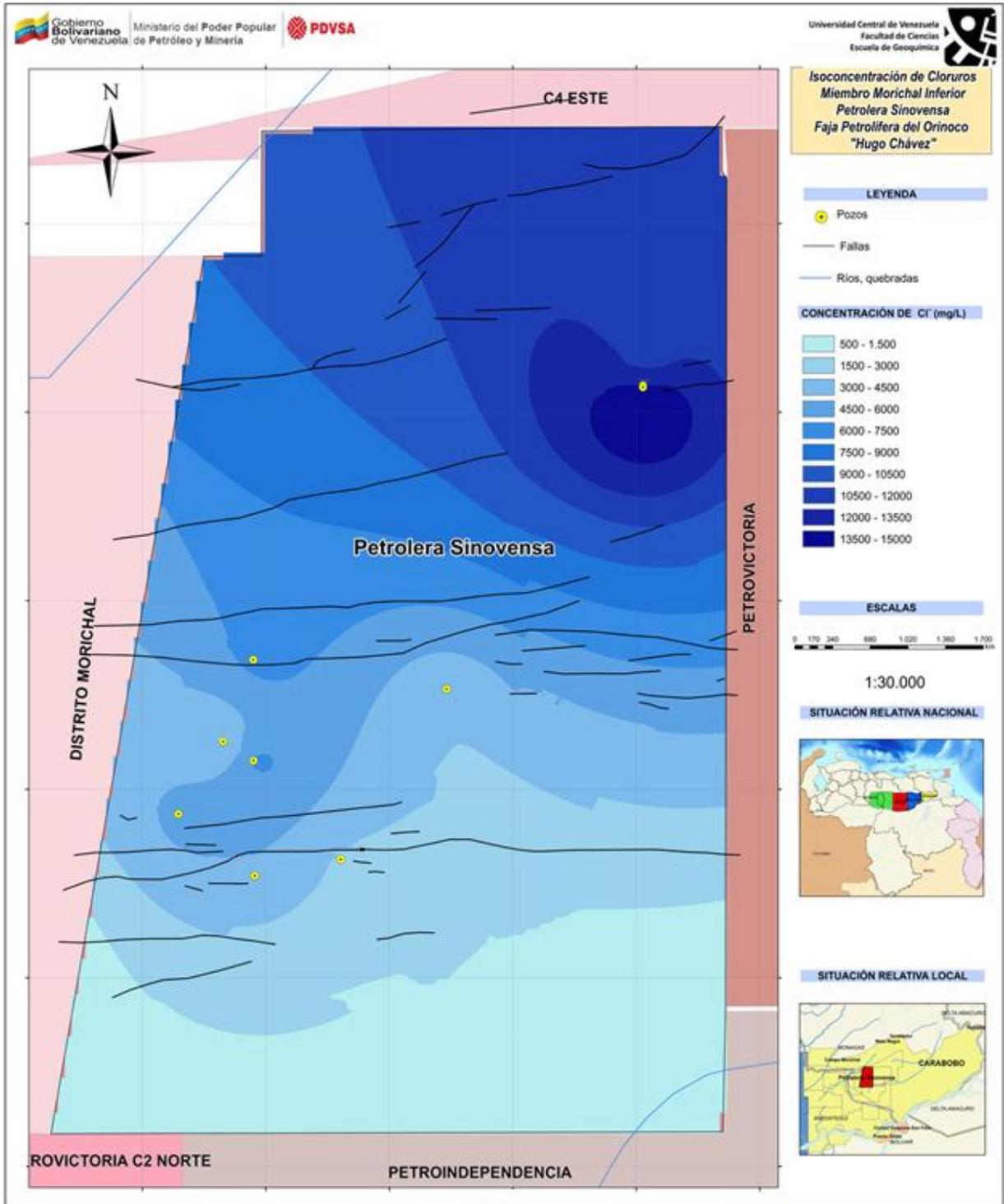


Figura 16. Mapa de isoconcentración de Cl⁻ en el campo PDVSA-Sinovensa.

Nótese también en la figura 17 un mapa de isoconcentración del HCO_3^- , puede observarse en la zona sur del campo las mayores concentraciones de dicho anión, debido a que se está generando un proceso de mezcla con agua de características meteóricas, lo que trae como consecuencia una disminución de las especies Na^+ y Cl^- , que a su vez enriquece a estas muestras con el anión HCO_3^- .

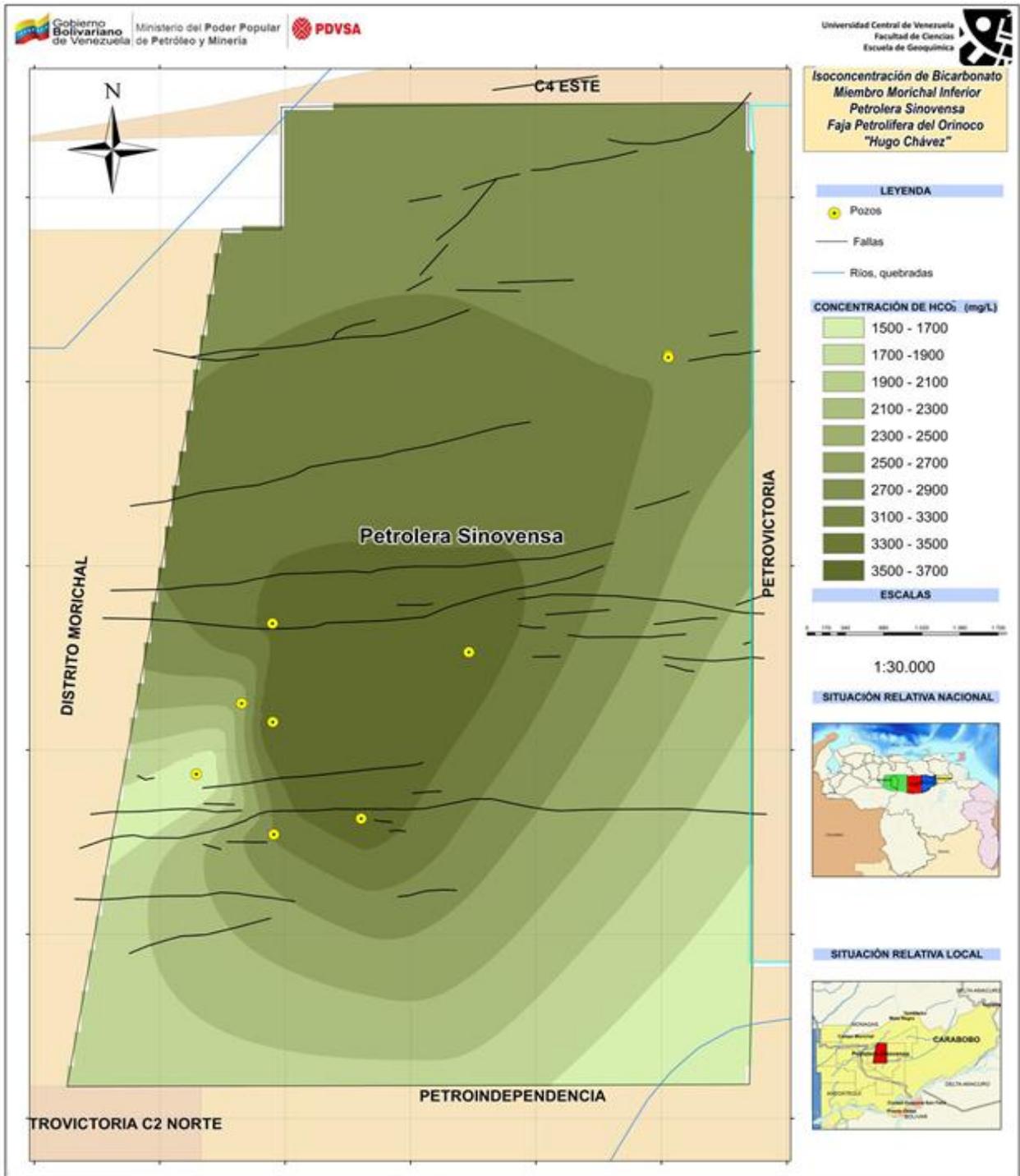


Figura 17. Mapa de isoconcentración de HCO₃⁻ en el campo PDVSA-Sinovensa.

En general se puede señalar que en el campo PDVSA-Sinovensa las aguas de formación son de tipo clorurada sódica, encontrándose al norte las muestras más concentradas en Na^+ y Cl^- , se observa un patrón de disminución de Na^+ y Cl^- en el resto de las muestras de manera gradual hacia el sur, coexistiendo de esta manera en el diagrama de Piper dos facies clorurada sódica y bicarbonatada sódica.

Relaciones interiónicas y comportamiento de las especies

Los estudios hidrogeoquímicos asociados a las aguas subterráneas hacen énfasis en las relaciones interiónicas, ya que esta herramienta permite obtener evidencias sobre los procesos de interacción agua-roca, así como información acerca de los factores que controlan la composición de las aguas, como precipitación, disolución o intercambio iónico. Todo esto asociado a las clasificaciones de Stiff y Piper puede ayudar a una caracterización adecuada y a una comprensión de los procesos y factores que pudieran controlar el origen y la composición de las aguas de formación Montero (1996).

El comportamiento, la ocurrencia y la concentración de ciertas especies iónicas son factores que están directamente asociados al paleoambiente de sedimentación, tiempo de residencia de las aguas en el sustrato rocoso, tipo de litología, a la incorporación de aguas más recientes en el yacimiento, evolución geodinámica de la cuenca y a la interacción agua-crudo, todos los puntos antes nombrados condicionan la disminución o enriquecimiento de algunas especies iónicas Collins (1975).

La figura 18 muestra la relación de sales disueltas totales (SDT) frente a los iones Cl^- y Na^+ ; es pertinente resaltar que las correlaciones que expresan las sales disueltas totales (SDT) contra cualquier ión determinado, tienen la finalidad de identificar si dicho ion es el que más aporta a la concentración de SDT y al balance iónico. Nótese que en la figura 18 se observa una buena correlación lineal para ambas relaciones, indicando de esta manera que las especies iónicas Cl^- y Na^+ son las que más aportan a la concentración de SDT, ya que a medida que aumenta la concentración de cualquiera de estos iones la concentración de SDT también aumenta.

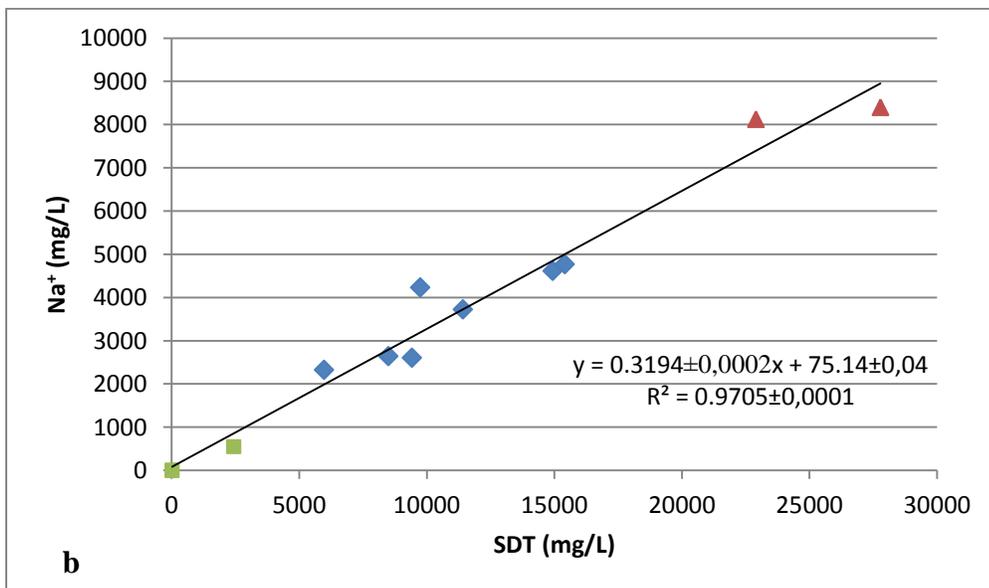
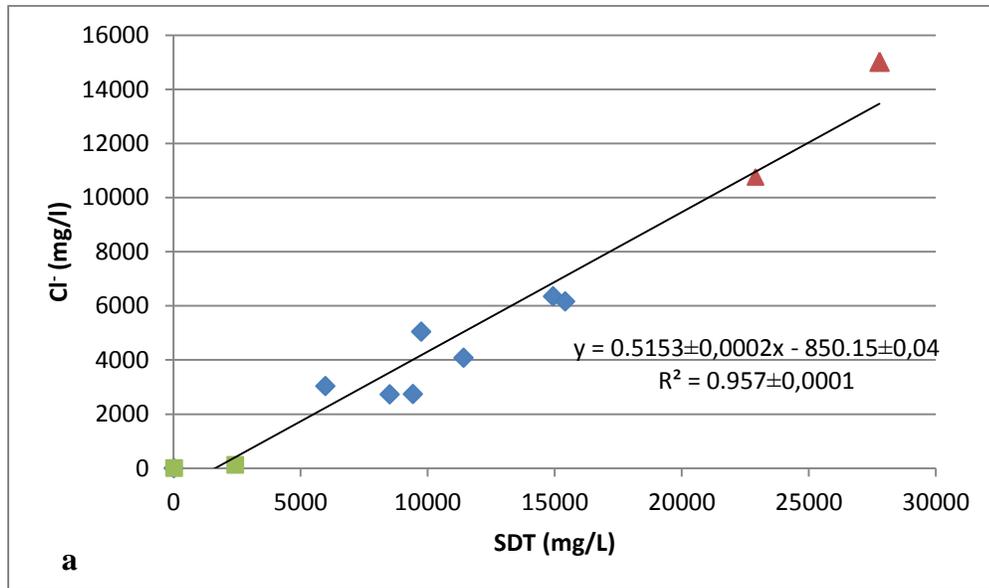


Figura 18. (a) Relación entre Cl⁻ y SDT. (b) Relación entre Na⁺ y SDT.

El aumento gradual de Na^+ y Cl^- en función de las sales disueltas totales (SDT), está directamente asociado al ambiente de depositación de la roca yacimiento que según la literatura es de tipo deltaico con algunas zonas de estuarios, demostrando de esta manera que tuvo influencia marina. Custodio y Llamas (1976) señala que aguas que hayan tenido interacción con sedimentos depositados en este tipo de ambientes tendrán características salinas, de igual manera este aumento se pueda deber a los procesos de migración (crudo-agua) de la roca madre (Formación Querecual) a la roca yacimiento (Formación Oficina).

Sulin indica que los cuerpos de agua pueden ser clasificados atendiendo a la relación molar Na^+/Cl^- , de esta manera se obtiene un valor que al resultar ser <1 el agua puede ser definida como connata y si el resultado de dicha relación es >1 el cuerpo de agua posee características meteóricas.

Tabla 6. Valores de la relación Na^+/Cl^- de las aguas de formación.

Muestra	Na^+ (meq/L)	Cl^- (meq/L)	Na^+/Cl^-
CJS-164	365,30	423,62	0,86
CJS-40	161,78	115,23	1,40
CIS-48	200,39	179,27	1,12
CIS188	353,30	303,67	1,16
CIS-72	0,18	0,11	1,72
CIS-38	0,14	0,11	1,28
CIS-80	114,74	76,93	1,49
CIS-71	101,04	85,61	1,18
CIS-62	113,17	77,24	1,47
CIS-147	207,35	173,77	1,19
Pozo Macolla 4	183,78	142,26	1,29
Rio Morichal	23,87	3,47	6,88

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos de la relación molar de Na^+/Cl^- de las muestras de agua de formación, río Morichal y el pozo Macolla 4, todas las muestras de agua de formación se asocian al nivel estratigráfico de la Formación Oficina, específicamente la parte inferior; la del pozo Macolla 4 se ubica en el nivel de la Formación Las Piedras y la muestra CIS-147 a nivel estratigráfico de la Formación Freites. La mayoría de las muestras presentan valores en la relación molar >1 , lo que indica que todas pueden ser clasificadas según Sulin (1946) como aguas de origen meteórico; sin embargo atendiendo a las características químicas de las mismas que le

confieren una facies de tipo clorurada sódica, se puede hablar con más certeza de que son aguas con características connatas, mezcladas con aguas de tipo meteórico, por su parte CJS-164 es la única muestra cuyo valor de la relación molar es <1 indicando que su origen es connato y no presenta un proceso de mezcla tan acentuado, de esta manera se ubica justo en la línea de dilución del agua de mar (SDWL por sus siglas en inglés) mostrada en la figura 18.

Collins (1975) indica que cuando las aguas subterráneas tienen un origen marino, la relación Na^+ contra Cl^- se caracteriza por ser lineal, tomando esto en cuenta al observar la tendencia de las muestras de agua de formación se observa una buena correlación lineal arrojando un $R^2 = 0.9442 \pm 0,0002$ indicando que son de origen marino; en ese sentido en la figura 19 se correlacionan Na^+ frente a Cl^- .

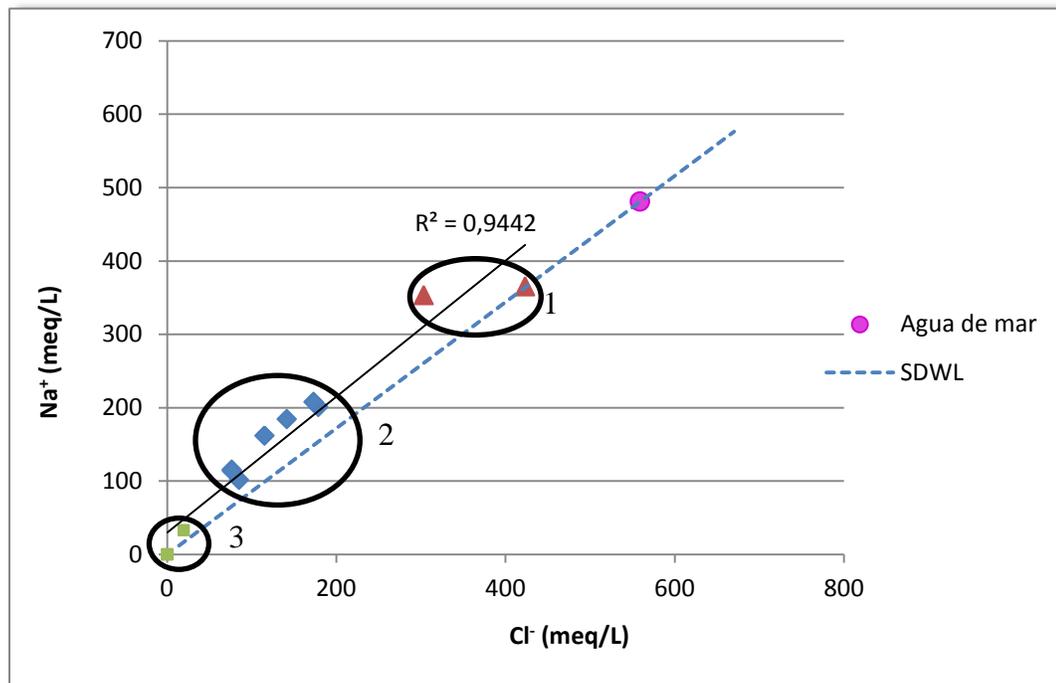


Figura 19. Relación Na^+/Cl^- .

En resumen, la relación Na^+ contra Cl^- (figura 19) muestra la presencia de tres grupos principales de aguas: 1) dos muestras ubicadas al norte del campo caracterizadas por tener la mayor concentración de SDT, con características de aguas connatas de origen marino y poca dilución; 2) el segundo grupo se asocian las muestras ubicadas al sur del campo, presentan características de aguas connatas según su facies, resaltándose un mayor factor de dilución asociado a procesos de mezcla, hecho que se comprueba con la disminución de Na^+ y Cl^- en esta zona; 3) el último grupo se asocia a las muestras CIS-147, río Morichal Largo y pozo Macolla 4, se caracterizan por tener la menor concentración de SDT y según Piper son agua de tipo meteórica.

En el mismo orden de ideas, se observa que las muestras se ubican por encima de la línea de dilución, indicando que hay un enriquecimiento relativo de Na^+ en comparación con el agua de mar, dicha tendencia afianza el proceso de mezcla ya que el anión conservativo Cl^- se ve empobrecido por el ingreso de aguas de carácter bicarbonatada sódica, descartando el proceso de hidrólisis de silicatos debido a que la roca yacimiento es una arenisca cuarzosa.

Otra especie aniónica de importancia en estudios de hidrogeoquímica de aguas de formación es el Br^- , indicándose en la literatura que las principales fuentes de este anión son las sales de Na^+ y K^+ . Esta especie esta presente en las aguas de formación por procesos de disolución de dichas sales o bien asociado al agua de mar. Debido al mayor tamaño del anión Br^- , el Cl^- formara preferiblemente la sal NaCl , promoviendo el enriquecimiento de Br^- en el agua frente a un proceso de evaporación intenso del agua de mar (Kharaka y Hanor 2003).

Por ello, en este estudio se planteó construir la relación Br^-/Cl^- con un valor para el agua de mar de 0,0015. Si la relación es mayor al valor antes planteado indica que el agua sufrió un proceso evaporativo intenso; en caso contrario, si la relación es menor a la del agua de mar indica un proceso de disolución de halita.

En la tabla 7 se presentan los valores de la relación Br^-/Cl^- para las muestras de aguas de formación, exceptuando la muestra CIS-38 a cual no se le pudo determinar Br^- .

Tabla 7. Valores de la relación Br⁻/Cl⁻ para las muestras de aguas de formación.

Muestra	Br ⁻ /Cl ⁻
CJS-164	0,0019
CIS-188	0,0026
CJS-40	0,0018
CIS-48	0,0018
CIS-72	0,0017
CIS-80	0,0016
CIS-71	0,0016
CIS-62	0,0017
CIS-147	0,0015

Nótese que todos los valores son mayores al correspondiente al agua de mar, exceptuando la muestra CIS-147, indicando que dichas aguas pasaron por un proceso evaporativo intenso, quedando de esta manera un agua residual enriquecida en Br⁻. La literatura señala que el ambiente de depositación de la Formación Oficina fueron deltas con zonas de estuario, de esta manera puede hablarse de procesos de restricción de dichos canales de depositación, generando así la evaporación del agua y el enriquecimiento de Br⁻, de igual manera si la proveniencia del agua es del Cretácico, pudo haberse generado un proceso de restricción durante la acumulación de la materia orgánica y los sedimentos que conforman la roca madre (Formación Querecual), repitiéndose el proceso de evaporación y enriquecimiento de Br⁻, que posteriormente durante la migración primaria y secundaria de fluidos (crudo-agua), se acumularon en la Formación Oficina.

Por su parte en la figura 20 puede observarse de manera gráfica la relación Br⁻/Cl⁻, notándose una buena correlación lineal dada por un $R^2 = 0,9472 \pm 0,0002$, esto indica que ambas especies se encuentran relacionadas en su origen, reafirmando con ello el carácter marino del mismo. Por esta razón, puede señalarse que el origen de estas dos especies proviene del agua de mar.

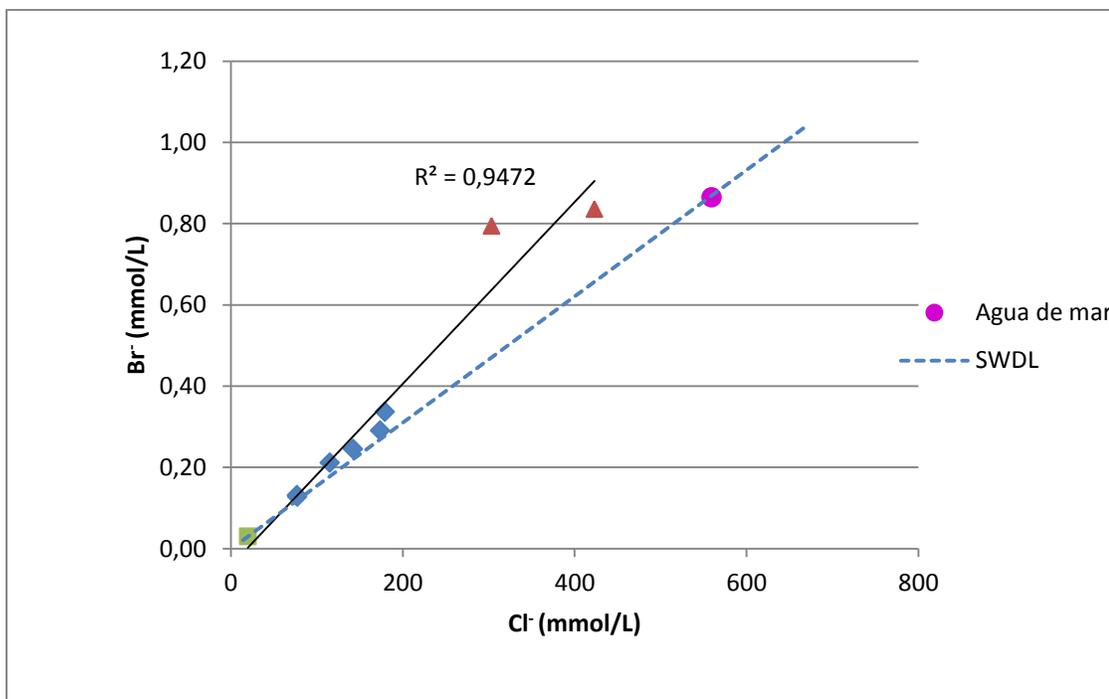
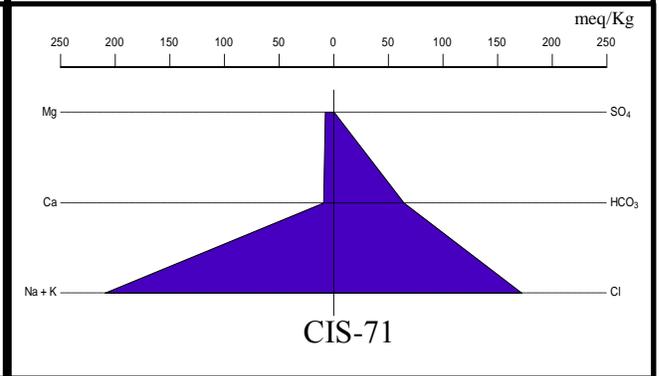
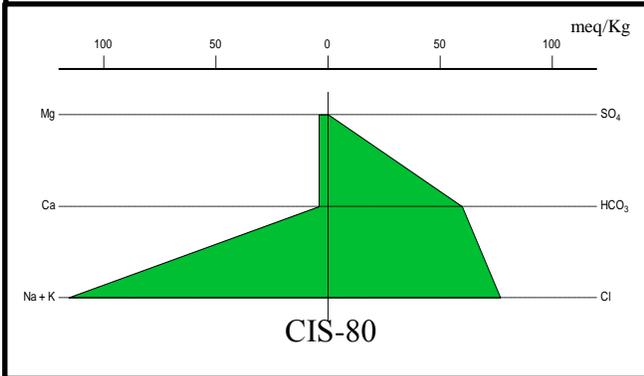
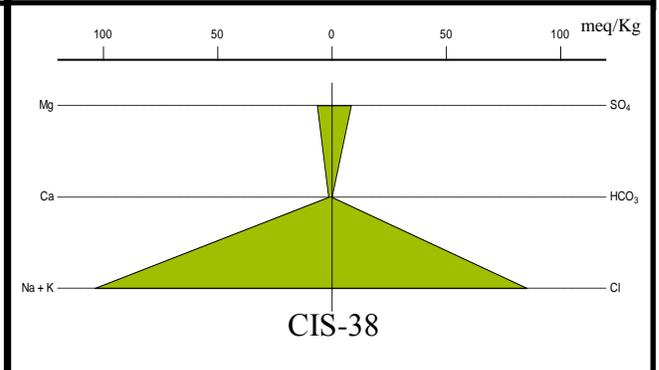
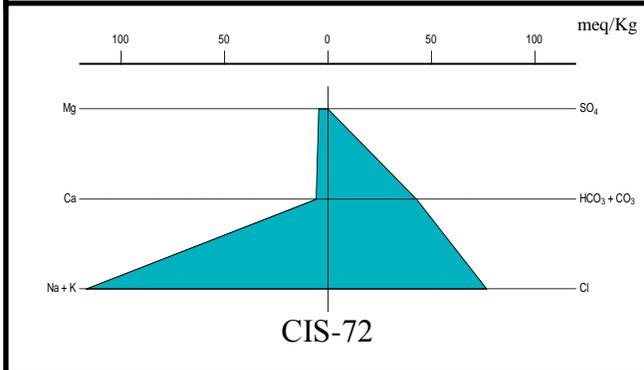
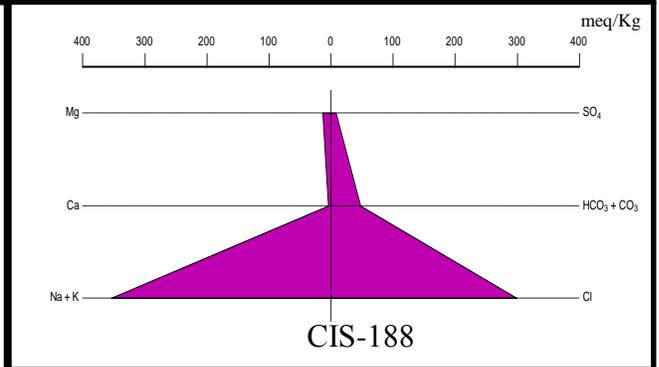
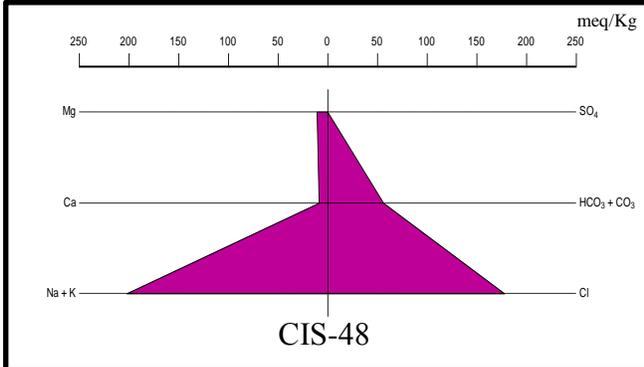
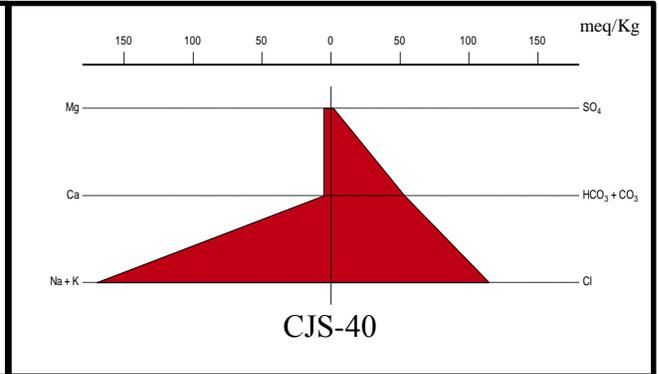
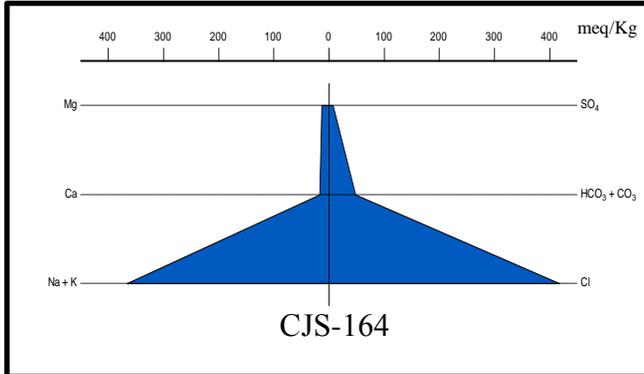


Figura 20. Relación Br⁻/Cl⁻.

Caracterización de las aguas de formación según Stiff (1951)

El sistema de clasificación de Stiff permite de manera gráfica demarcar tendencias y variaciones en las características de los cuerpos de agua, así como también identificar el posible origen meteórico o connato. Esto permite reafirmar las interpretaciones que fueron realizadas en la clasificación de Piper, así como con lo discutido con las relaciones interiónicas.

En la figura 21 se presentan las figuras de Stiff obtenidas para las aguas estudiadas, demostrando que la mayoría presenta un patrón característico de aguas tipo clorurada sódica, de esta manera dichas aguas pueden ser consideradas connatas afianzando los puntos antes discutidos; es de destacar, que las muestras cuyas características connatas son más acentuadas son CJS-164 y CIS-188, corroborando así lo discutido en las relaciones interiónicas.



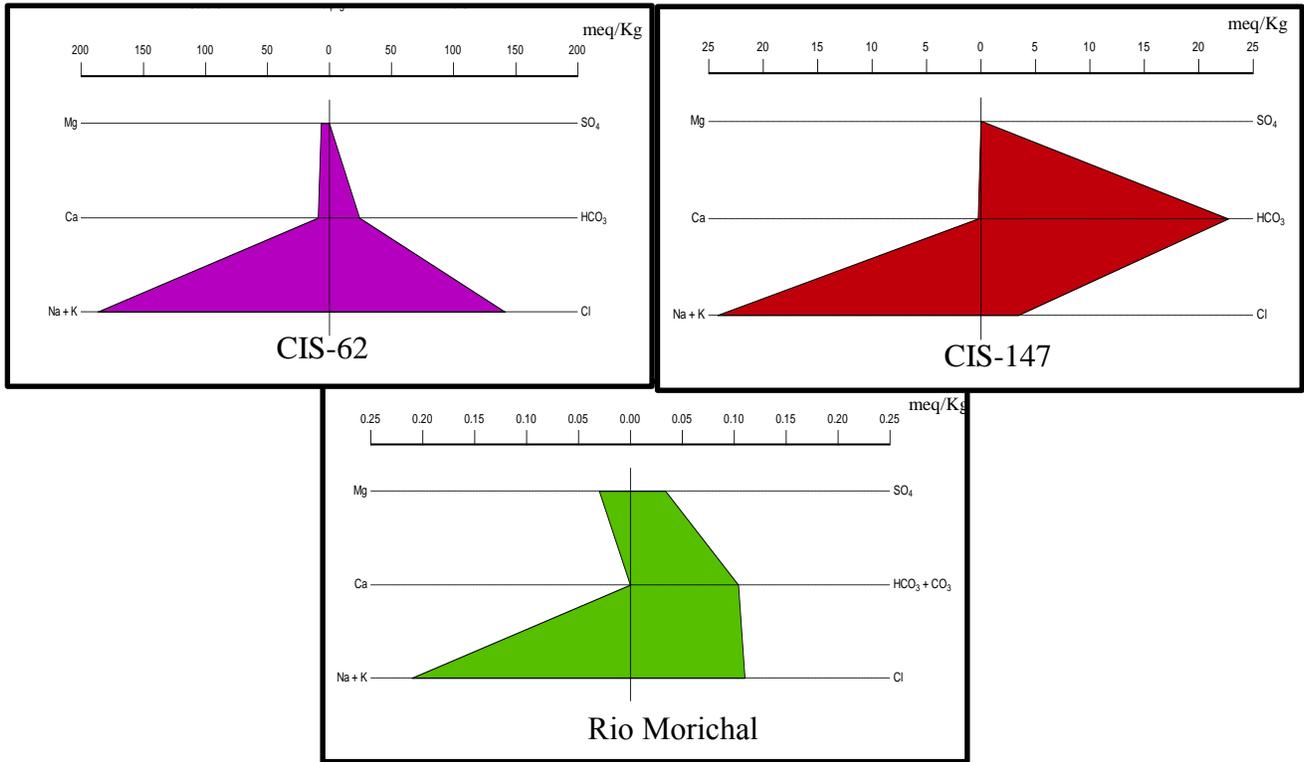


Figura 21. Figuras de Stiff para el conjunto de muestras estudiadas.

En la figura 22 si observa la distribución espacial de los patrones de las figuras de Stiff para las muestras de aguas de formación.

Campo PDVSA-Sinovenza

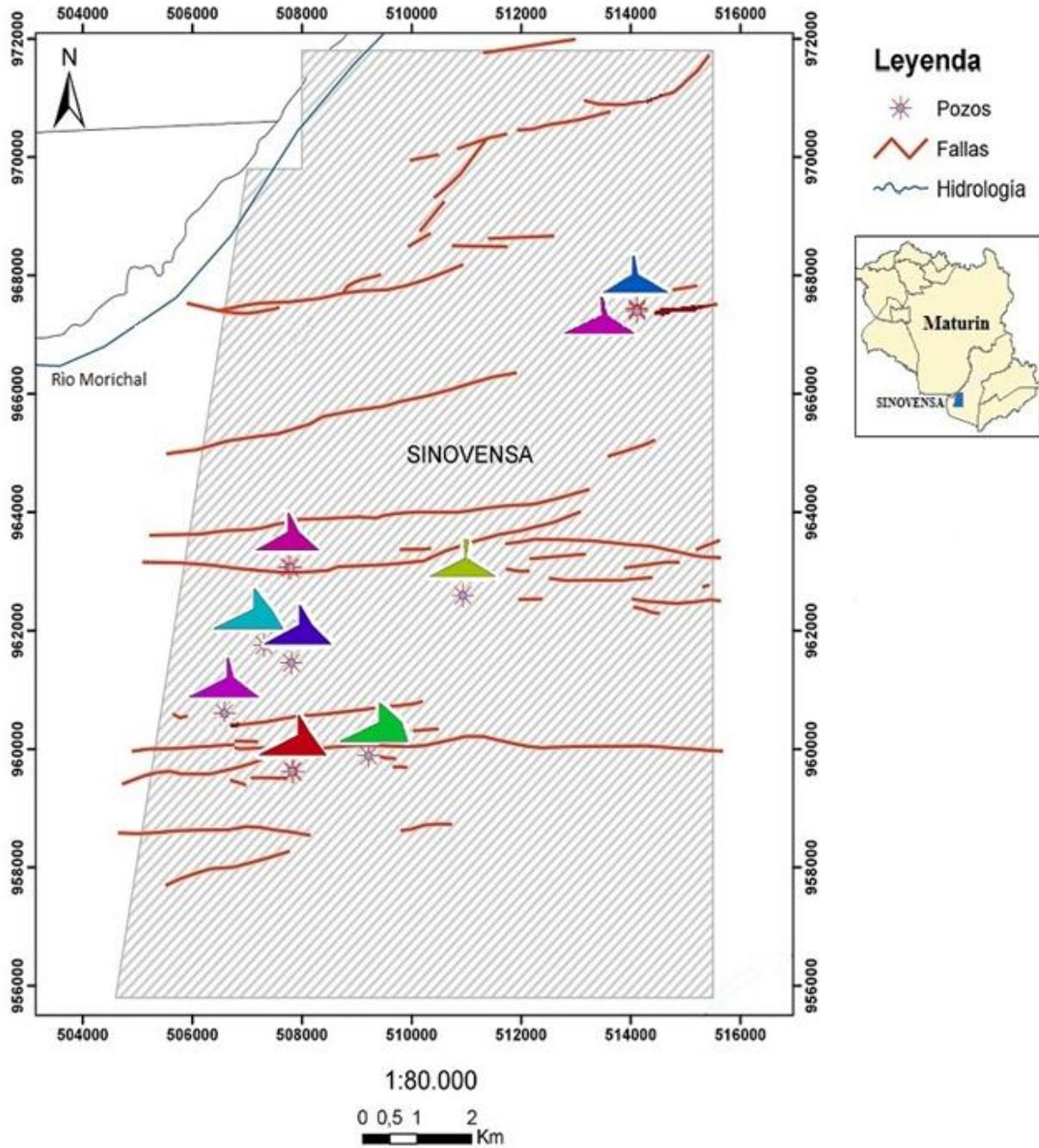


Figura 22. Distribución espacial de los patrones de las figuras de Stiff para las aguas de formación.

Se observa que el patrón de las figuras de Stiff varía según la ubicación espacial del pozo, ya que más al norte del campo estas características connatas se afianzan, sugiriendo un aislamiento en la zona norte por fallas sellantes que delimitan los pozos de dicha zona con los del sur e impiden el ingreso de aguas meteóricas, esto se observa en los patrones de las figuras de Stiff de las muestras CJS-164 y CIS-188, que sugieren que estas aguas han presentado poca dilución.

Por otro lado, las figuras de Stiff para los pozos ubicados al sur presentan una disminución de las concentraciones de Na^+ , Cl^- y sales disueltas totales (SDT), debido a un factor de dilución antes descrito en las relaciones interiónicas, esta disminución puede a distintos procesos, destacándose; 1) la mayor permeabilidad del sello en esta zona, lo que permite la infiltración de aguas con características meteóricas al yacimiento, 2) patrones estructurales de la zona sur, notándose que se observa mayor densidad de fallas que pudieran comunicar al yacimiento con aguas meteóricas.

Las muestras del río Morichal Largo, pozo Macolla 4 y CIS-147 presentan un patrón característico de aguas de origen meteórico, debido a la baja concentración de Cl^- y a una elevada concentración de Na^+ y HCO_3^- , por esta razón sus figuras de Stiff presentan una diferencia notable en comparación con las de aguas de formación. Es importante resaltar que la muestra del pozo Macolla 4 se tomó a nivel estratigráfico del acuífero de la Mesa de Guanipa, indicando que se trata de agua moderna, esto lo corrobora la cantidad de SDT; además, su baja concentración de HCO_3^- se debe principalmente a dos procesos, 1) baja interacción con el CO_2 atmosférico y 2) la interacción con los silicatos en la roca no es tan marcada, debido al bajo tiempo de residencia en el subsuelo,

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en las muestras del campo PDVSA-Sinovenca, asociado a la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, estableciendo las siguientes conclusiones:

Los aniones predominantes son el $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^-$ y los cationes $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

En el área de estudio fueron identificadas tres tipos de aguas; a saber: 1) aguas de tipo connata, asociadas CJS-164 y CIS-188, captadas a nivel estratigráfico de la Formación Oficina Inferior; 2) aguas asociadas a un proceso de mezcla, asociadas al otro grupo de aguas de formación captadas a nivel estratigráfico de la Formación Oficina Inferior; 3) aguas de tipo meteóricas asociadas al pozo Macolla 4 captada a nivel estratigráfico de la Formación Las Piedras, CIS-147 captada a nivel estratigráfico de la Formación Freites y río Morichal.

En las muestras de agua de formación predominan el Cl^- y Na^+ , siendo estos los que se encuentran en mayores concentraciones, la muestra CIS-147, pozo Macolla 4 y el río Morichal sus especies iónicas mayoritarias son el HCO_3^- y el Na^+ .

El diagrama de Piper indica la coexistencia dos facies principales, la primera de estas se asocia a las aguas de formación y es de tipo clorurada sódica, típica de las aguas asociadas a los yacimientos de hidrocarburos.

La otra facies predominante bicarbonatada sódica está asociada a las muestras la muestra CIS-147, pozo Macolla 4 y el río Morichal.

En el diagrama de Piper se nota un factor de dilución importante que se desplaza de manera cónsona con los pozos ubicados más al sur, dicho patrón de dilución casi coloca a varias de las muestras de aguas de formación en el límite entre la facies clorurada sódica y la facies bicarbonatada sódica

En el mismo orden de ideas, al realizar las relaciones interiónicas Na^+/Cl^- y Br^-/Cl^- , ambas se compararon con la línea de dilución del agua de mar, al observar el comportamiento de las muestras se afianza el proceso de dilución observado en el diagrama de Piper, dicha dilución se generó por la mezcla con aguas de características meteóricas.

La zona norte se encuentra restringida por fallas sellantes y muy probablemente las características de dichas aguas se han mantenido constantes a lo largo del tiempo y por esta razón son las que tienen más acentuadas las características connatas.

Al observar la distribución espacial de las figuras de Stiff, las concentraciones de las sales disueltas totales (SDT) y las tendencias de los mapas de isoconcentración, se nota como al sur del campo se encuentran las aguas más diluidas, si a esto se incorpora los patrones de fallas, sugiere una posible zona de recarga en el sur del campo PDVSA-Sinovensa.

La buena correlación lineal en las relaciones interiónicas Na^+/Cl^- y Br^-/Cl^- , sugieren un origen de marino para las aguas de formación.

RECOMENDACIONES

A continuación se plantearán una serie de recomendaciones orientadas principalmente a futuras investigaciones que se realicen en la zona del campo PDVSA-Sinovenza o bien en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, con la finalidad de fortalecer el conocimiento hidrogeoquímico de la zona y así entender mejor el comportamiento de dichas aguas en el yacimiento.

Debido a que la presente investigación abarcó una zona específica del campo PDVSA-Sinovenza, es necesario realizar un muestreo mucho más efectivo en la zona central del campo y al norte del mismo, con esto podría darse un mejor indicio de las zonas de recarga y afianzar lo antes expuesto en la discusión de resultados y las conclusiones. De igual manera y siguiendo la teoría de las zonas de recarga al sur, es necesario realizar un muestreo fuera del campo de PDVSA-Sinovenza, específicamente mas al sur y norte del campo, última recomendación se plantea para denotar si se sigue el mismo patrón de dilución en las aguas de formación, por esta razón debería realizarse al mismo nivel estratigráfico de la Formación Oficina.

Para generar un modelo hidrodinámico e hidrogeológico del campo PDVSA-Sinovenza, surge la necesidad de realizar un análisis isotópico tanto de los estables (D y ^{18}O) como de los radiactivos (tritio y ^{14}C), siguiendo el mismo patrón de muestreo, esto quiere decir que se deben muestrear los distintos niveles estratigráficos (Las Piedras, Freites y Oficina), las aguas superficiales y agua de precipitación de la zona, de igual manera se puede incluir un análisis del río Orinoco debido a la cercanía de este. Con todos estos datos y correlacionándolos con los parámetros usados en el presente trabajo de investigación, se podría estimar la edad de las aguas y así encontrar las posibles zonas de recarga y las rutas de migración que pudieran tener o en caso contrario plantear nuevas teorías asociadas a una proveniencia distinta de estas aguas.

Debido a los graduales aumentos en los cortes de agua que afectan la producción en las distintas áreas de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”, es necesario realizar un proyecto a nivel nacional para estudiar la hidrogeoquímica de la zona, con grupos multidisciplinario que realicen distintos muestreos en las áreas que conforman la FPO y así mismo generar un mapa hidrogeológico, además plantear la hidrodinámica de las distintas áreas. Con toda esta información discriminar posibles zonas productoras que pudieran en un futuro ser invadidas por agua y generar pérdidas para las empresas que allí explotan actualmente el recurso natural.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdou, M., Carnegie, A., Mc Carthy, G., O'Keefe, M., Raghuraman, B., Wei, W. and Xian, C. (2011). *Finding value in formation water. Oilfield review Schlumberger*, v. 23. 24-35.
- Alberdi, M. and Lafargue, E. (1993). *Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group (Upper Cretaceous), interior mountain belt, eastern Venezuela. Organic Geochemistry*, v. 20. 425–436.
- Angulo, B. (2012). *Manual de captación, conservación y preparación de muestras de hidrogeoquímica. M- 0608. PDVSA Intevep*. pp. 18.
- Araújo, R., Alves, G., Condesso, M., Chrispim, Z., Mendes, M. and Silva, G. (2014). *Water resource management: A comparative evaluation of Brazil, Rio de Janeiro, the European Union, and Portugal. Science of the Total Environment*, v. 511. 815-828.
- Bagheri, R., Nadri, A., Raeisi, E., Eggenkamp, H., Kazemi, G. and Montaseri, A. (2014). *Hydrochemical and isotopic ($\delta^{18}O$, δ^2H , $^{87}Sr/^{86}Sr$, $\delta^{37}Cl$ and $\delta^{81}Br$) evidence for the origin of saline formation water in a gas reservoir. Chemical Geology*, v. 384. 62-75.
- Bartok, P. (1993). *Prebreakup geology of the Gulf of Mexico–Caribbean: its relation to Triassic and Jurassic rift systems of the region. Tectonics*, v. 12. 441–459.
- Birkle, P., García, B. and Milland, C. (2009). (a) *Origin and evolution of formation water at the Jujo–Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 1: Chemical evolution and water–rock interaction. Applied Geochemistry*, v. 24. 543-554.
- Birkle, P., García, B., Milland, C. and Eglington, B. (2009). (b) *Origin and evolution of formation water at the Jujo–Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 2: Isotopic and field-production evidence for fluid connectivity. Applied Geochemistry*, v. 24. 555-573.
- Birkle, P., Jenden, P. and Al-Dubaisi, J. (2013). *Origin of formation water from the Unayzah and Khuff petroleum reservoirs, Saudi Arabia. Procedia Earth and Planetary Science*, v. 7. 77-80.

- Casalins, A. (2013). *Caracterización geoquímica, Área Sinovensa, Bloque Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez"*. **PDVSA Oriente**. pp. 49.
- Chen, L., Ma, T., Du, Y., Yang, J., Liu, L., Shan, H., Liu, C. and Cai, H. (2014). *Origin and evolution of formation water in North China Plain based on hydrochemistry and stable isotopes (^2H , ^{18}O , ^{37}Cl and ^{81}Br)*. **Journal of Geochemical Exploration**, v. **145**. 250-259.
- Clark, S., Sarlin, P., Sharma, A. and Sisson, S.A. (2014). *Increasing dependence on foreign water resources? An assessment of trends in global virtual water flows using a self-organizing time map*. **Ecological Informatic**, v. **26 parte 2**. 192-202.
- Collins, A. (1975). *Geochemistry of oilfield waters*. **Elsevier Scientific**. Amsterdam, Holanda. 496 p.
- Custodio, E y Llamas, R. (1976). *Hidrología Subterránea*. Barcelona, España. Segunda Edición. **Editorial Reverté**. 600pp.
- De Sousa, F. (2006). *Caracterización geoquímica de las aguas subterráneas de la Cuenca del Río Carapo, Estado Bolívar Venezuela*. **Trabajo Especial de Grado** Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- Di Croce, J. (1989). *Análisis sedimentológico de la Formación San Juan en la Cuenca Oriental de Venezuela (Estados Anzotegui y Monagas)*. **Tesis de Maestría** Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Eva, A., K. Burke, P., Mann, and G. Wadge. (1989). *Four-phase tectonostratigraphic development of the southern Caribbean*. **Marine and Petroleum Geology**, v. **6**. 9–21.
- Felder, B. (1980). *Evaluación de Formaciones de Venezuela*. **Schlumberger**. Primera Edición. Texas-Estados Unidos. 287pp.
- Gallango, O., Escandon, M., Alberdi M., Parnaud F. and Pascual, J. (1992). *Hydrodynamism, crude oil distribution, and geochemistry of the stratigraphic column in a transect of the eastern Venezuela basin (abs.)*. **GSA, Abstracts with Programs**, p. A214.

- González de Juana, C; Iturralde, J. y Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas*. **Ediciones Foninves**, tomos I y II, pp. 1031.
- Gupta, J., Hildering, A. and Misiedjan, D. (2014). *Indigenous people's right to water under international law: a legal pluralism perspective*. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. **11**. 26-33.
- Hem, J. (1970). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural wáter*. Segunda edición. Washintong D.C. USA. 362 p.
- Hedberg, J. D., (1950). *Geology of the eastern Venezuela basin (Anzoategui-Monagas-Sucre-eastern Guarico portion)*. **GSA Bulletin**, v. **61**. 1173–1216.
- Hernández, E. (2005). *Hidrogeoquímica de las aguas formacionales de un transepto en dirección sureste en el Área Guafita - La Victoria, Subcuenca de Apure*. **Trabajo Especial de Grado** Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas-Venezuela.
- Kharaka, Y. and Harnor, J. (2003). *Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins*. **Treatise on Geochemistry**, v. **5**. 5-16.
- Kharaka, Y. and Hanor J. (2007). *Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins*. **Treatise on Geochemistry**, v. **5**. 1-48.
- McCain, W. (1990). *The properties of petroleum fluids*. **PennWell**. Segunda edición. Tulsa-USA. 548pp.
- Montero, R. (1996). *Caracterización hidrogeoquímica de aguas subterráneas asociadas a zonas de explotación de hidrocarburos*. **Trabajo de Ascenso**. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas-Venezuela.
- Palandri, J. and Reed, M. (2001). *Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation water*. **Geochimica et Cosmochimica Acta** **11**, v. **65**. 1741-1767.
- Piper, A. (1944). *A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses*. **American Geophysical Union**, v. **25**. 914-923.

- Pírela, M. (b) (2007). *Caracterización y origen de muestras de agua de formación de pozos estratigráficos del Área Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco. INT-11414. PDVSA Intevep.* pp. 16.
- Pírela, M. (a) (2007). *Caracterización y origen de muestras de agua de formación de pozos estratigráficos del bloque Ayacucho 7, Área Ayacucho, Faja Petrolífera del Orinoco. INT-11414. PDVSA Intevep.* pp. 18.
- Porras Y., Chavarro, W., Torres, A., Centeno, J., Angulo, B., Cabrera, F. y Vásquez, J. (2015). *Caracterización fisicoquímica de las aguas de formación del campo Cabrutica, bloque Junín, Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez". Primer simposio de geoquímica aplicada en la industria petrolera.* Caracas-Venezuela.
- Portela, J. y Tinedo, C. (2006). *Caracterización de las aguas de formación utilizando el registro de resonancia magnética nuclear, en el Área de Junín, Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajo Especial de Grado* Universidad de Oriente, Escuela de Ciencias de la Tierra, Departamento de Geotecnia y Geología. Ciudad Bolívar-Venezuela.
- Potíé, G. (1989). *La Serranía del Interior Oriental en el transecto Urica-Cumaná y Cuenca de Maturín (Venezuela). Tesis Ph.D.* de la Universidad de Bretaña Occidental. Brest.
- Rossi, T. (1985). *Contribución al estudio geológico de la frontera sureste de la placa del Caribe: la Serranía del Interior Oriental (Venezuela) en el transecto Cariaco-Maturín. Tesis Doctoral* de la Universidad de Bretaña Occidental. Brest.
- Roure, F., Carnevali J., Gou Y. and Subieta T. (1994). *Geometry and kinematics of the north Monagas thrust belt (Venezuela). Marine and Petroleum Geology, v. 11.* 347–362.
- Sanchez, F. (2012). *Conceptos fundamentales de hidrogeología.* Departamento de geología-Universidad de Salamanca. España. 10pp.
- Sanchez, F. (2012). *Evolución geoquímica de las aguas subterráneas.* Departamento de geología-Universidad de Salamanca. España. 9pp.

- Socas, M. (1990). *Estudio sedimentológico de la Formación Naricual, Estado Anzoátegui*. **Trabajo Especial de Grado** de la Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Stainforth, R. (1971). *La Formación Carapita de Venezuela oriental*. **IV Congreso Geológico Venezolano, Caracas, Boletín Geológico, I (V)**. 433–463.
- Stephan, J., Blanchet, R. and Mercire B. (1985). *Les festons nord et sud caraïbes (Hispaniola–Porto Rico; Panama et Colombie–Vénézuéla): des pseudo-subductions induites par le raccourcissement est-ouest du bâti continental péri-caraïbe*, in A. Mascle, ed., *Géodynamique des Caraïbes*: **Paris, Edition Technip**, p. 35–52.
- Stiff, H. (1951). *The interpretation of chemical water analysis by means of patterns*. **Journal Petroleum Technology, v. 3, No 10**. 15-16.
- Sulin, V. (1946). *Waters of petroleum formation in the system of natural waters*. Moskow, U.R.S. Yostoptekhizdat. 96p.
- Talukdar, S., Gallango O. and Ruggiero A. (1988) *Generation and migration of oil in the Maturin subbasin, eastern Venezuelan basin, Advances in organic geochemistry*. **Organic Geochemistry, v. 13**. 537–547.
- Vail, P., Mitchum R. M., Jr. and Thompson S. (1977) *Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 4: global cycles of relative changes of sea level*, in C. E. Payton, ed., *Seismic stratigraphy—application to hydrocarbon exploration*: **AAPG Memoir, v. 26**. 83–97.
- Van der Osten, E. (1957) *Lower Cretaceous Barranquin Formation of northwestern Venezuela*. **AAPG Bulletin, v. 41**. 679–708.
- Van Voast, W. (2003). *Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane*. **AAPG Bulletin, v. 87(4)**. 667-676.

- Vásquez, J., Cabrera, F., Angulo, B., Faraco, A., Matos, M., Hernández, V., Martínez, L., Toro, I., Toro, I., Valdez, R., Contreras, R. y Duno, L. (2014). *Modelo Estático Geoquímico Fase II del Estudio Integrado de los yacimientos pertenecientes a los Campos Franquera, Moporo y la Ceiba. IT-OC-2014-1953, PDVSA-Occidente, DSL*. pp. 211.
- Vásquez, Y. (1998). *Caracterización geoquímica aguas de formación del Domo Sur, Campo Motatán, Cuenca del Lago de Maracaibo. Trabajo Especial de Grado* Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- Vel'kov, A. (1960). *Hydrochemical indicators of gas and oil productivity. Petroleum Geology*, v. 4. 539 – 541
- Vera, O. (2003). *Caracterización hidrogeoquímica de las aguas de formación del transepto noroeste-sureste del Área Silvan-Silvestre, Cuenca de Barinas. Trabajo Especial de Grado* Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas-Venezuela.
- Varsányi, I. and Kovács, L. (2009). *Origin, chemical and isotopic evolution of formation water in geopressured zones in the Pannonian Basin, Hungary. Chemical Geology*, v. 264. 187-196.

APÉNDICES

En esta sección se mostraran cada una de las técnicas empleadas para la determinación de las especies y la medición de los parámetros fisicoquímicos:

- Conductividad: Fue medida usando una sonda multiparamétrica marca Thermo Scientific, modelo Orión 3 Star, ubicada en el Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT).

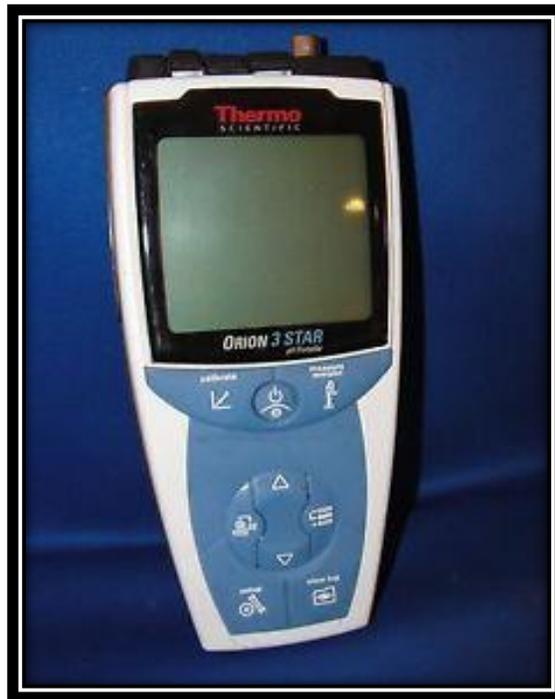


Figura 23. Sonda Thermo Scientific, modelo Orión 3 Star.

- pH: fue medido usando una sonda multiparamétrica marca Hach, modelo HQ 40D, ubicada en el laboratorio 4 de análisis hidrogeoquímico y caracterización molecular de PDVSA-Intevep.

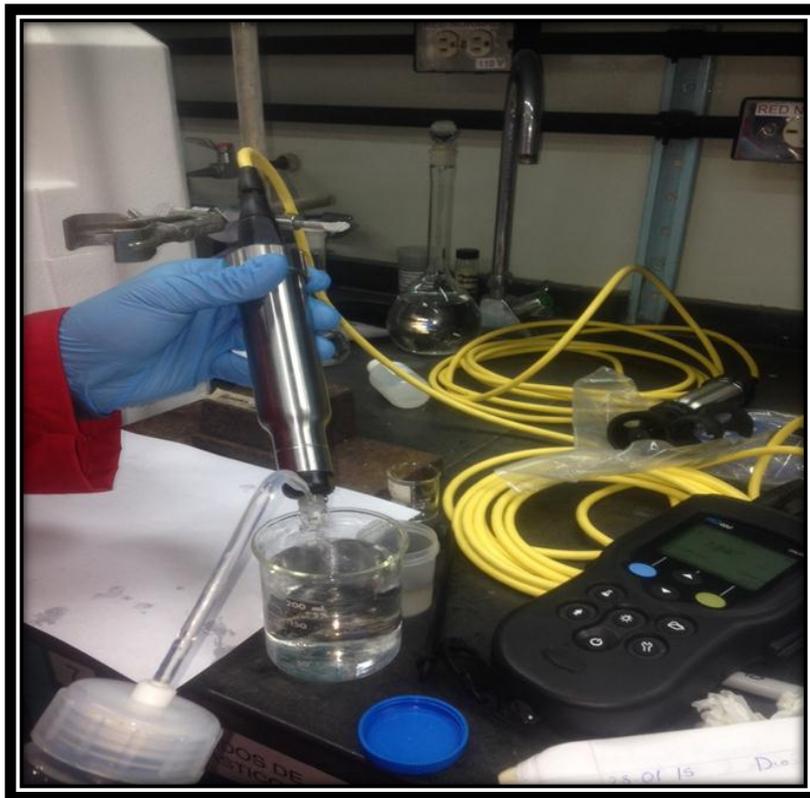


Figura 24. Sonda marca Hach, modelo HQ 40D.

- Alcalinidad: las concentraciones de las muestras captadas para dicha investigación fueron determinadas usando el kit Hach modelo AL-DT, ubicado en el laboratorio 4 de análisis hidrogeoquímico y caracterización molecular de PDVSA-Intevep.



Figura 25. Kit de determinación de alcalinidad marca Hach, modelo AL-DT.

- Cationes mayoritarios: fueron determinados por un espectrómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer Precisely AAnalyst 200, fueron analizados los elementos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 6.

Tabla 8. Condiciones del EAA para las especies Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Condiciones	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Gases	Aire acetileno	Aire acetileno	Nitroso acetileno	Aire acetileno
λ (nm)	589,0	776,5	422,7	285,2
Slit (nm)	0,2-0,4	0,7-1,4	0,7	0,7
Tipo de nebulizador	Flujo cruzado	Flujo cruzado	Flujo cruzado	Flujo cruzado

Las especies antes analizadas fueron obtenidas mediante las curvas de calibración adecuadas al intervalo lineal asociado a cada elemento. A continuación se presentan las curvas de calibración por elemento.

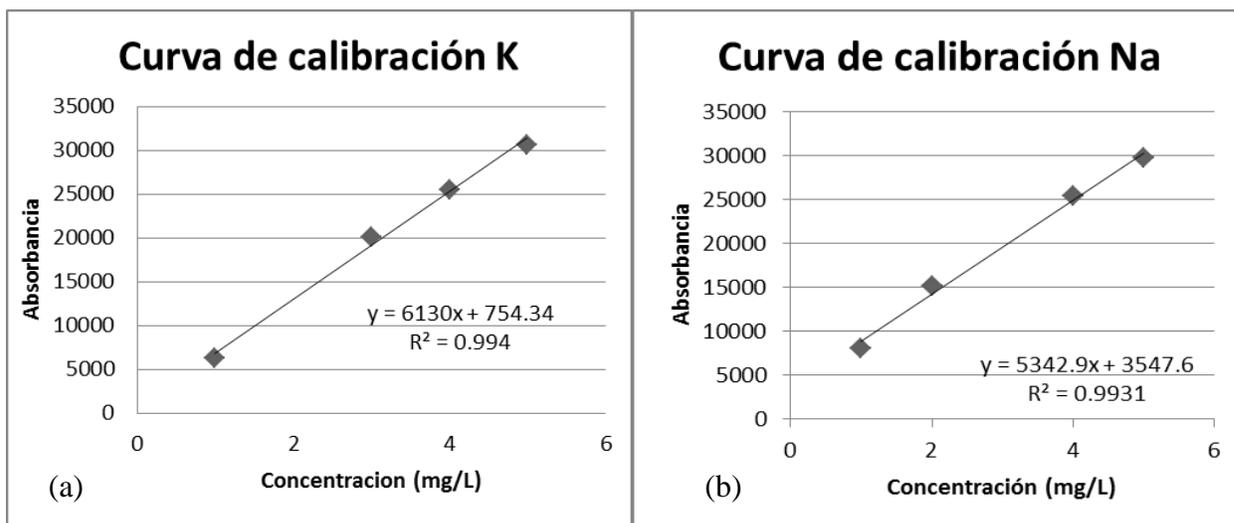


Figura 26. (a) curva de calibración del K^+ , (b) curva de calibración del Na^+ .

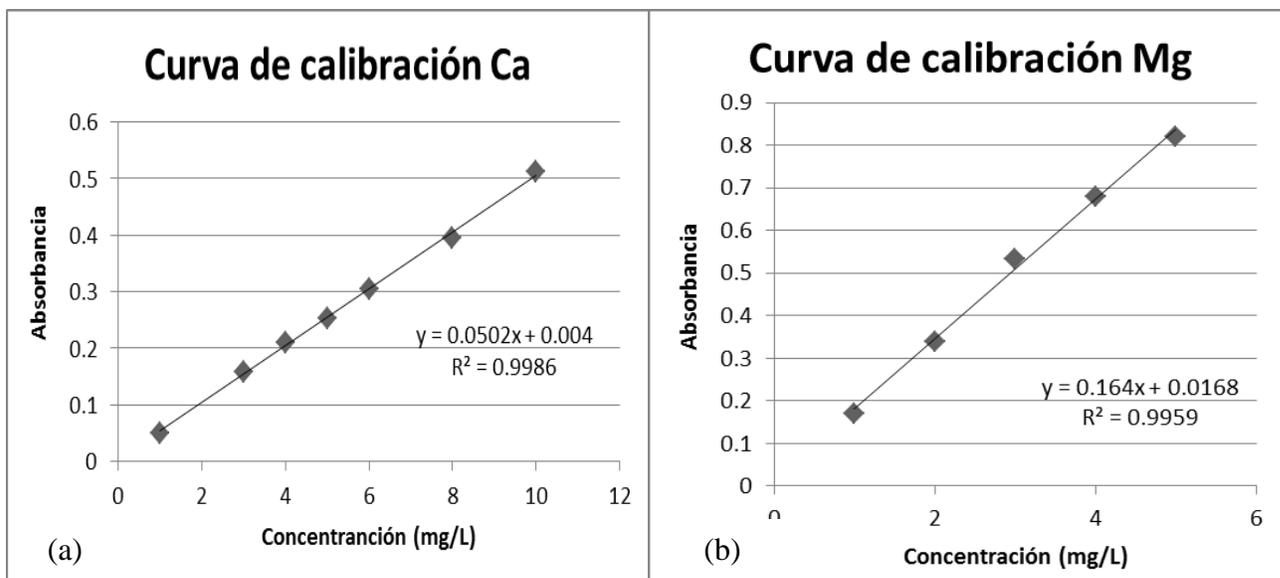


Figura 27. (a) curva de calibración del Ca^{2+} , (b) curva de calibración del Mg^{2+} .



Figura 28. EAA marca Perkin Elmer modelo Precisely AAAnalyst 200.

- Aniones mayoritarios: fueron determinados por un cromatógrafo iónico marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-2100, fueron analizados los elementos Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 7.

Tabla 9. Condiciones del IC para las especies Cl^- , Br^- y SO_4^{2-} .

Condiciones	Características
Flujo	1 mL/min
Temperatura	30 °C
Eluyente	23 mM KOH
Detector	Conductividad
Corriente	53 mA
Volumen de inyección	20 μL

Las especies antes analizadas fueron obtenidas mediante las curvas de calibración adecuadas al intervalo lineal asociado a cada elemento. A continuación se presentan las curvas de calibración por elemento.

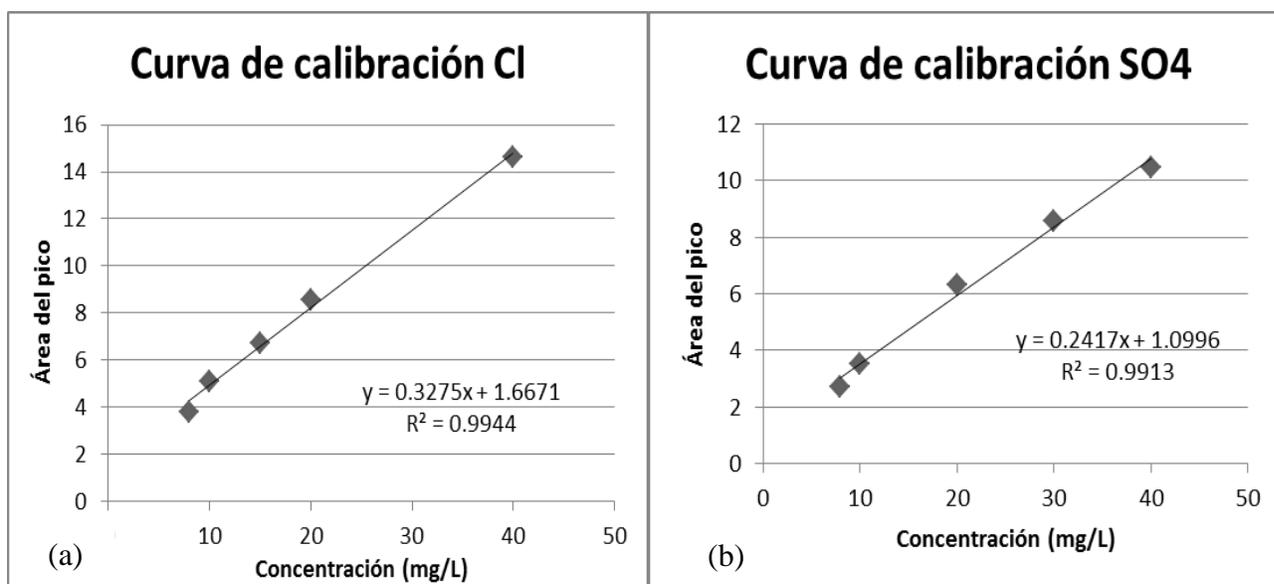


Figura 29. (a) curva de calibración del Cl^- , (b) curva de calibración SO_4^{2-} .

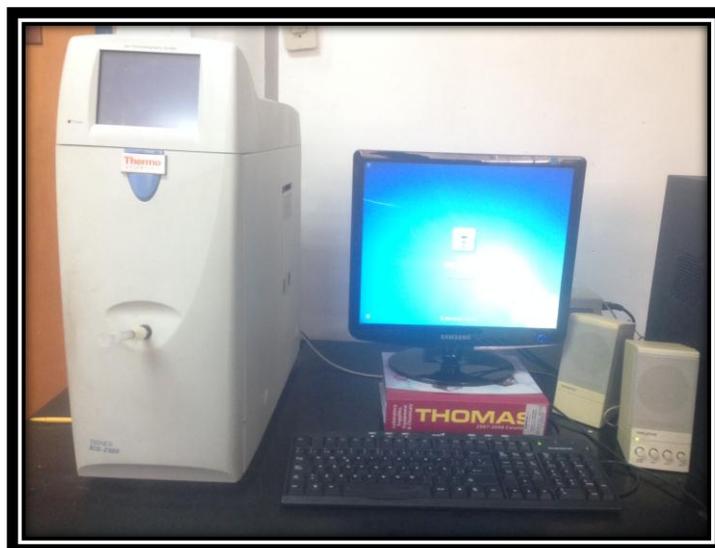


Figura 30. IC marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-2100.

- Cationes minoritarios: fueron determinados por un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) marca Varian, modelo Vista-MPX CCD simultaneous, fueron analizados los elementos Ba^{2+} y Sr^{2+} , las condiciones de análisis de dichos elementos se pueden ver en la tabla 8.

Tabla 10. Condiciones del ICP-OES para las especies Ba^{2+} y Sr^{2+} .

Condiciones	Características
Energía	1.10 kW
Flujo del plasma	15 L/min
Flujo auxiliar	2,25 L/min
Presión del nebulizador	210 kPa
Tiempo de lectura de la replica	15 s
Tiempo de retraso en la estabilización	15 s

Las especies antes analizadas fueron obtenidas mediante las curvas de calibración adecuadas al intervalo lineal asociado a cada elemento. A continuación se presentan las curvas de calibración por elemento.

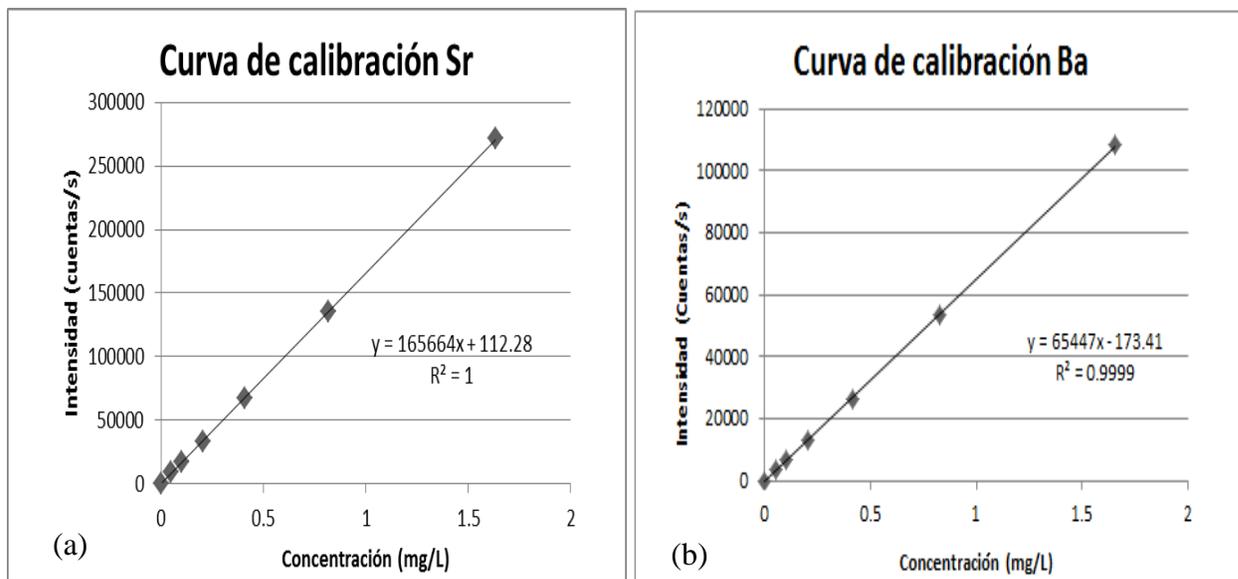


Figura 31. (a) curva de calibración del Sr^{2+} , (b) curva de calibración del Ba^{2+} .



Figura 32. ICP-OES marca Varian, modelo Vista-MPX CCD simultaneos.