

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
FACULTAD DE INGENIERIA  
POSTGRADO EN GEOQUÍMICA



**“CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS Y ESTIMACIÓN DE LA POSIBLE  
DIRECCIÓN DE LLENADO DE YACIMIENTO. CASO DE ESTUDIO: CAMPO  
PERLA, CUENCA DEL GOLFO DE VENEZUELA”**

Tesis de Maestría presentada ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela por el  
MSc. Moisés Pirela como requisito para optar  
al título de Magíster en Ciencias, Mención Geoquímica

Caracas, marzo 2017



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



## VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el **Trabajo de Grado de Maestría** presentado por el MSc. **MOISES DAVID PIRELA ESCOBAR**, titular de la cédula de Identidad N° 14.018.511, bajo el título "**CARACTERIZACIÓN DE FLUIDOS Y ESTIMACIÓN DE LA POSIBLE DIRECCIÓN DE LLENADO DE YACIMIENTO. CASO DE ESTUDIO: CAMPO PERLA, CUENCA DEL GOLFO DE VENEZUELA**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de Magister Scientiarum Mención: Geoquímica, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día jueves 23 de marzo de 2017, a las 9:00 a.m., para que el MSc. Moisés David Pirela Escobar, lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en el salón de seminarios "Dr. Augusto Bonazzi" del Instituto de Ciencias de la Tierra, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.




2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió aprobarlo, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los veintitrés días del mes de marzo de 2017, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como coordinadora del jurado, la tutora Dra. Patricia Lugo.

  
**Dra. Liliana López**  
**C.I. N°4.824.562**  
**Instituto de Ciencias de La Tierra**  
**Facultad de Ciencias, U.C.V.**  
**Jurado**

  
**Dr. José García**  
**C.I. N° 13.307.308**  
**PDVSA INTEVEP**  
**Jurado**



  
**Dra. Patricia Lugo**  
**C.I. N° 7.424.788**  
**Instituto de Ciencias de La Tierra**  
**Facultad de Ciencias, U.C.V.**  
**Tutora**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela.

A Petróleos de Venezuela S. A.

A la tutora Dra. Patricia Lugo.

A los jurados Dra. Liliana López y Dr. José Antonio García.

A familiares, amigos y compañeros.

## RESUMEN

### **Caracterización de fluidos y estimación de la posible dirección de llenado de yacimiento. Caso de estudio: Campo Perla, Cuenca del Golfo de Venezuela**

Los estudios de exploración costa afuera son actualmente uno de los principales objetivos de la industria petrolera nacional. Dichos estudios han estado distribuidos en distintas áreas incluyendo la Cuenca del Golfo de Venezuela. En dicha cuenca los principales hallazgos de hidrocarburos han sido realizados en la provincia nororiental específicamente en el Campo Cardón IV, conocido informalmente como Campo Perla. Las acumulaciones de hidrocarburos (crudos condensados y gas) encontradas son evidencias del potencial petrolero y funcionamiento de, a lo sumo, un sistema petrolífero en el área. En búsqueda de contribuir con la elucidación de los elementos del sistema petrolífero y resolver interrogantes relacionadas con la génesis de los hidrocarburos (crudo y gas), en este trabajo fueron caracterizados catorce (14) crudos y trece (13) gases provenientes de pozos ubicados en Campo Perla y áreas vecinas (Campo La Vela, Campo Cumarebo, Península de Paraguaná y Cuenca del Lago de Maracaibo) para el establecimiento de posibles correlaciones (crudo-crudo, crudo-gas y crudo-roca fuente) y adicionalmente proponer la posible dirección de llenado del yacimiento del Campo Perla. Se determinó que los hidrocarburos (crudo y gas) presentes en dicho campo presentan un origen y madurez similar entre ellos que a su vez no correlaciona con los propuestos para el resto de hidrocarburos caracterizados en este trabajo. Las correlaciones crudo-roca madre y gas-roca madre encontradas sugieren la existencia de una roca madre adicional, distinta a la Formación La Luna, con aporte predominante de materia orgánica terrestre durante su sedimentación y madurez superior a 1,3 %Ro. La ubicación del lugar con las condiciones óptimas para la generación de los hidrocarburos (cocina) acumulados en el Campo Perla, propuesta a partir de las variaciones de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{metano}}$  en los gases y de las variaciones de los parámetros V1 y V2 obtenidos del análisis de componentes principales (estadística multivariada), para esta “nueva” secuencia de roca madre estaría en la zona más profunda del Surco de Urumaco, cercano al sistema de falla de Lagarto. Por último, considerando lo anterior respecto a la ubicación de la cocina junto con la ubicación del Campo Perla, hace suponer una dirección preferencial noroeste de migración de los hidrocarburos durante el llenado del yacimiento

Palabras claves: Condensados, Cuenca del Golfo de Venezuela, Geoquímica, Campo Perla, Campo Cardón IV.

## ABSTRACT

### **Fluids Characterization and estimation of possible directions of reservoir filling. Case study: Perla Field, Gulf of Venezuela Basin**

Offshore exploration studies are one of the main objectives in Venezuelan petroleum industry. These studies have been distributed on different areas that included Gulf of Venezuela Basin. Main hydrocarbons accumulations have been found in northeastern province specifically in Cardón IV Field, better known as Perla Field. Light hydrocarbons (condensate and gas) are evidences of oil potential and working of, at least, one petroleum system in this area. Searching to contribute in knowledge of petroleum system elements and to solve certain question related to origin of hydrocarbons (oil and gas), 14 oil and 13 gases samples from Perla Field and surrounding areas (La Vela Field, Cumarebo Field, Paraguaná and Lago de Maracaibo basin) were characterized in this investigation to establish possible correlation (oil-oil, oil-gas and oil-source rock) and besides proposing possible directions of reservoir filling in Perla Field. It was determined that hydrocarbons (oil and gas) show similar origin and maturity, and their oil-source and gas-source rock correlations suggest existence of additional source rock different to La Luna Formation, with major contribution of terrestrial organic matter and maturity above 1,3 %Ro. Kitchen location proposed from  $\delta^{13}\text{C}_{\text{methane}}$  and V1 and V2 variations obtained of Principal Component Analysis, for this “new source rock” would be in the Urumaco Through deepest zone near to Lagarto Fault. Considering previous one, suggests a northwestern migration direction for hydrocarbons during reservoir filling.

Keywords: Condensates, Gulf of Venezuela Basin, Geochemistry, Perla Field, Cardón IV Field.

## INDICE DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
Objetivo General .....	15
Objetivos Específicos .....	15
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
Geología regional .....	16
Geología local .....	21
Estratigrafía regional .....	24
Antecedentes .....	28
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	<b>35</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>36</b>
Recopilación de datos de hidrocarburos y base de datos .....	36
Trabajo de laboratorio .....	36
Hidrocarburos gaseosos .....	37
Determinación de composición molecular por cromatografía de gas extendido .....	37
Determinación de $\delta^{13}\text{C}$ en muestras de gas .....	41
Hidrocarburos líquidos .....	42
Cromatografía de $\text{C}_{15}^-$ .....	42
Composición SARA (HPLC) .....	42
Inclusión en tamiz molecular a la fracción saturada para el estudio de biomarcadores saturados. Evaluación de compuestos aromáticos .....	42
Análisis de biomarcadores convencionales en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos por CG-EM .....	43
Cromatografía de gases, fracción $\text{C}_{15}^+$ .....	43
Determinación del $\delta^{13}\text{C}$ en el crudo total y las fracciones saturadas y aromáticas .....	44
Estudios de compuestos específicos: Identificación de diamondoides ..	44
Determinación de la $^{\circ}\text{API}$ .....	44
Determinación del contenido de Vanadio (V), Níquel (Ni) y Azufre (S) ..	45
Metodología para identificación de posibles vías de migración .....	45
<b>ALCANCE</b> .....	<b>47</b>
<b>PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>
Caracterización geoquímica de hidrocarburos líquidos .....	48
Concentración SARA y $^{\circ}\text{API}$ .....	48
Concentración de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) .....	51
Procesos post generativos .....	53
Origen del crudo .....	61
Madurez del crudo .....	74
Caracterización geoquímica de hidrocarburos gaseosos .....	76
Origen .....	76
Madurez inferida del gas .....	84
Gases no hidrocarburos .....	87
Nitrógeno .....	87
Dióxido de carbono .....	89
Gases nobles .....	90
Identificación de posibles vías de migración .....	93
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>99</b>

<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>100</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>101</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>111</b>
Anexo A. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los terpanos en el cromatograma de masas m/z 191 (López, 2013) .....	112
Anexo B. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los esteranos en el cromatograma de masas m/z 218 (López, 2013) .....	112
Anexo C. Resultados de biomarcadores identificados en fragmentograma de masas m/z 191 de los hidrocarburos saturados .....	113
Anexo D. Resultados de biomarcadores identificados en fragmentograma de masas m/z 218 de los hidrocarburos saturados .....	117
Anexo D. Fragmentograma de masas de los hidrocarburos saturados ...	119
Anexo D. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los marcadores aromáticos .....	126
Anexo E. Resultados para marcadores aromáticos m/z 178 .....	126
Anexo F. Resultados para marcadores aromáticos m/z 184 .....	126
Anexo G. Resultados para marcadores aromáticos m/z 192 .....	127
Anexo H. Resultados para marcadores aromáticos m/z 198 .....	127
Anexo I. Fragmentograma de masas de los hidrocarburos aromáticos...	128



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación relativa de los pozos con análisis geoquímicos de fluidos	14
Figura 2. Provincias geológicas reconocidas de la placa Caribe en la posición presente, mostrando la Provincia Ígnea del Caribe (CLIP, por sus siglas en inglés) formada durante los últimos 39 Ma	16
Figura 3. Vista 3D topográfica/batimétrica del norte de Suramérica y sur del Caribe (Escalona y Mann, 2011)	17
Figura 4. Ensamblaje final del supercontinente Rodinia (1,0 – 0,98 Ga) con la colisión continente-continente entre cratón Amazonia y Báltica	18
Figura 5. Progresión de la colisión de la Placa del Caribe con la Sudamericana (Pindell y Kennan, 2007)	19
Figura 6. Configuración de la parte norte de Venezuela para el Oligoceno medio (Escalona y Mann, 2011)	20
Figura 7. Configuración de la parte norte de Venezuela para el Mioceno medio (Escalona y Mann, 2011)	20
Figura 8. Mapa regional topográfico/batimétrico que resume las cuencas petrolíferas en margen Caribe-Suramérica (Escalona y Mann, 2011)	21
Figura 9. Mapa de anomalía de Bouguer del Golfo de Venezuela y áreas adyacentes (Díaz y Fernández, 2002)	23
Figura 10. Desplazamiento diacrónico en dirección oeste de la placa Caribe, indicando para Mioceno medio (44 Ma) la traza de la Falla de Oca como límite Sur (Escalona y Mann, 2011; Lugo y Mann, 1995)	23
Figura 11. Cuadro de correlación resumen para las unidades Oligoceno-Mioceno tardío muestreadas en el noroeste de la Cuenca de Falcón y entre el límite Surco de Urumaco y Alto de Coro	25
Figura 12. Columna generalizada para la Provincia suroccidental	26
Figura 13. Columna generalizada para la Provincia nororiental	27
Figura 14. Imagen sísmica del banco carbonático de “Perla”(azul) donde es mostrada su relación estratigráfica y estructural	27
Figura 15. Hidrocarburos adyacentes al área del Golfo de Venezuela	29
Figura 16. Cromatogramas de muestra de crudo pozo GUA-04 junto con cromatogramas de masas ion m/z 191, 217 (saturados) y 192 (aromáticos)	31
Figura 17. Transectos modelados 2D por Acosta y Martínez (2015)	34
Figura 18. Evaluación preliminar de las vías de migración	34
Figura 19. Esquema metodológico aplicado para cada tipo de muestra	40
Figura 20. Principio de GASTAR incluyendo los tres procesos principales que afectan los once (11) parámetros geoquímicos normalizados	46
Figura 21. Concentraciones SARA para crudos en el área de estudio	50
Figura 22. Índice de <i>n</i> -heptano (%H) vs. Índice de iso-heptano (I)	50
Figura 23. V vs. Ni en los crudos analizados coincidentes con el área de ubicación	52
Figura 24. Correlación entre V/(V+Ni) y %S y posible ambiente de sedimentación de roca madre para crudos en el área de estudio	52
Figura 25. Cromatograma de gases del rango de gasolina ( <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> a <i>n</i> -C <sub>8</sub> -H <sub>18</sub> ) de los crudos condensados analizados	54
Figura 26. Diagrama de Parafinicidad ( <i>n</i> -heptano/metilciclohexano) vs. Aromaticidad (tolueno/ <i>n</i> -heptano) para crudos del campo Cardón IV	55

Figura 27. Mapa que muestra la semejanza entre la dirección preferencial del fraccionamiento evaporativo y la dirección preferencial de migración propuesta por Acosta y Martínez (2015).....	56
Figura 28. Grado de craqueo calculado a partir de la concentración de diamondoides .....	57
Figura 29. Parámetros P1, P2 y P3 en muestras de campo Cardón IV .....	59
Figura 30. Temperatura del yacimiento en el campo Cardón IV a partir de los datos de BHT .....	60
Figura 31. Cromatogramas de la fracción C <sub>15</sub> <sup>+</sup> de hidrocarburos saturados para condensados del campo Cardón IV .....	61
Figura 32. Pr/n-C <sub>17</sub> vs. Ph/n-C <sub>18</sub> para pozos ubicados al norte.....	63
Figura 33. Cromatografía de gas correspondiente a la fracción C <sub>15</sub> <sup>+</sup> de hidrocarburos para crudos en el área de estudio .....	64
Figura 34. Diagrama triangular de los crudos del campo Cardón IV.....	65
Figura 35. Presencia del compuesto 18 $\alpha$ -(H)-Oleanano en los cromatogramas de masas m/z 191 y m/z 412 en el Pozo 1 del Campo Cardón IV .....	67
Figura 36. Identificación de litología de roca madre basado en relaciones de terpanos tricíclicos de los crudos del área de estudio .....	68
Figura 37. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofenos en crudo condensado del pozo 1 .....	68
Figura 38. Relación dibenzotiofeno (DBT)/fenantreno (Fe) en función de la relación Pristano/Fitano.....	68
Figura 39. Diagrama ternario de esteranos indicando correlación entre fluidos y posible litología de la roca madre .....	70
Figura 40. Correlación entre extracto de roca de secuencia SMA y condensados del Campo Cardón IV (Perlas).....	70
Figura 41. Relación isotópica entre hidrocarburos saturados y aromáticos para crudos condensados Campo Cardón IV, crudo del Campo Cumarebo (18), crudo del Campo La Vela (11) y crudo Tipo de la Formación La Luna .....	71
Figura 42. Variación en la composición isotópica de los n-alcenos de los crudos condensados en el Campo Cardón IV .....	72
Figura 43. Distribución de los terpanos tricíclicos en los diferentes campos ....	73
Figura 44. Posible edad de roca madre de condensados del Campo Cardón IV y de algunos crudos generados por la Formación La Luna.....	73
Figura 45. Relación de MCC <sub>6</sub> vs. Índice de n-heptano.....	74
Figura 46. Posible madurez para condensados en Campo Cardón IV .....	75
Figura 47. Identificación de fuente de generación de gas .....	78
Figura 48. Diagrama de Bernard para muestras de gas en el Golfo de Venezuela.....	78
Figura 49. Perfiles de $\delta^{13}\text{C}$ para los gases del Campo Cardón IV .....	79
Figura 50. Diagrama C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> vs. C <sub>2</sub> /iC <sub>4</sub> mostrando efectos de madurez en los gases .....	79
Figura 51. Aplicación del modelo de Chung <i>et al.</i> (1988) a los gases del Campo Cardón IV .....	80
Figura 52. Diferencia entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{butano}}$ y querógeno fuente (-26‰) versus Diferencia entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{butano}}$ y querógeno fuente (-22‰).....	81
Figura 53. Correlación gas – crudo condensado y posible roca madre para fluidos en Campo Cardón IV.....	83
Figura 54. Tipo de materia orgánica a partir de relaciones de $\delta^{13}\text{C}$ en.....	84

Figura 55. %Ro estimado a partir de valores de $\delta^{13}\text{C}$ en metano y humedad del gas .....	85
Figura 56. Correlación entre $\delta^{13}\text{C}_3$ y $\delta^{13}\text{C}_2$ con estimados de madurez %Ro ...	86
Figura 57. Identificación del tipo craqueo y %R <sub>equivalente</sub> según relaciones isotópicas.....	86
Figura 58. $^{84}\text{Kr}$ versus $\text{N}_2$ para gases del Campo Cardón IV .....	87
Figura 59. Posible origen para $\text{CO}_2$ en el Campo Cardón IV .....	89
Figura 60. $\text{CO}_2$ versus R/Ra.....	90
Figura 61. Patrones de gases nobles para gases del Campo Cardón IV normalizados a valores atmosféricos.....	91
Figura 62. R/Ra versus $^4\text{He}$ (ppm) para gases del campo Cardón IV.....	91
Figura 63. Principales fuentes de aporte de He para gases del Campo Cardón IV .....	92
Figura 64. $^{84}\text{Kr}/^{20}\text{Ne}$ versus $^{132}\text{Xe}/^{20}\text{Ne}$ .....	92
Figura 65. Diagrama Gastar para gases del Campo Cardón IV.....	94
Figura 66. Cálculo de mezcla y difusión con escalas lineal y logarítmica para gases del Campo Cardón IV .....	94
Figura 67. Indicadores de dirección preferencial de migración. (a) Valores isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ en $\text{CH}_4$ y (b) Parámetro V2.....	96
Figura 68. Propuesta de ubicación de cocina en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela .....	97
Figura 69. (a) Valores de V2 (migración) y (b) V1 (madurez), versus distancia desde la parte más profunda de la cocina (Surco de Urumaco) hasta los diferentes pozos del Campo Cardón IV en la Provincia nororiental .....	98

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipo de muestras y número de pozos a analizar .....	37
Tabla 2. Análisis realizados en muestras de hidrocarburos .....	39
Tabla 3. Composición SARA, °API, concentración de S, V y Ni de los crudos. 49	
Tabla 4. Concentración de metil adamantanos, relaciones de gas y petróleo y extensión del craqueo estimado para los condensados .....	56
Tabla 5. Valores para índices de <i>n</i> -heptano (%H) e iso-heptano (I) para crudos condensados del campo Cardón IV .....	58
Tabla 6. Relaciones Pr/Ph, Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> y Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> para crudos condensados en el área de estudio.....	62
Tabla 7. Relaciones de los terpanos tricíclicos y litología de roca madre .....	67
Tabla 8. Zonas definidas por las relaciones de dibenzotiofeno/fenantreno y pristano/fitano para ambientes de sedimentación y litología de la roca madre. 69	
Tabla 9. Datos de madurez para condensados del Campo Cardón IV .....	75
Tabla 10. Composición química (%) y relaciones de <sup>13</sup> C en <i>n</i> -alcanos para pozos ubicados al norte de la Falla de Oca .....	77
Tabla 11. Composiciones isotópicas de los gases en Campo Cardón IV .....	88
Tabla 12. Posibles orígenes del N <sub>2</sub> (Tomado de Yuenian <i>et al.</i> , 2000).....	89

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado diferentes trabajos enfocados en la evaluación del potencial petrolífero del Golfo de Venezuela para inferir la distribución de los hidrocarburos en el Campo Cardón IV, mejor conocido como Campo Perla (Acosta, 2016; Baquero, 2015; Acosta y Martínez, 2015; Márquez, 2014; Palacios, 2013; Pérez *et al.*, 2013; Pirela y Berrios, 2013; PGO, 2013; Romero, 2013; Pirela *et al.*, 2012). Dichos estudios han proporcionado información complementaria a trabajos previos (Cassani *et al.*, 1998; Mompert, 1995; Guevara *et al.*, 1977) a través de la interpretación de los resultados provenientes de la perforación de al menos ocho (8) pozos en costa afuera occidental venezolana. La información aportada ha permitido mejorar el entendimiento de los sistemas petroleros existentes en la Cuenca del Golfo de Venezuela.

El Golfo de Venezuela, cuya extensión alcanza 25000 km<sup>2</sup>, se extiende al norte del Lago de Maracaibo hasta el mar Caribe, entre la península de la Guajira al oeste y la península de Paraguaná en el este (Bonini *et al.*, 1977; Zambrano *et al.*, 1971). Tardáguila (2008) estima que su desarrollo ocurrió durante el Oligoceno, siendo una región subsidente (como las cuencas de Maracaibo y Falcón) para el Terciario tardío. Dicha cuenca está caracterizada por una amplia plataforma continental que se extiende en sentido sur-norte con profundidades de 118 pies en la parte interna y hasta 480 pies en el sector norte de la plataforma.

Desde el punto de vista geoquímico y evaluación de sistemas petroleros, la caracterización geoquímica de los hidrocarburos (especialmente del gas y condensado descubiertos en el campo Cardón IV; Pérez *et al.*, 2011<sup>a</sup>; Pirela *et al.*, 2011; Pérez *et al.*, 2011<sup>b</sup>; Pirela *et al.*, 2010), modelado 2D (Acosta y Martínez, 2015) de algunos transectos ubicados en la Cuenca del Golfo de Venezuela y modelado 1D de secuencias Oligo-Miocenas en la Cuenca de Falcón (Márquez, 2014) han generado respuestas e interrogantes respecto al origen y distribución de los hidrocarburos en el área. Interrogantes referidas a características ambientales de la(s) roca(s) madre que pudieron dar origen al fluido, nivel de madurez del fluido y ubicación de la cocina de generación.

En búsqueda de dar respuestas a dichas interrogantes y contribuir a la elucidación de los elementos del sistema petrolero faltantes, resulta necesario el establecimiento de la correlación del hidrocarburo probado en los pozos exitosos perforados en la Cuenca del Golfo de Venezuela y aquellos pozos ubicados en la misma provincia geológica (al norte de la Falla de Oca), principalmente de las cuencas de Maracaibo y Falcón. De igual manera, resalta la importancia de la propuesta de posibles vías de migración del petróleo desde el área de cocina (Surco de Urumaco) hasta el yacimiento carbonático para los hidrocarburos en el campo Perla, haciendo uso de otras herramientas además del modelado 2D.

Atendiendo lo expresado anteriormente, la presente investigación fue planteada basándose en el objetivo principal de estudiar las características relacionadas a origen, madurez y posible alteración de los hidrocarburos (crudo condensado y

gas) descubierto en el yacimiento carbonático del campo Perla, sub-bloque Cardón IV-Oeste, para luego establecer correlaciones con otros hidrocarburos encontrados en el área y estimar la posible dirección de llenado del yacimiento del campo Perla. Para ello, fueron analizados los crudos y gases provenientes de 21 pozos (Figura 1) mediante diferentes técnicas analíticas, que incluyen biomarcadores, separación SARA, isótopos de  $^{13}\text{C}$  en crudo total y sus fracciones, relaciones isotópicas de  $^{13}\text{C}$  en *n*-alcanos en fase gaseosa, relaciones isotópicas de gases.

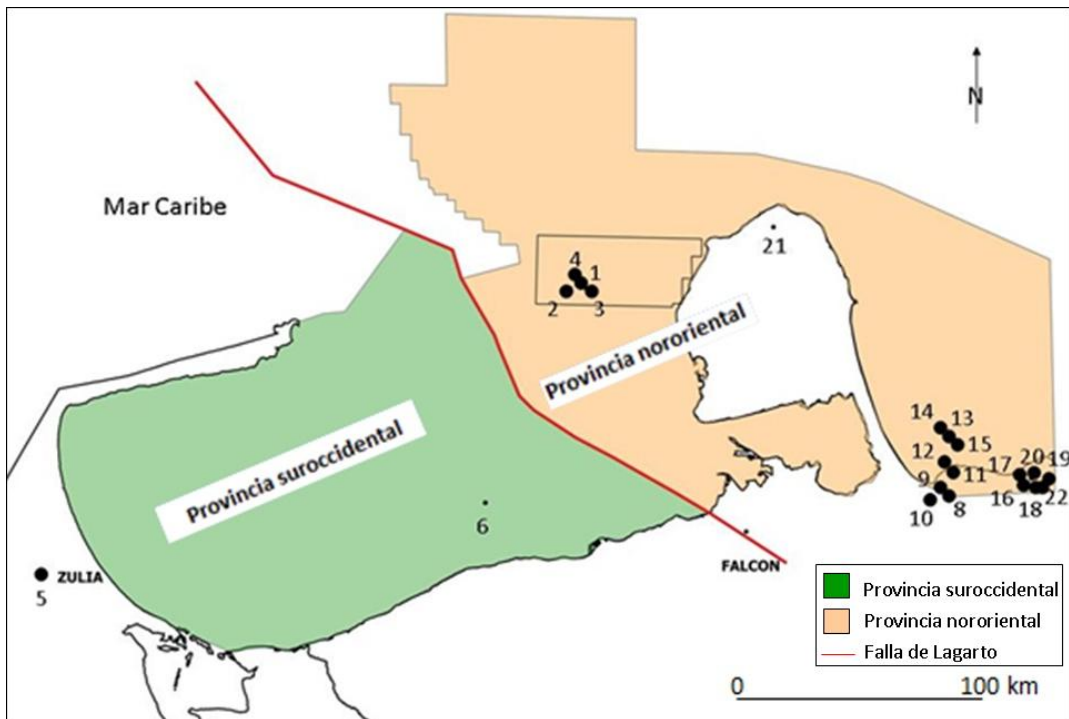


Figura 1. Ubicación relativa de los pozos con análisis geoquímicos de fluidos

## OBJETIVOS

### Objetivo General

- Determinar el origen, madurez y posible alteración de los hidrocarburos (crudo, gas) en el yacimiento carbonático del campo Perla, sub-bloque Cardón IV-Oeste, y estimar la posible dirección de llenado del yacimiento.

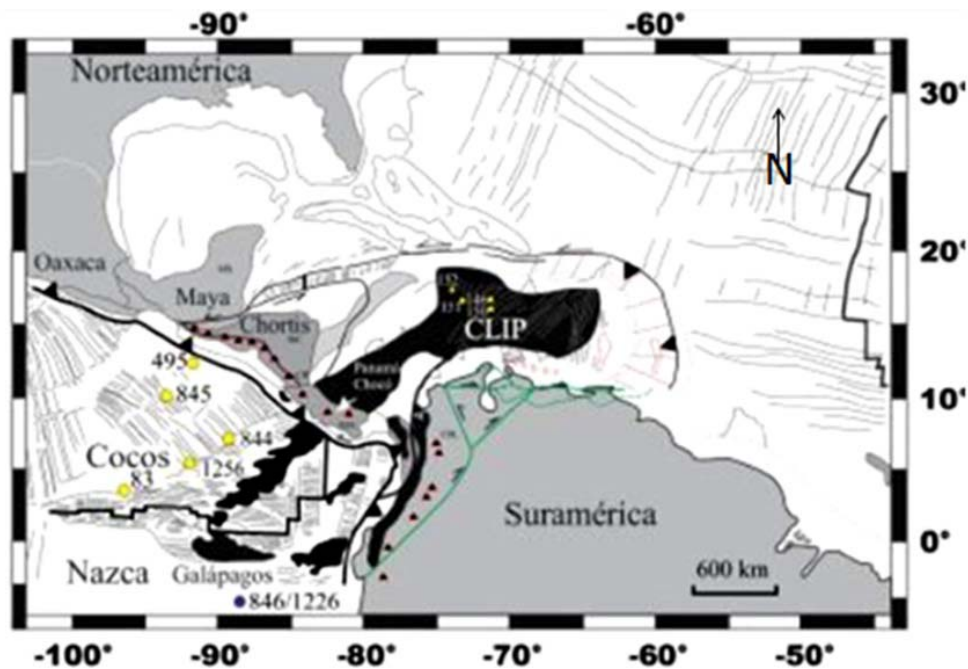
### Objetivos Específicos

- Caracterizar geoquímicamente los hidrocarburos (crudo y gas) de los pozos perforados en el campo Perla.
- Determinar las relaciones entre parámetros concernientes a biomarcadores y marcadores aromáticos en búsqueda del establecimiento del grado de alteración del crudo.
- Estimar grado de alteración del crudo a través del uso de parámetros relacionados a compuestos  $C_{15}^-$ .
- Estimar nivel de madurez de los crudos y gases presentes en los pozos del campo Perla.
- Establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-gas relacionadas a origen, entre los fluidos del campo Perla y algunos crudos encontrados en pozos de las cuencas de Maracaibo y Falcón.
- Estimar la posible dirección de llenado del yacimiento carbonático Perla mediante el uso de  $\delta^{13}C$  en varios hidrocarburos de bajo peso molecular.

## MARCO TEÓRICO

### Geología regional

La historia geológica y evolución geodinámica del noroccidente de Venezuela y de sus áreas adyacentes ha sido controlada desde el Paleoceno por el empuje hacia el sureste del Gran Arco del Caribe o de las Antillas de Sotavento contra el borde noroccidental del continente suramericano (Figura 2, Figura 3). Dicha evolución probablemente envuelve una tectónica tipo acordeón en la cual diferentes terrenos tectónicos pueden incluirse (Baquero *et al.*, 2015. Baquero *et al.*, 2013, Baquero, M., 2013): a) Terrenos Putumayo (Meso-Neoproterozoico temprano) separados del noroccidente del cratón Amazónico durante la disgregación de Rodinia hace aproximadamente 750-500 Ma y generándose los océanos Reico y Iapetus (Cawood *et al.*, 2001; Murphy *et al.*, 2004; Pisarevsky *et al.*, 2008; Cawood y Hawkesworth, 2014) formando cuencas extensionales entre estos terrenos y el norte del cratón Amazónico (Figura 4), b) estos terrenos reamalgamados en el Paleozoico dieron lugar a la formación de Gondwana y fueron nuevamente ensamblados durante la formación de Pangea en el Pérmico-Triásico; c) en el Jurásico medio a tardío, Gondwana y Norte América son separados de Pangea, originándose el actual océano Atlántico (Meschede y Frish, 1998, 2002; Moulin *et al.*, 2010).



#### ● DSDP (Deep Sea Drilling Project)

Edades corteza oceánica

83 (9.5-10 Ma)

846 (16.7 Ma)

1226 (15.2 Ma)

495 (22.5-23 Ma)

845 (16.7 Ma)

1256 (17.5 Ma)

Figura 2. Provincias geológicas reconocidas de la placa Caribe en la posición presente, mostrando la Provincia Ígnea del Caribe (CLIP, por sus siglas en inglés) formada durante los últimos 39 Ma (Baquero, 2013)



Esta ruptura produce una corteza oceánica entre las Américas e inicia primeramente con la apertura del Golfo de México durante el Jurásico medio (Pindell, 1994; Meschede y Frish, 2002; Bird *et al.*, 2007) y luego propagándose posiblemente hacia el este a través del desarrollo de múltiples centros de esparcimiento en la región Caribe durante el Jurásico tardío-Cretácico temprano, produciéndose una corteza oceánica tipo MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) y generándose así la región “proto-Caribe” o “Región Caribe” entre las Américas (Giunta *et al.*, 2002; Dilek, 2003; James, 2009; Orihuela, 2012), d) durante el Cretácico temprano y una vez generada la región Caribe y por consiguiente el espacio para la generación de corteza oceánica y formación del primer arco de isla intraoceánico y rocas metamórficas de alta P/baja T, tanto en el borde occidental (Pacífico) de Suramérica como en el borde septentrional del Caribe, ocurre la separación de Suramérica y África producto de la apertura del océano Atlántico (Baquero *et al.*, 2015).

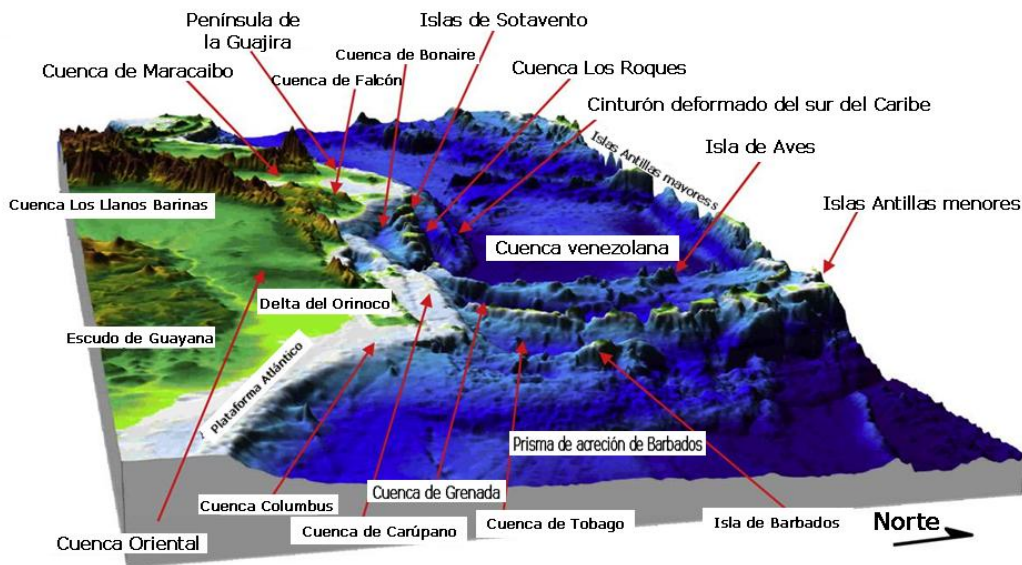


Figura 3. Vista 3D topográfica/batimétrica del norte de Suramérica y sur del Caribe (Escalona y Mann, 2011)

Finalmente en la etapa e) la subducción oblicua de la placa del Caribe contra el margen noroeste de Suramérica durante el Paleoceno temprano-Eoceno temprano, Según Baquero *et al.* (2013), las edades reportadas por diferentes autores (Paleoceno temprano-Eoceno temprano y Mioceno medio) para el magmatismo (Lara *et al.*, 2013; Cardona-Molina *et al.*, 2011) que refleja esta subducción, son concordantes con las dataciones U-Pb en zircones de 50-49 Ma en el basamento perforado por el pozo 3, ubicado en el Golfo de Venezuela que corresponde al plutón granítico con esa edad.

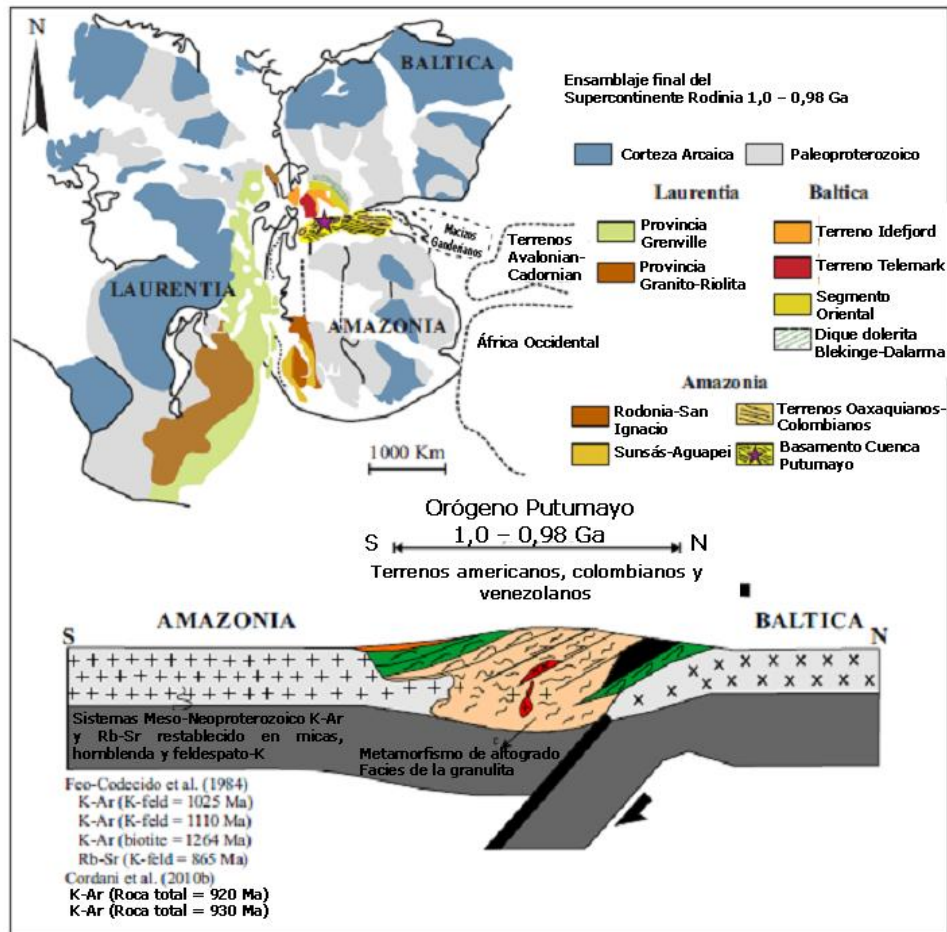


Figura 4. Ensamblaje final del supercontinente Rodinia (1,0 – 0,98 Ga) con la colisión continente-continente entre cratón Amazonia y Báltica (Grande, 2013)

La relación geológica y estructural existente entre la evolución tectónica y estratigráfica del margen sur de la placa suramericana así como la disposición actual de las diferentes cuencas identificadas (incluyendo Golfo de Venezuela, Figura 3) en el norte de América del Sur con el movimiento oeste-este de la placa Caribe ha sido reconocida de igual manera por Escalona y Mann (2011), Meschede y Frish (2002), Meschede (1998) y Pindell *et al.* (1988). La mayoría de estos trabajos describen el movimiento de la Placa Caribe desde un punto del océano Pacífico hasta su ubicación actual. Todos concuerdan en el movimiento transpresivo que ejerce la Placa Caribe sobre la costa noroccidental de Suramérica; pero los orígenes de ésta suelen ser diferentes, desde una protuberancia de la Placa Pacífico que se inserta entre las Américas según Malfait y Dinkelman (1972), o como una placa anómala originada por un punto caliente (hot spot) en un sector conocido como Galápagos. Otros trabajos (Meschede, 1998; Meschede y Frisch, 1998; Orihuela, 2012) sugieren que la placa Caribe se formó entre las dos Américas durante el Cretácico medio y superior, originado por una pluma basáltica.

La Figura 5 muestra la historia del choque de la placa del Caribe con relación a Suramérica (Ma; recuadros verdes), representado en su posición actual (en

gris) y también en su relación de configuración Maastrichtiense a Norteamérica (Pindell *et al.*, 1998) con el objetivo de resaltar su antigua orientación NE-SO durante la mayor parte de esta colisión. Los *foredeep* que se desarrollaron claramente migran al este a través del tiempo y son controlados por el avance del Caribe hasta los 10 Ma, cuando el azimut del Caribe cambia a este-oeste (Algar y Pindell, 1993). Nótese también que en la dirección oestenoroste-estesureste es diacrónico dentro de una formación dada (ejemplo: Formación Roblecito). La línea negra marca el alcance del Caribe al sur por la obducción (antes de la compensación Neógena de los Andes) y las líneas verdes gruesas marcan la posición asociada con la obducción del Caribe antearco en los tiempos iniciales (Ma). Hoy en día las fallas de desgarre (líneas grises) del margen (por ejemplo El Pilar, Oca, Boconó, Falla de Morón) se formaron a finales de la colisión del Caribe con Suramérica, después de la obducción de los alóctonos y el inicio de enterramiento (backthrusting) en el Caribe Sur de cinturones plegados.

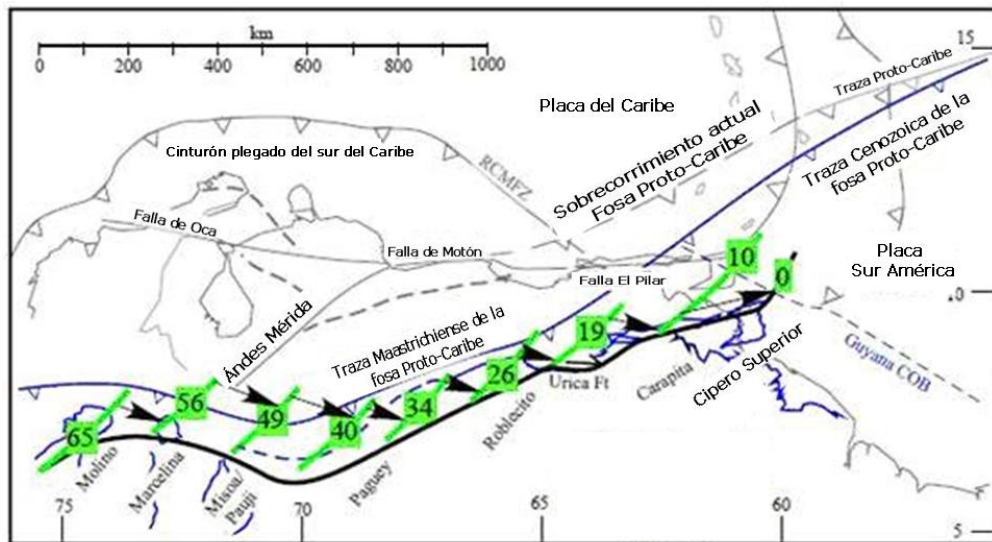


Figura 5. Progresión de la colisión de la Placa del Caribe con la Sudamericana (Pindell y Kennan, 2007)

Para el Oligoceno, en la región del Caribe se producen tres etapas de deformación de oeste a este. La costa de la península de la Guajira y las islas de Sotavento de las Antillas (Figura 2; Terrenos de Arco) comienzan a deformarse por el movimiento dextral de la falla transformante, la obducción de la placa del Caribe y el *rifting*. Estos procesos tectónicos profundos y alargados forman las cuencas de orientación noroeste-sureste durante la tercera fase de deformación. Hacia el este, las cuencas de Falcón y Bonaire se han formado como una cuenca de rift que recubre la cuenca de antearco del Caribe (Audemard, 1995; Porrás, 2000; Gorney *et al.*, 2007; Figura 6). Hacia el este, se forman cuencas antearcos (Aitken *et al.*, 2010).

Junto con ello, el oriente de Venezuela se convirtió en uno de los depocentros principales de todo el margen en el Mioceno medio. El sistema proto-Orinoco agrupa los drenajes del este dirigidos a la Cordillera Oriental, las cuencas con orientación al sur de los Andes de Mérida y la Cordillera de la Costa, y los



drenajes dirigidos al norte del escudo de Guayana que juntos logran convertirse en el mayor sistema de paleodrenaje en el norte de Suramérica (Figura 7). Sin embargo, hacia el norte de Paria la tasa de sedimentación se reduce a 70 m/Ma, marcado por la fase de inversión de la cuenca (Pirela y Berrios, 2015).

La paleogeografía del Plioceno temprano de Suramérica y el Caribe es similar al margen de la geografía en la actualidad. Los principales cambios paleogeográficos en el Plioceno temprano incluyen: 1) levantamiento final de los Andes de Mérida y el bloqueo del proto-río Maracaibo; la Cuenca de Maracaibo se convirtió en una cuenca cerrada con sedimentación marina sobre todo lagunar y de poca profundidad (Guzmán y Fisher, 2006); 2) inversión de la Cuenca de Falcón; que produce buenas estructuras de trampas estructurales para los hidrocarburos (Audemard, 1995; Gorney *et al.*, 2007); 3) la colisión final inducida del arco de Panamá y el desplazamiento tectónico de desgarre a lo largo de la falla de Boconó, que la conecta con el sistema de fallas San Sebastián-El Pilar (Schubert, 1984); 4) la formación de las cuencas pull-apart del Golfo de Paria a lo largo del sistema de falla de El Pilar (Schubert, 1984; Escalona *et al.*, 2010).

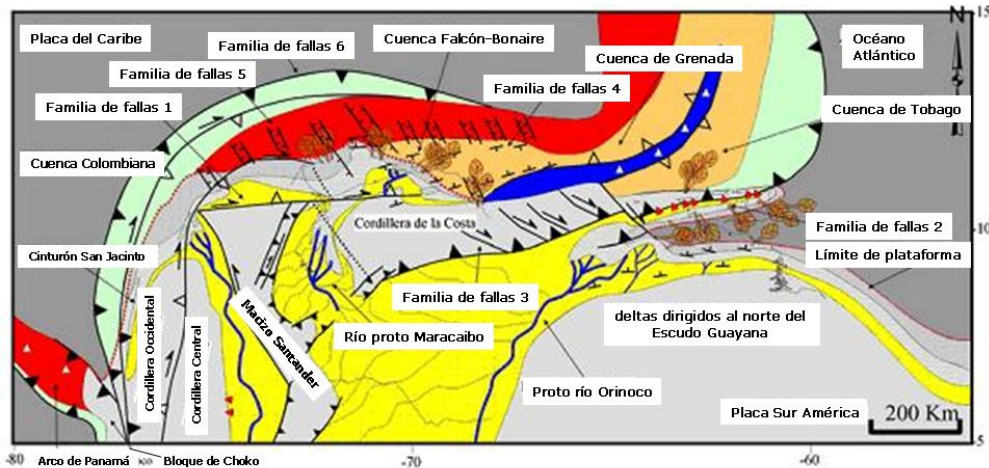


Figura 6. Configuración de la parte norte de Venezuela para el Oligoceno medio (Escalona y Mann, 2011)

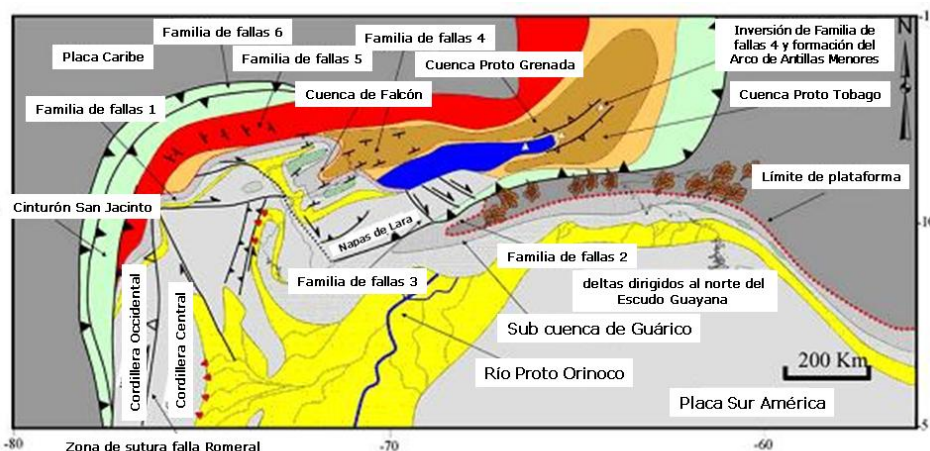


Figura 7. Configuración de la parte norte de Venezuela para el Mioceno medio (Escalona y Mann, 2011)

## Geología local

Atendiendo al origen y relación del marco geológico y estructural regional que involucra la formación de las diferentes cuencas ubicadas al norte de Suramérica (Figura 3) y considerando que esta región contiene aproximadamente treinta y ocho campos gigantes de hidrocarburos con una producción superior a 4 MM barriles por día, se describen a continuación las características más resaltantes y los procesos geológicos más importantes que contribuyeron a la formación y arquitectura actual de la Cuenca del Golfo de Venezuela.

De acuerdo al origen de las diferentes cuencas producto de la colisión oblicua entre el arco Caribeño y margen pasivo de Suramérica, Escalona y Mann (2011) clasifican las diferentes cuencas formadas (inclusive en terrenos continentales) según son mostradas en la Figura 8. Dichos autores dividen a la Cuenca del Golfo de Venezuela en cuenca antepaís (foreland; Provincia Sur Occidental) y detrás de arco (forearc terrane; Provincia nororiental). Consideran a la Provincia sur occidental de la Cuenca del Golfo de Venezuela una cuenca antepaís basados en las siguientes premisas: cuenca con roca madre marina del Cretácico tardío, espesa, rica en contenido orgánico y rocas yacimientos de edad Eoceno-Plioceno con buena calidad, asociadas con ambientes fluvio deltáicos. Mientras que la Provincia nororiental es considerada un terreno detrás de arco (*forearc terranes*) basado en características como: cuenca con roca madre (principalmente lutitas orgánicas) con un aporte predominante de materia orgánica del tipo terrestre derivada de Suramérica o de los terrenos levantados (por ejemplo Cordillera de La Costa). Las rocas yacimientos equivalentes de edad Eoceno consideradas de aguas profundas del Proto-río Maracaibo y sistemas de aguas profundas Oligoceno-Eoceno eran surtidos por materiales provenientes de la Cuenca de Falcón, terrenos levantados e islas localizadas a lo largo del margen de colisión.

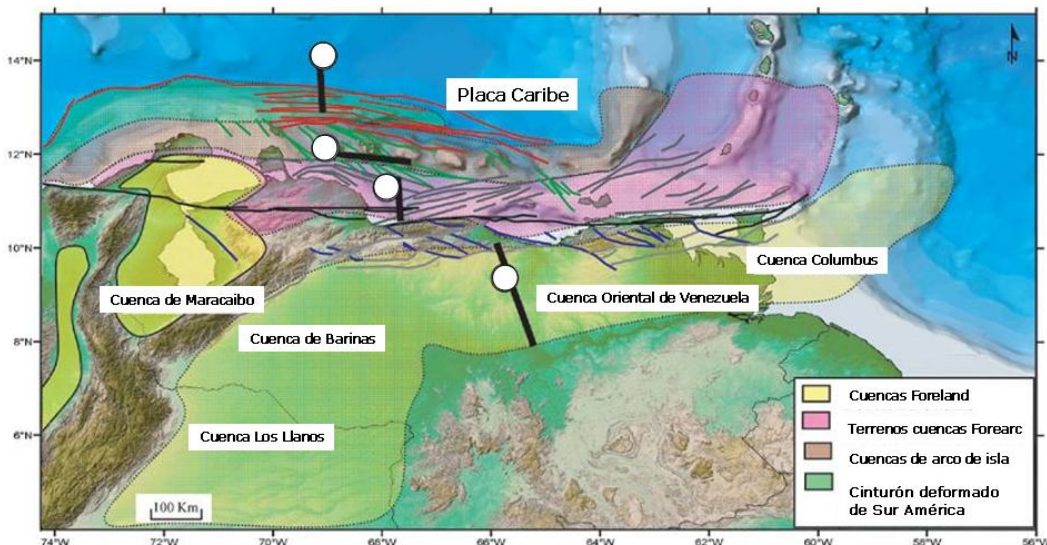


Figura 8. Mapa regional topográfico/batimétrico que resume las cuencas petrolíferas en margen Caribe-Suramérica (Escalona y Mann, 2011)

Por su parte Almarza (1998) indica que la Cuenca del Golfo de Venezuela está caracterizada por una amplia plataforma continental con profundidades que oscilan entre treinta seis (36) metros (parte interna) hasta ciento cuarenta y seis (146) metros en su parte más profunda (norte de la plataforma) y con una extensión en dirección sur-norte de aproximadamente doscientos (200) kilómetros. A nivel fisiográfico está dividida en dos sub-cuencas por un alto estructural con profundidades menores a los veinte (20) metros conocida como el Risco de Calabozo. En relación al Risco de Calabozo, en sentido oeste se encuentra una depresión cerrada que corresponde a la Ensenada de Calabozo mientras que hacia el este está el Golfo abierto, caracterizado por un amplio valle submarino con declive suave hacia el norte y noroeste. El archipiélago de Los Monjes está ubicado en el sector externo de la plataforma y sobresale entre noventa y cien (90-100) metros desde el fondo.

En relación a lo anterior, estudios de gravimetría realizados en zonas cercanas a la Cuenca del Golfo de Venezuela (Rodríguez y Sousa, 2003; Díaz y Fernández, 2002; Rodríguez, 1974) sugieren al archipiélago de Los Monjes junto con la Península de la Guajira, la de Paraguaná, las islas de Aruba y Curazao con valores positivos de anomalía de Bouguer. Igualmente identifican dos provincias tectónicas adicionales: la provincia ocupada por la Cuenca de Maracaibo (patrón de anomalía fuertemente negativa) y la provincia (anomalías positivas y negativas) al este del sistema de fallas del Lago de Maracaibo que incluye el estado Falcón, sur de Paraguaná y estado Lara (Figura 9).

La observación del mapa de anomalía de Bouguer (Figura 9) señala la influencia de los efectos regionales muy marcados como cuencas de Maracaibo y Golfo de Venezuela con anomalías negativas y la existencia de intrusiones en la Península de Paraguaná (Baquero *et al.*, 2015). Igualmente queda de manifiesto la evidencia de la Falla de Oca en la región sur del estado Falcón (Feo Codecido, 1972).

Los límites propuestos para la Cuenca del Golfo de Venezuela, especialmente el límite norte, están fuertemente influenciados por la tectónica de la placa Caribe, tal como fue referido anteriormente. Almarza (1998) y Escalona y Mann (2011) identifican la traza de la Falla de Oca como el límite sur del Golfo de Venezuela, dicha falla es del tipo transcurrente dextral con rumbo general este-oeste, caracterizando la interacción de la Placa Caribe y la Placa Suramericana (Figura 10).



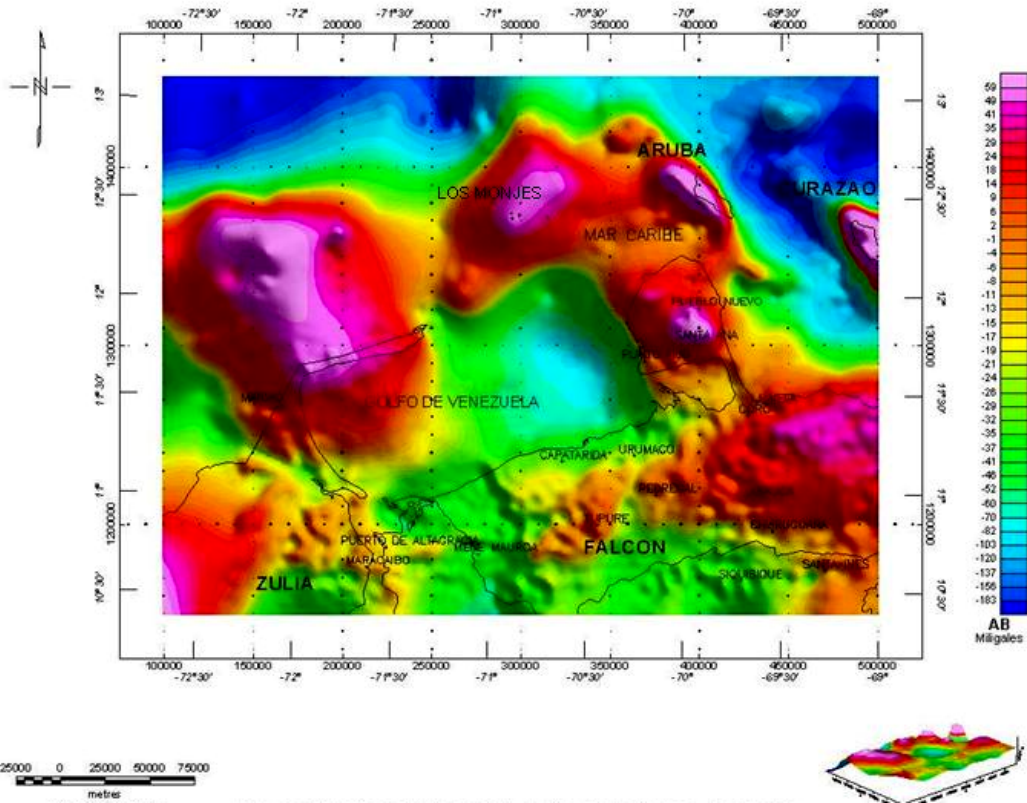


Figura 9. Mapa de anomalía de Bouguer del Golfo de Venezuela y áreas adyacentes (Díaz y Fernández, 2002)

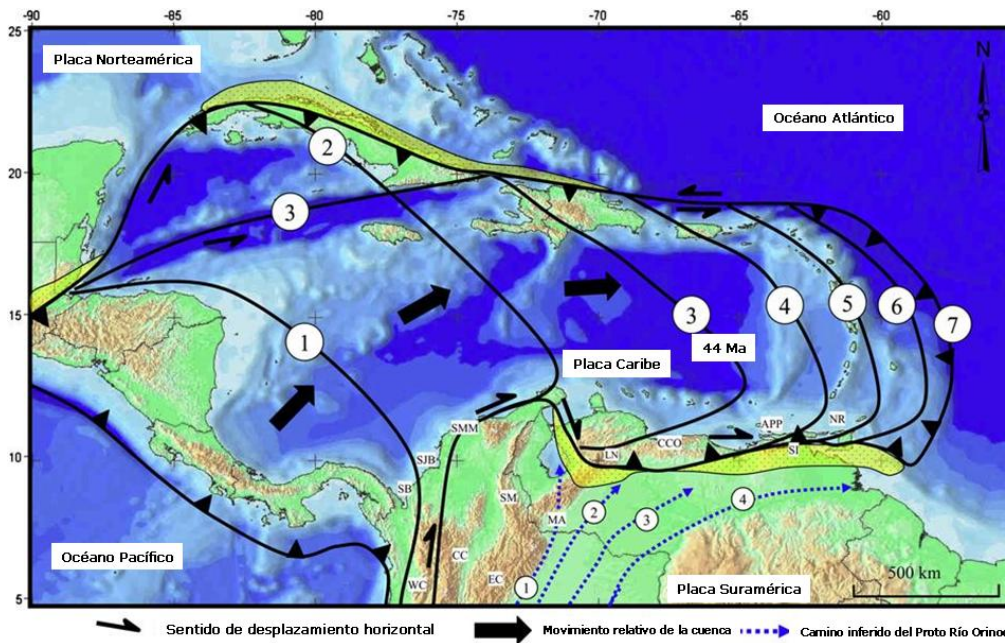


Figura 10. Desplazamiento diacrónico en dirección oeste de la placa Caribe, indicando para Mioceno medio (44 Ma) la traza de la Falla de Oca como límite Sur (Escalona y Mann, 2011; Lugo y Mann, 1995)

## Estratigrafía regional

En la Cuenca del Golfo de Venezuela no se ha definido una litoestratigrafía formal propia. Sin embargo, diferentes autores (Ortega *et al.*, 2013; Pinto *et al.*, 2011; PGO Golfo de Venezuela, 2013; Saavedra, 2010; Johnson *et al.*, 2009) correlacionan las unidades litoestratigráficas con el Surco de Urumaco y la Cuenca de Falcón. Al respecto Johnson *et al.* (2009) muestra un cuadro en el cual correlaciona unidades al noroeste de la Cuenca de Falcón y a lo largo del límite entre el Surco de Urumaco y Alto de Coro (Figura 11).

Resulta importante destacar que a pesar de la exploración petrolera que se ha llevado a cabo en la Cuenca del Golfo de Venezuela y extrapolaciones de áreas circundantes, pocos han sido los trabajos que contribuyeron al conocimiento preciso de la estratigrafía en el área. Sin embargo, el trabajo realizado por Sztrakos *et al.* (2011) aportó información concluyente a partir de la presentación de un modelo estratigráfico basado en la revisión de la estratigrafía de la parte septentrional del estado Zulia, parte occidental de Falcón, Península de La Guajira, área del Golfo de Venezuela y Cuenca de Aruba.

La Provincia nororiental (Figura 1) posiblemente no más antigua que el Neógeno, se extiende hacia el Surco de Urumaco y está limitada en su parte sur por la Falla de Lagarto. Se reconocen dos ciclos sedimentarios del Terciario, con una discordancia intermedia, descansando sobre un basamento ígneo-metamórfico de naturaleza alóctona, donde el Mioceno yace en discordancia sobre rocas alóctonas del sistema montañoso del Caribe. La Provincia Sur Occidental (Figura 1) presenta una situación diferente, capas sub-horizontales del ciclo de sedimentación más somero descansan en discordancia sobre un monoclinial de fuerte buzamiento al este, en el cual se han identificado reflectores sísmicos que posiblemente representan rocas cretácicas semejantes a las encontradas en la Plataforma del Lago de Maracaibo y en los pozos de la parte occidental del Alto de Dabajuro. En esta subcuenca está presente una secuencia cretácica (Plataforma de Dabajuro) que llegó al Jurásico (Formación La Quinta), encontrando una secuencia completa desde el Cretácico hasta el Mioceno, equivalente a la de la Cuenca de Maracaibo (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 2011).

Reconociendo el problema existente a nivel de la identificación de formaciones en algunas correlaciones estratigráficas realizadas entre la Cuenca de Falcón, Cuenca del Lago de Maracaibo y Cuenca del Golfo de Venezuela la descripción y agrupación de las formaciones ha sido realizada basándose en megasecuencias (2do o 3er orden) considerando la línea de tiempo respecto a la sedimentación de la secuencia.

En la Provincia suroccidental, según lo reportado por PGO Golfo de Venezuela (2013), Sztrakos *et al.* (2011) y Acosta (2016) el basamento de esta Provincia es de origen ígneo-metamórfico y sobre este último descansa una secuencia continua depositada desde el Cretácico hasta el Plioceno (Reciente). Las megasecuencias identificadas en orden cronológico (más antiguo a más reciente) están identificadas en la Figura 12.



Interpretaciones previas

Johnson et al. (2009)

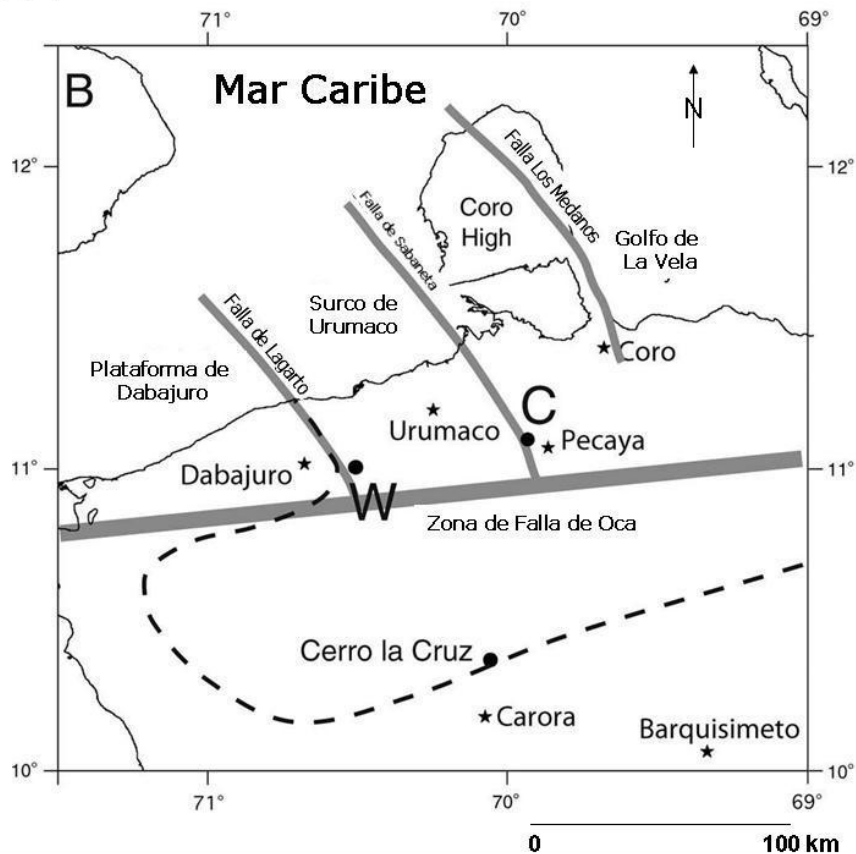
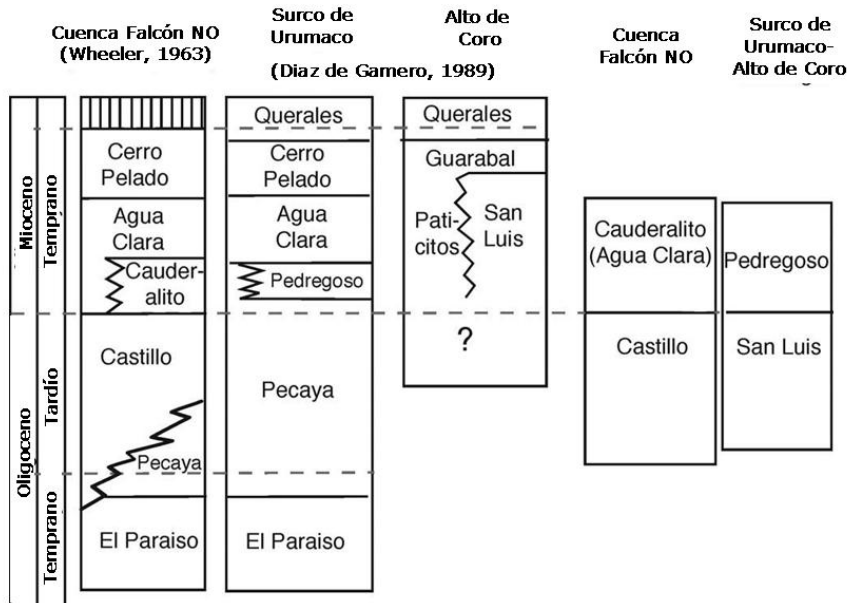


Figura 11. Cuadro de correlación resumen para las unidades Oligoceno-Mioceno tardío muestreadas en el noroeste de la Cuenca de Falcón y entre el límite Surco de Urumaco y Alto de Coro (Tomado de Johnson *et al.*, 2009)

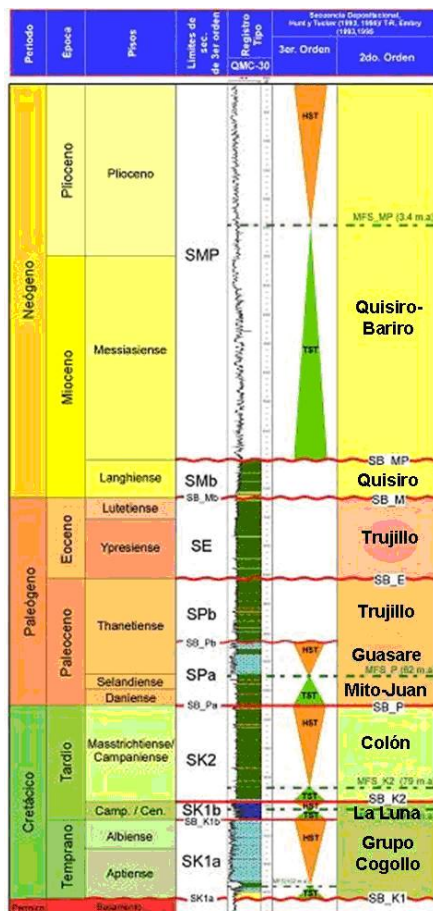


Figura 12. Columna generalizada para la Provincia suroccidental (Tomado de PGO Golfo de Venezuela, 2013)

Debido a los hallazgos de hidrocarburos realizados por la empresa mixta Cardón IV (PDVSA-ENI-REPSOL) en el año 2008, fueron realizadas las perforaciones en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela de diferentes pozos (1,2,3,4 Coral-1X, Tuna-1X y Mero-1X), lo cual permitió obtener mejor conocimiento referente a la sedimentología y estratigrafía presente en el área debido a los hallazgos de gas condensados por la empresa mixta Cardón IV (Pinto *et al.*, 2011; Sztrakos *et al.*, 2011; Ortega *et al.*, 2013; Palacios, 2013; Blanco y Mann, 2015; Acosta, 2016). Según dataciones realizadas en zircón (Baquero *et al.*, 2011), el basamento sobre el cual fueron acumulados las secuencias de la Provincia nororiental corresponde a una edad Pérmico (Figura 13). Dichas secuencias de edad neógena, descansan discordantemente sobre el basamento.

Respecto a la unidad informal conocida como “la Caliza de Perla” (Pinto *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2013; Palacios 2013), incluida en la Megasecuencia SM yacimiento principal de los hidrocarburos en esta Provincia fue descubierta por el pozo 1, en el área del Bloque Cardón IV-Oeste (Valencia y d’Alterio, 2014). Esta unidad consiste en calizas predominantemente granosoportadas (Dunham, 1962) cuyos constituyentes varían de tamaño arena a grava, principalmente algas rojas, macroforaminíferos y rodolitos, con menor

contribución de fragmentos de equinodermos, balánidos, foraminíferos bentónicos pequeños, moluscos, algas verdes y escasa fauna planctónica principalmente hacia el tope de la caliza. Estas calizas se han atribuidos a un probable banco carbonático con espesores promedios de 200 metros, sobre un alto estructural normalmente fallado (Figura 14), constituido por conglomerados terrígenos pre-miocenos y rocas ígneo-metamórficas (Pinto *et al.*, 2011).

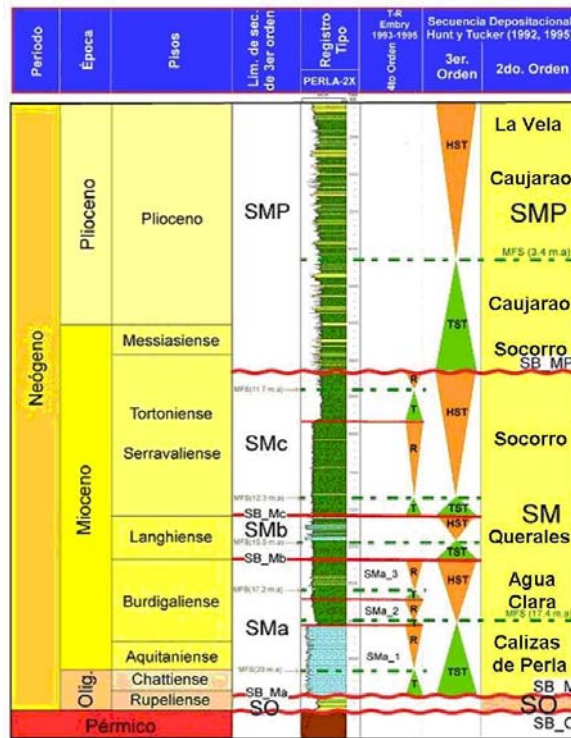


Figura 13. Columna generalizada para la Provincia nororiental (Tomado de PGO Golfo de Venezuela, 2013)

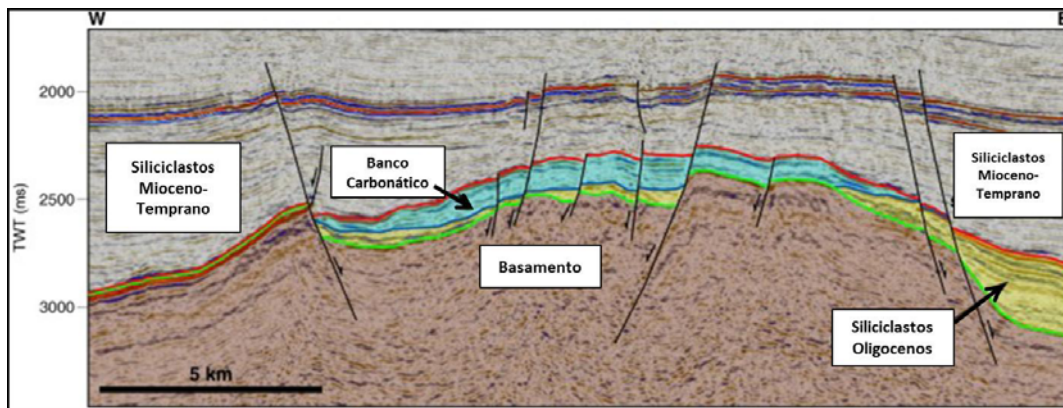


Figura 14. Imagen sísmica del banco carbonático de "Perla" (azul) donde es mostrada su relación estratigráfica y estructural (Tomado de Pinto *et al.*, 2011)

## Antecedentes

El creciente interés en la última década en la búsqueda de hidrocarburos en la Cuenca del Golfo de Venezuela está históricamente ligado a los descubrimientos realizados, en el año 2008, por el consorcio PDVSA-ENI-REPSOL en el campo Perla, sub bloque Cardón IV-Oeste, Provincia nororiental. Dicho yacimiento, descrito como yacimiento carbonático predominantemente de calizas granosoportadas (según clasificación de Dunham (1962)), con constituyentes que varían de tamaño arena a grava, principalmente algas rojas, macroforaminíferos y rodolitos, es atribuido a un probable banco carbonático con espesores promedios de doscientos (200) metros (Pinto *et al.*, 2011) y acumula reservas gigantes de gas-crudo condensado reportadas en 9,5 BPC (269.010.042.624 m<sup>3</sup>) y 82 MMB, respectivamente (Valencia y d'Alterio, 2014; Pirela y Berrios, 2013).

Previo al descubrimiento del campo Perla en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela, diferentes aportes fueron realizados a través de la ejecución de trabajos relacionados con la caracterización geológica, geoquímica y estructural de los elementos del sistema petrolero en el área (Cassani *et al.*, 1998; Mompert, 1995; Guevara *et al.*, 1977).

Con el objetivo de la evaluación geológica y formulación de recomendaciones para la explotación del Golfo de Venezuela, Guevara *et al.* (1977) presentan los resultados geofísicos y geológicos así como definición y evaluación de veinte áreas prospectivas, como parte del estudio dirigido a la determinación del potencial de hidrocarburos de toda la plataforma continental venezolana. Dicho estudio considera que existen condiciones geológicas para la presencia de acumulaciones comerciales de hidrocarburos en el área con expectativas (según evaluación de 16 áreas prospectivas) de 4.849 MMB de petróleo liviano a mediano (Figura 15).

De igual manera los autores señalan como intervalos prospectivos primarios a los carbonatos del Cretácico (Formación La Luna), así como la erosión en gran parte del Golfo de la sección del Eoceno inferior a medio, de gran importancia en la Cuenca de Maracaibo. Como posibles yacimientos (por analogía con la Cuenca de Maracaibo y afloramientos de la Península de la Guajira) proponen a los carbonatos de los grupos Yuruma y Cogollo, así como rocas del cretácico las cuales pudieron haber sido llenadas con hidrocarburos generados en las depresiones Oriental y de Castilletes. Igualmente, rocas yacimientos (facies arenosas) del Oligo-Mioceno equivalentes a las formaciones Castillo, Guarabal y La Puerta y desarrollos de facies carbonáticas equivalentes a las formaciones Sillamana, San Luis, y Jimol.

Respecto a las posibles rocas generadoras, Guevara *et al.* (1977) postulan en orden de importancia a las formaciones Agua Clara (Mioceno inferior-medio), Pecaya (Oligoceno) y Jarillal (Eoceno medio-superior) como las principales responsables de los crudos en Falcón, interpretando equivalentes en la Depresión Oriental del Golfo.

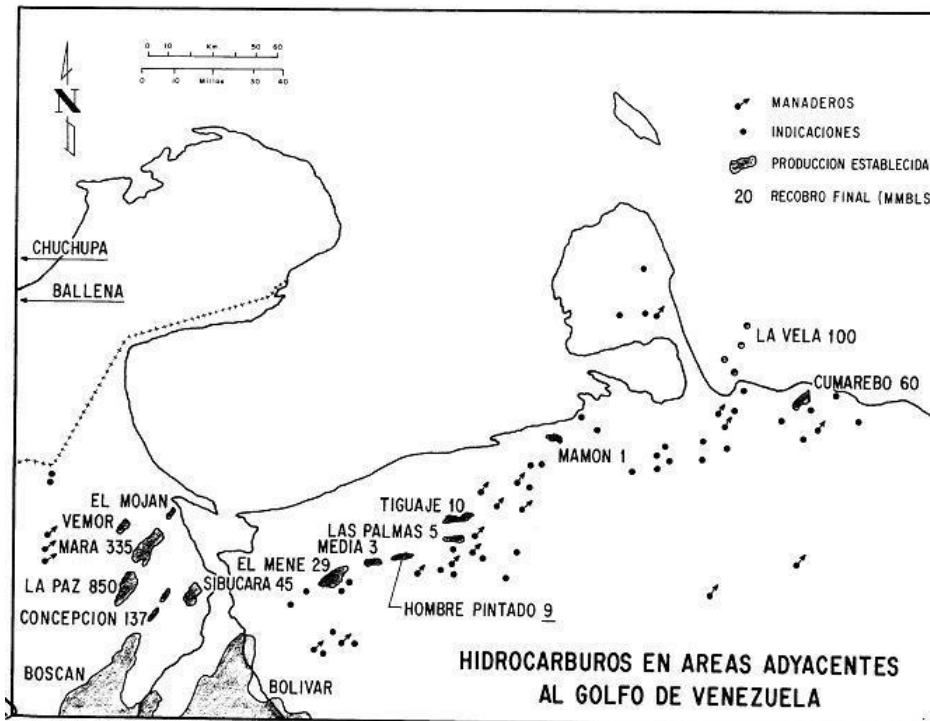


Figura 15. Hidrocarburos adyacentes al área del Golfo de Venezuela  
(Tomado de Guevara *et al.*, 1977)

En años recientes, Acosta (2016) y Pirela *et al.* (2012) realizaron análisis geoquímicos e interpretación a muestras de rocas (núcleos y canal) pertenecientes a pozos ubicados en tierra (incluido Pozo 5) y costa afuera (Pozos 1, 2, 3, 4 y 6) del área de la Cuenca del Golfo de Venezuela. Estos autores mencionan que los intervalos evaluados en la Provincia nororiental, secuencias del Neógeno y Paleógeno, no presentan características de roca madre efectiva, debido a que son secuencias inmaduras. Sin embargo, presentan valores entre medio a bueno (0,55 – 1,73 %COT) en cuanto a su riqueza orgánica. A pesar de ello indican que los intervalos de las secuencias Mioceno medio y Mioceno tardío específicamente en la parte profunda del Surco de Urumaco, podrían tener las condiciones necesarias de madurez para producir la generación de hidrocarburos livianos.

Respecto a la Provincia suroccidental, los intervalos pertenecientes principalmente al Cretácico presentan características (cantidad, calidad y madurez) que permiten considerarlas como potenciales rocas madre para los crudos encontrados en esta área.

En relación a la caracterización de hidrocarburos existen pocos pozos que, durante su perforación, han mostrado indicios de hidrocarburos al norte de la falla de Oca y en el área del Golfo de Venezuela, principalmente en la Provincia Sur Occidental del la Cuenca del Golfo de Venezuela.

Al respecto Mompert (1995) en el Pozo 5 (primer pozo profundo en el estado Zulia al norte de la falla de Oca) realizó interpretaciones de resultados geoquímicos obtenidos de veintitrés (23) muestras de roca y una (1) muestra

de crudo. El objetivo era definir la columna estratigráfica de la Provincia suroccidental del Golfo de Venezuela, verificar la presencia de crudo y determinar las características como yacimiento de las calizas del Grupo Cogollo del Cretácico, calizas arenosas de la Formación Guasare y las areniscas calcáreas de la Formación Marcelina ambas de edad Paleocena. El pozo alcanzó una profundidad final de 3396 m. Respecto a la muestra de crudo analizada Mompert (1995) reporta gravedad API igual a 23,43°, composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) con resinas y asfaltenos menor al 10%, baja relación pristano (Pr)/fitano (Ph) (0,63) y con huella cromatográfica que permite atribuir su origen marino y generación a la Formación La Luna. Respecto a los biomarcadores señala el autor que los esteranos están destruidos por el alto grado de metamorfismo orgánico experimentado por la roca madre.

Posteriormente, Cassani *et al.* (1998) realizaron la caracterización geoquímica de rocas y crudos para el Pozo 5, además del modelado de generación de hidrocarburos al norte de la Cuenca de Maracaibo. Analizaron un total de 44 muestras de núcleo en intervalos lutíticos y carbonáticos de las formaciones La Luna y Apón y una muestra de crudo. Respecto a esta última, los autores indican que se trata de un crudo marino originado de materia orgánica tipo II (tipo Formación La Luna), maduro según la distribución hacia los componentes de baja masa molecular y originado a partir de una roca madre cuyo nivel de madurez se encontraba alrededor de 1,1 %Ro (Figura 16). El alto contenido de hidrocarburos saturados (53%) y bajo contenido de asfaltenos (0,7%) son característicos de crudos maduros aunado al bajo valor encontrado para la relación Pr/Ph. Es probable que el crudo haya sido generado en las partes más profundas de área de Sinamaica, localizada al este del pozo. Por último, al interpretar los resultados generados en el modelado, Acosta (2016) señala que la expulsión de petróleo parece haber ocurrido en dos periodos (38-32 Ma y 18-0 Ma) y que la Formación La Luna pudo haber expulsado alrededor del 60-70 % de su capacidad.

Para el año 2009, las licenciatarias ENI-REPSOL comienzan la perforación del pozo 1 con el objetivo de descubrir gas no asociado en prospectos de carbonatos del Oligoceno y Mioceno temprano a una profundidad estimada de 3660 m. El pozo descubrió un yacimiento de gas metano y crudos condensados de 238 m de espesor en calizas del Oligoceno. Las pruebas de producción oficiales reportadas por Cardón IV (2009) en el intervalo de 2711 a 2874 m en la sección de calizas del Oligoceno dieron como resultado crudo de 47,8 °API. Respecto a la composición del gas, según análisis de muestras de hidrocarburos realizados con el Probador Modular de la Dinámica de Formación (MDT por sus siglas en inglés) indican la existencia de metano entre 87,1 y 87,5 % con compuestos C<sub>7</sub><sup>+</sup> entre 1,9 y 2,2 % (Cardón IV, 2009).

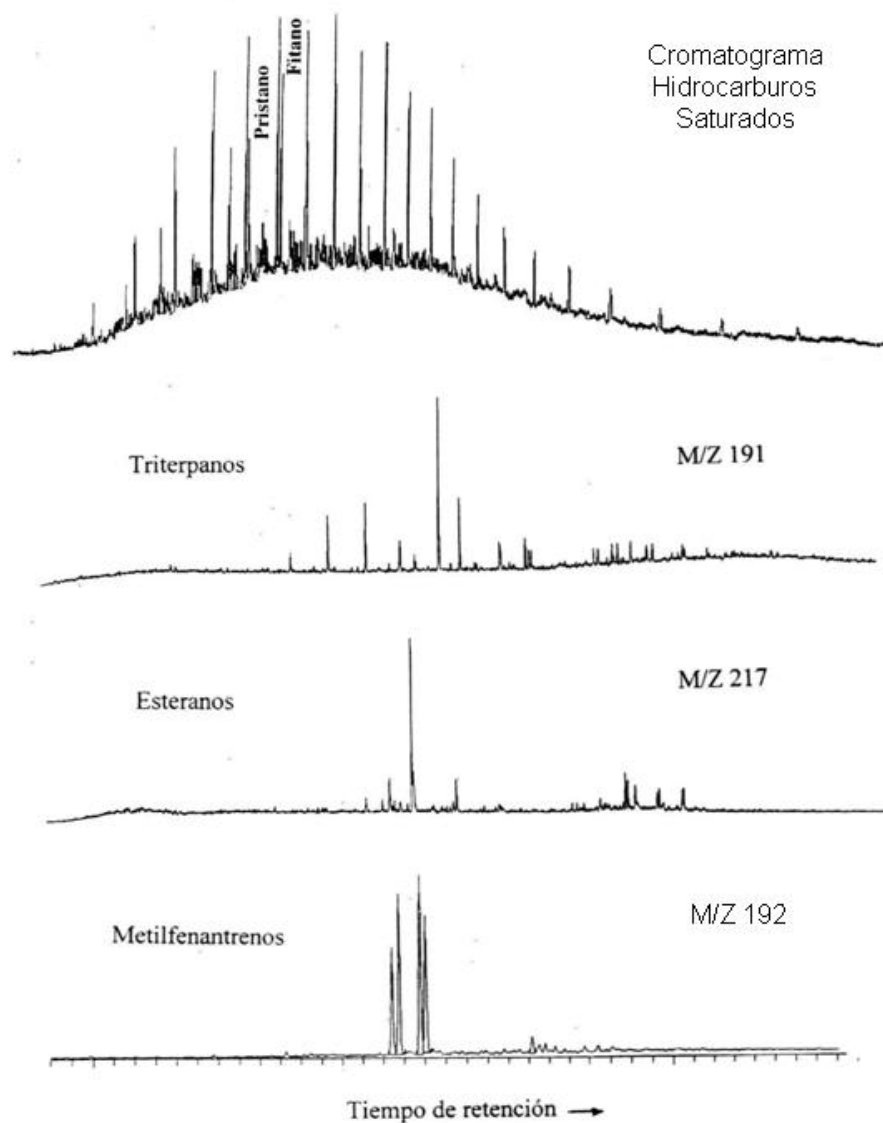


Figura 16. Cromatogramas de muestra de crudo pozo GUA-04 junto con cromatogramas de masas ion m/z 191, 217 (saturados) y 192 (aromáticos)

Impulsado por el descubrimiento realizado en el pozo 1, para el periodo comprendido entre los años 2010-2011 ENI-REPSOL continúan con la perforación de los pozos 2,3 y 4 a fin de establecer los límites y volúmenes de hidrocarburos en el yacimiento además de obtener la caracterización del fluido para la definición del plan de explotación.

La caracterización de los hidrocarburos (gas y crudo) llevada a cabo en los pozos 2 (Pirela *et al.*, 2010; Pirela y Berrios., 2013), 3 (Pérez *et al.*, 2011<sup>a</sup>; Pirela y Berrios, 2013), 4 (Pirela *et al.*, 2011) y el pozo gemelo al pozo 1 (Pérez *et al.*, 2011<sup>b</sup> y Peña, 2011) permite establecer correlaciones positivas en cuanto al origen común de los hidrocarburos encontrados en los pozos. En general para el campo Perla los resultados en la fase gaseosa reflejan valores de 95% para CH<sub>4</sub>, mayor a 4% para compuestos C<sub>2</sub><sup>+</sup> indicando origen termogénico con

características húmedas. El nivel de madurez determinado a partir de las relaciones isotópicas de diferentes alcanos (metano, etano, propano, butano, isobutano y pentano) ubica a estos gases cercanos al límite superior del craqueo primario en un rango entre 0,9 a 1,3 %Ro. En todos los trabajos los autores correlacionan su origen con una roca fuente de carácter mixto (mezcla de materia orgánica marina y terrestre) con predominio del material terrestre.

Respecto al crudo, en todos los pozos ubicados en el campo Cardón IV (1, 2, 3, 4) los autores reportan gravedades API entre 45 y 50° asociándolos a crudos livianos tipo condensados (Hunt, 1996) y una composición SARA dominada por la fracción de hidrocarburos saturados (70%) y aromáticos (30%) con ausencia de los compuestos NSO, bajo contenido de azufre, vanadio y níquel. Según la distribución de las *n*-parafinas (C<sub>15</sub><sup>+</sup>) asocian el origen del crudo a materia orgánica marina, a pesar de la alta relación Pr/Ph (>3) y la correlación de isoprenoídes que indican condiciones subóxicas. La roca madre sugerida es carácter mixto, litología siliciclástica (baja proporción de S) sedimentada en ambientes marginales a marinos y según los datos isotópicos del  $\delta^{13}\text{C}$  en crudo total correlacionada con la relación Pr/Ph la edad propuesta para la misma es Mioceno, contrastando con la roca madre por excelencia en el área de edad cretácica (Formación La Luna). Respecto a la madurez de los crudos, haciendo uso de diamondoides, proponen un amplio rango, entre 0,9 a 1,6 %Ro, afectado probablemente por mezcla de hidrocarburos con diferentes grados de evolución térmica.

En búsqueda del establecimiento de correlaciones genéticas de los hidrocarburos del campo Perla con pozos encontrados en áreas cercanas, Pérez *et al.* (2013) comparan estos hidrocarburos con los probados en la Cuenca de Maracaibo y Falcón, mostrando correlación negativa al comparar los condensados con los generados en la primera cuenca y correlación positiva (respecto a las características y condiciones de sedimentación de la roca madre) sólo con el campo Cumarebo para el caso de la Cuenca de Falcón.

De igual manera menciona que el nivel de madurez entre las diferentes cuencas varía regionalmente, siendo mayor para los hidrocarburos detectados en el Golfo de Venezuela en relación a los encontrados en el área de Falcón y Maracaibo, siendo éste último variable pero menores a los del campo Perla.

En ese mismo año, Romero (2013) realizó la caracterización geoquímica de los crudos provenientes de los campos La Vela y Cumarebo y de las rocas de edad terciaria en la cuenca norte de Falcón Oriental (intervalo Oligoceno y Mioceno tardío) para obtener información acerca de la riqueza, tipo y cantidad de materia orgánica presente. Dicho autor concluye que el análisis de los crudos reveló una clara distinción entre los crudos de los campos evaluados (La Vela y Cumarebo): (1) Respecto a la madurez, crudos del campo La Vela (0,9 %Ro) más maduros que los del campo Cumarebo (0,8 %Ro); (2) Respecto a la facies orgánicas de la roca madre, los crudos del campo La Vela indican aporte predominante de materia orgánica terrestre y están asociados con intervalos continentales probablemente de la Formación Cerro Pelado, mientras que los crudos del campo Cumarebo sugieren un aporte mixto (querógenos tipo II-III) sedimentados en ambientes marinos óxicos-subóxicos, y estarían asociados



probablemente a rocas madre de origen marino como la Formación Castillo o inclusive la Formación Pecaya.

Por otra parte, en relación al origen de los gases no hidrocarburos, Valencia y d'Alterio (2014) aplican la geoquímica isotópica para su determinación en el campo Perla, estableciendo dos fuentes principales de generación: desgasificación magmática/mantelar y disolución del carbonato que constituye el yacimiento. Concluyen que, según los valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{CCO}_2$  y gases nobles ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ;  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$ ,  $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ), el origen del  $\text{CO}_2$  no asociado al sistema petrolero es principalmente inorgánico.

Por último, con el objetivo de estimar vías de migración Acosta (2016) y Acosta y Martínez (2105) realizan modelados 2D en diferentes transectos ubicados en la Cuenca del Golfo de Venezuela (Figura 17). Para ello, fueron ajustados los parámetros de presiones capilares y permeabilidad, particularmente en aquellas áreas donde existen pozos que han comprobado la existencia de hidrocarburos y han sido declarados oficialmente yacimientos, tal y como es el caso del campo Perla. De los transectos estudiados, los autores indican que el N°6 fue definido como aquel que presenta las mejores condiciones para evaluar de manera general las vías de migración, debido a su orientación, que abarca desde el Surco de Urumaco hasta el yacimiento del Campo Perla y donde ha sido comprobada la presencia de hidrocarburos.

De la misma manera, los autores señalan en su trabajo que, los resultados obtenidos por el modelado de este transecto, desde los intervalos de roca de las secuencias SO y SMA encontradas en el Surco de Urumaco surgen los vectores de las posibles vías de migración (Figura 18), lo cual sugiere que la posible área principal de cocina para los hidrocarburos contenidos en el campo Cardón IV se encuentra en las partes profundas del Surco. Las flechas rosadas en la Figura 18 indican como los fluidos migran buzamiento arriba hasta llegar a zonas de mayor porosidad y permeabilidad (caliza del campo Perla).

Para la interrogante planteada para el pozo A referida a que aún cuando se encuentra dentro de la trayectoria de la migración de los fluidos, no está cargado de hidrocarburos, los autores soportan la respuesta en dos aspectos, a saber:

- La historia de perforación del pozo A indica que aún cuando fueron perforadas secuencias del Mioceno temprano, no fue posible probar el intervalo prospectivo descubierto, debido a problemas mecánicos y estabilidad del hoyo por lo que fue abandonado el pozo. Sin embargo, fue reportada la manifestación de un indicio de gas en el intervalo 3934 - 3703 m de profundidad.
- La estructura perforada y que permitió descubrir el Campo Cardón IV, presenta condiciones excepcionalmente favorables desde el punto de vista geométrico para la acumulación de hidrocarburos, por encontrarse en el tope de un alto estructural, aunado a las excelentes características de roca inherentes del intervalo en el cual fue definido el yacimiento.

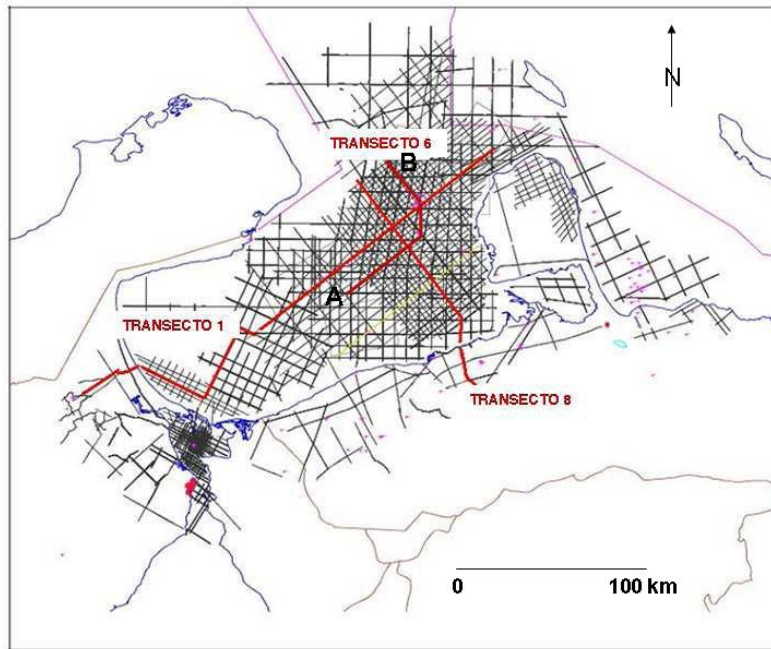


Figura 17. Transectos modelados 2D por Acosta y Martínez (2015)

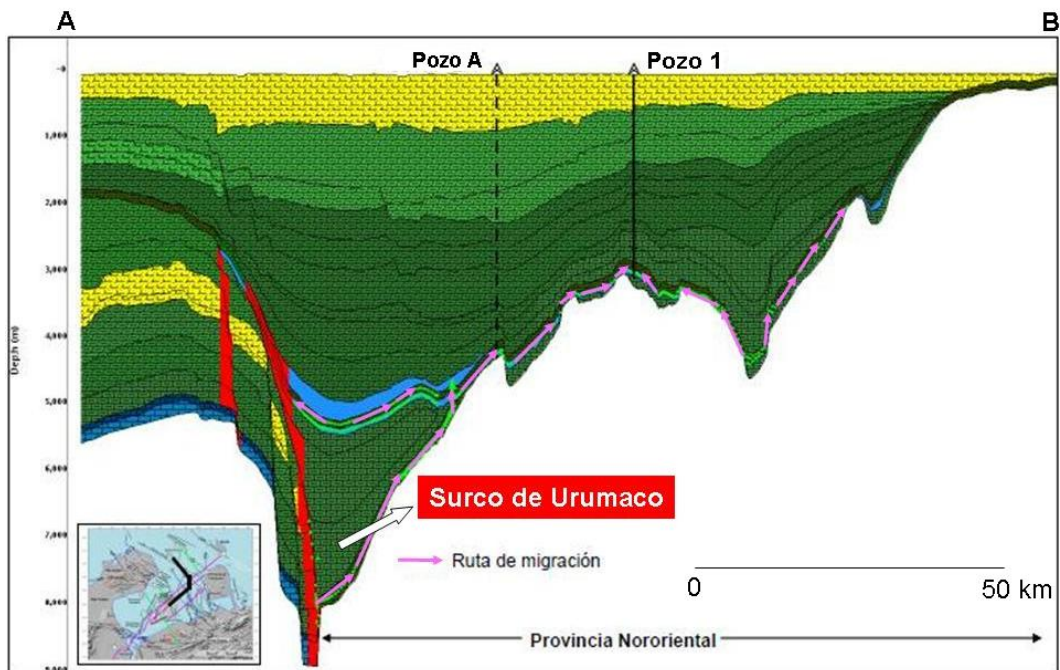


Figura 18. Evaluación preliminar de las vías de migración en el transecto N°6 (Tomado de Acosta y Martínez, 2015)

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El reciente descubrimiento, a través de la perforación del pozo 1, de las reservas contenidas en el yacimiento del campo Perla, las cuales alcanzan reservas gigantes de gas-crudo condensado reportadas en 538.020.085.248 m<sup>3</sup> y 151,8 MMBL de crudo, ha incrementando el interés por parte de la industria petrolera en materia de exploración y conocimiento de los diferentes elementos y procesos que componen el sistema petrolero en la Cuenca del Golfo de Venezuela.

Previo a las operaciones realizadas en el Bloque Cardón IV, habían sido perforados ocho (8) pozos en la Cuenca del Golfo de Venezuela, los cuales no mostraron indicios de hidrocarburos explotables comercialmente. Con el hallazgo de hidrocarburos de alta calidad y valor económico (gas-crudo condensado, 50°API) en el yacimiento carbonático (aproximadamente 275 m) en el campo Cardón IV; en la última década la investigación ha estado centrada en el entendimiento de la naturaleza y origen de dichos hidrocarburos y su correlación con los demás campos petrolíferos aledaños (tierra y costa afuera) que han sido explotados desde hace más de cincuenta (50) años.

Bajo esta premisa, diferentes trabajos han sido realizados respecto a la caracterización e identificación de alguno de los elementos del sistema petrolero (roca madre, vías de migración, sello, etc) así como propuestas de posibles vías de migración del hidrocarburo. A pesar de ello, aún persisten ciertas incógnitas relacionadas al origen, distribución, madurez y alteración entre los hidrocarburos del campo Perla y los crudos encontrados en pozos al norte de la falla de Oca, así como la relación genética de los hidrocarburos encontrados en cada Provincia de la Cuenca del Golfo de Venezuela.

A partir de lo anteriormente expuesto, son generadas interrogantes como las siguientes: ¿presentan el mismo origen los hidrocarburos encontrados en el campo Perla y los caracterizados en los pozos al norte de la falla de Oca?, ¿existe correlación respecto al origen, entre el gas y el condensado acumulados en el yacimiento?, una vez caracterizados los hidrocarburos y estableciendo la relación de su origen con el marco geológico ¿será posible definir la ubicación del área de cocina y proponer posibles vías de migración desde la zona de cocina hasta el yacimiento haciendo uso de las relaciones de  $\delta^{13}\text{C}$  en la fase gaseosa?

## METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología empleada en esta investigación. Fue dividida en dos etapas, la primera referida a la búsqueda y revisión de la información relacionada a la caracterización de crudos y gases en pozos ubicados al norte de la falla de Oca Ancón y la segunda dirigida a la determinación de la correlación del origen, madurez de los hidrocarburos encontrados en el campo Cardón IV. De igual manera en esta segunda etapa fue descrita la metodología utilizada para determinar las posibles vías de migración haciendo uso de las relaciones isotópicas de  $^{13}\text{C}$  en la fase gaseosa.

### Recopilación de datos de hidrocarburos y base de datos

Esta primera etapa consistió en la búsqueda de información disponible referida a la caracterización de fluidos encontrados en pozos ubicados al norte de la falla de Oca Ancón en la Cuenca del Golfo de Venezuela. Para ello, fue revisada la información disponible en informes técnicos, publicaciones periódicas, bases de datos de proyectos realizados en el área de estudio y carpetas de pozos, además de la información contenida en el Proyecto Visión País (VIPA, 2000). La revisión bibliográfica otorgó herramientas y conocimientos referidos al conocimiento de los modelos geológicos, marco estructural y modelado de cuencas realizados local y regionalmente en el área.

La información recopilada fue organizada en una base de datos que permitió determinar la calidad y cantidad de los mismos. La misma incluyó datos de hidrocarburos (incluyendo crudos y gases) evaluados y depurados de acuerdo a los criterios geoquímicos referenciados en la literatura en búsqueda del aumento de la confiabilidad en las posteriores interpretaciones a realizar.

Los datos incluidos en la base de datos provienen de los resultados obtenidos de los análisis geoquímicos mostrados en la Tabla 2, y determinados en las muestras de fluidos recolectadas en los pozos señalados en la Figura 1.

### Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio consistió en la determinación de la composición química, molecular y relaciones isotópicas de diferentes elementos (C, N, He, Ne, Ar, Kr, Xe) en la fase gaseosa en muestras tomadas en 13 pozos (Tabla 1). De igual manera fue recolectadas muestras de crudos en un total de 14 pozos (Tabla 1) las cuales fueron analizadas mediante cromatografía, gravedad  $^{\circ}\text{API}$ , composición SARA, tamiz molecular, biomarcadores, diamondoides, concentraciones de V, Ni y S, composición isotópica de *n*-alcanos. La Tabla 1 indica el tipo de muestra que fue recolectada en cada pozo mientras que la Figura 19 resume el esquema metodológico aplicado para cada tipo de muestra.

**Tabla 1. Tipo de muestras y número de pozos a analizar**

Área	Pozo	Tipo de muestra	
		Crudo	Gas
Cardón IV	1	X	X
	2	X	X
	3	X	X
	4	X	X
Lago de Maracaibo	5	X	
Golfo de Venezuela	6		X
La Vela	8		X
	9	X	X
	10	X	
	11	X	X
	12		X
	13		X
	14		X
	15		X
Cumarebo	16	X	
	17	X	
	18	X	
	19	X	
	20	X	
	22	X	
Paraguaná	21		X
	<b>Total</b>	<b>14</b>	<b>13</b>

### **Hidrocarburos gaseosos**

#### **Determinación de composición molecular por cromatografía de gas extendido**

Para la determinación de la composición química y molecular de las muestras fue seguido el procedimiento descrito en extenso en la norma COVENIN 2569-89. Esta norma establece el método para la determinación de la química del gas natural y de mezclas gaseosas suministrando además, datos necesarios para calcular las propiedades físicas de las muestras tales como su poder calorífico y su densidad relativa o para medir la concentración de uno o más componentes en una mezcla.

El método de gas extendido se basa en la separación física por cromatografía de gases de los componentes de una muestra y su posterior comparación con

los componentes correspondientes a una mezcla de referencia. La composición de la muestra se calcula comparando las alturas, las áreas de las señales o ambos, con los valores obtenidos con el patrón de referencia. El equipo dispone de dos columnas, una de adsorción y otra de separación. En la primera son separados completamente el oxígeno, nitrógeno y el metano. La segunda debe separar los compuestos del etano en adelante y el CO<sub>2</sub>.

El gas de arrastre usado para el análisis sucesivo de las muestras en la columna de separación a fin de garantizar la no contaminación de la muestra fue Helio. La muestra es inyectada y en el momento apropiado, es realizada la inversión de flujo para separar en forma agrupada los componentes más pesados. A partir de ello, es determinado el factor de respuesta de cada componente en la mezcla de calibración. Con esta primera corrida se logran separar los componentes más pesados que el metano y el CO<sub>2</sub>.

Posteriormente, una segunda corrida es realizada para la determinación de metano, oxígeno y nitrógeno. Para metano el volumen de la muestra no debe ser superior a 0,5 mL. Para la determinación, usando helio o hidrógeno como gas de arrastre, se inyecta la mezcla de referencia y son calculados los factores de respuesta para los componentes de la misma y posteriormente se inyecta la muestra. En caso tal que sea requerido, es determinado un factor de respuesta para nitrógeno y oxígeno en aire. El aire se introduce a una presión reducida, medida con precisión, o a partir de la mezcla diluida con helio.

**Tabla 2. Análisis realizados en muestras de hidrocarburos**

Tipo de Muestra	
Líquidos	Gases
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cromatografía de gases (CG) crudo total</li> <li>• CG C<sub>15</sub><sup>-</sup></li>   <li>• Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés)</li>   <li>• Tamiz molecular para compuestos saturados</li> <li>• CG-Espectrometría de masa (EM) para biomarcadores y marcadores aromáticos</li> <li>• CG C<sub>15</sub><sup>+</sup></li> <li>• <math>\delta^{13}\text{C}</math> crudo total y fracciones SARA</li> <li>• Determinación cualitativa de diamondoides</li> <li>• Determinación de V, Ni y S</li> <li>• Determinación de °API</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CG extendida</li>   <li>• Relaciones isotópicas de <math>\delta^{13}\text{C}</math> en metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano y CO<sub>2</sub></li> <li>• Relaciones isotópicas en gases nobles <math>^3\text{He}/^4\text{He}</math>, <math>^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}</math>; <math>^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}</math>, <math>^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}</math>, <math>^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}</math></li> <li>• Relaciones isotópicas de <math>\delta^{15}\text{N}</math></li> </ul>

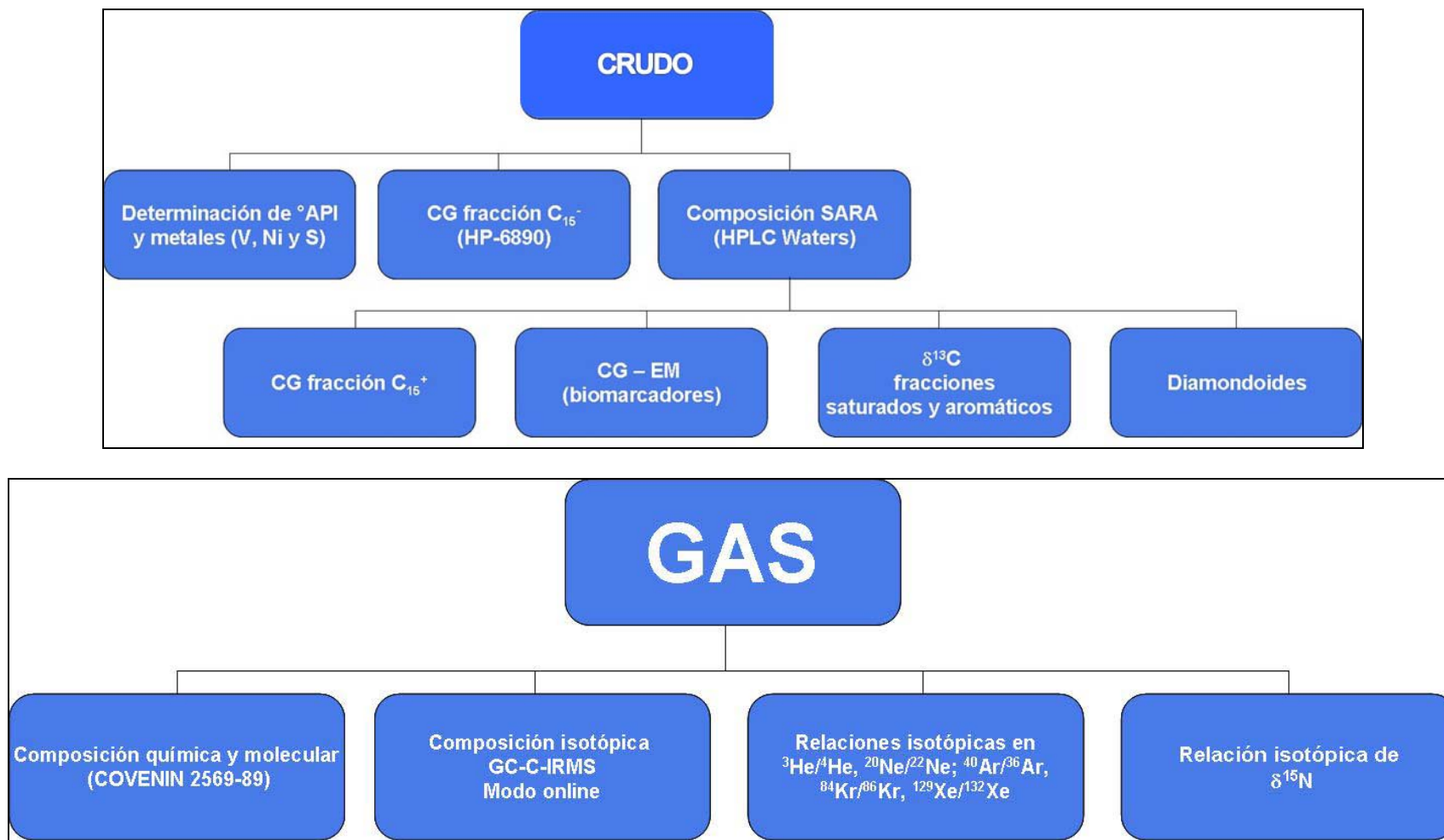


Figura 19. Esquema metodológico aplicado para cada tipo de muestra



### **Determinación de $\delta^{13}\text{C}$ en muestras de gas**

La composición isotópica de las muestras de gas fue determinada utilizando cromatografía de gases (CG) de relaciones isotópicas (GC-C-IRMS por sus siglas en inglés). El sistema utilizado es de flujo continuo u “Online” y está conformado por un cromatógrafo de gases (Trace GC Ultra, Thermo Scientific) conectado a una interfase (GC Combustion III, Finigan) y acoplado a un espectrómetro de masa de relaciones isotópicas (Delta V Plus, Thermo Scientific). Los hidrocarburos presentes en la muestra son separados en el cromatógrafo y posteriormente oxidados a  $\text{CO}_2$  en un reactor de combustión a  $900^\circ\text{C}$ . Posteriormente el  $\text{CO}_2$  es transferido por flujo continuo de He al espectrómetro de masas mediante líneas capilares para la determinación de la relación isotópica.

Las condiciones cromatográficas del análisis fueron: columna cromatográfica CP-PoraBond Q (25mx; 0,32 mm), temperatura del inyector  $100^\circ\text{C}$ , temperatura de la columna  $24^\circ\text{C}$  (isotérmico), gas de arrastre utilizado He con flujo constante de 1,5 mL/min.

Para el análisis de cada muestra fue transferido, utilizando líneas de vacío, una alícuota de 20 mL a un frasco de vidrio con sello hermético de goma. Posteriormente, fueron recolectados volúmenes de muestra entre 10 y 100  $\mu\text{L}$  para ser inyectados en el cromatógrafo. La inyección de la muestra fue realizada por triplicado.

Para evaluar las condiciones del sistema y garantizar la reproducibilidad de los resultados fue analizado, junto con las muestras, un material de referencia internacional (RM 8561, gas metano de origen biogénico) siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el análisis de las muestras.

Por otro lado, para la determinación de la composición química y porcentual de las muestras de gas mediante el análisis de gas extendido de gas natural fueron seguidos los procedimientos descritos en la Norma AE-0248,05.

## **Hidrocarburos líquidos**

### **Cromatografía de C<sub>15</sub>**

El análisis de la fracción liviana de los crudos fue realizado en un cromatógrafo de gases HP-6890 provisto de una columna tipo PNA de 1,05 m, con programación de temperatura, helio como gas de arrastre y un detector FID (detector de Ionización a la Llama); el equipo posee un programa diseñado para el reconocimiento de las señales correspondientes a los hidrocarburos saturados y aromáticos presentes en cada muestra (sistema DHA: Detailed Hydrocarbons Analysis)

### **Composición SARA (HPLC)**

Para realizar la determinación de la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) se utilizó un equipo HPLC WATERS provisto de un controlador 600, un detector rotatable de absorbancia 486 nm y un refractómetro diferencial 410.

Primero se separaron los asfaltenos mediante la adición de *n*-heptano. Luego para la separación de la fracción de maltenos en sus componentes principales: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas, 100 mg de maltenos fueron disueltos en *n*-hexano e inyectados en un equipo de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC, por siglas en inglés). En el equipo la muestra pasa a través de una pre-columna donde quedan adsorbidas las resinas y el remanente atraviesa una columna de sílica gel 60-200 mesh de 90 cm de largo. El equipo está programado para que transcurridos ocho (8) minutos comience la separación de los hidrocarburos saturados y a los diez y ocho (18) minutos separe la fracción de aromáticos con un flujo de *n*-hexano.

Para extraer las resinas de la pre-columna se hace pasar una mezcla 80% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10% metanol (CH<sub>3</sub>OH), 10% acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O). Por último, son evaporados los solventes de las tres fracciones para cuantificar cada una de éstas.

### **Inclusión en tamiz molecular a la fracción saturada para el estudio de biomarcadores saturados. Evaluación de compuestos aromáticos**

La inclusión con tamiz molecular es un procedimiento analítico aplicado en la separación de las parafinas normales de las iso y cicloparafinas usando tamices moleculares (Zhou *et al.*, 2003). Su fundamento científico reside en la capacidad de adsorción de las cadenas rectas -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- por parte de los poros de los tamices moleculares de 5 Å, mejorando la calidad de los resultados analíticos obtenidos de CG y CG-EM. El procedimiento experimental desarrollado y aplicado en los laboratorios de Geoquímica Orgánica de PDVSA-Intevp es el siguiente:

Fue disuelto una porción de la fracción saturada en iso-octano en un vial con tapa. Posteriormente, se agregó el tamiz molecular (previamente activado) y se tapa. Se colocó en un horno a 80-90 °C por 2 días con agitación ocasional. La solución es transferida a otro vial. El tamiz fue lavado con una solución caliente de iso-octano y combinado con la solución original del segundo vial. El solvente se evapora en corriente de N<sub>2</sub>, para el posterior análisis de los iso- y cicloalcanos por CG-EM (Armanios *et al.*, 1994).

### **Análisis de biomarcadores convencionales en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos por CG-EM**

Los biomarcadores saturados por CG-EM fueron obtenidos mediante una columna de DB-1 de 60 m x 0,32 mm con un espesor de película de 0,25 µm. La temperatura inicial del horno es de 160°C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. La presión de inyección del flujo del gas de arrastre (helio 99,95% pureza) es de 16 psi. En el caso del análisis de los biomarcadores aromáticos, los análisis fueron realizados en una columna capilar DB-5 de sílica fundida de 30 m x 0,25 mm con una película de espesor de 0,25 µm utilizando helio como gas de arrastre. Para el análisis, la temperatura fue programada manteniendo un valor de 65°C por 2 min, e incrementándose luego hasta 300°C a una tasa de 6°C/min y manteniendo una isoterma a 300°C por 20 min.

El equipo disponible, modelo HP-6890 cuenta con un detector selectivo de masas HP-5973 cuádruplo MSD en el cual las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos son analizadas por CG-EM. Las muestras se analizaron por el método de selección de iones monitoreados (m/z 177, 191, 217, 218 y 412 para hidrocarburos saturados y m/z 178, 184, 192, 198, y 231 para hidrocarburos aromáticos), en el que solo son analizados iones específicos y su adquisición y procesamiento es realizado con el programa Chemstation.

### **Cromatografía de gases, fracción C<sub>15</sub><sup>+</sup>**

Para preparar soluciones de una concentración de 1x10<sup>-5</sup> g/L en disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), fue disuelta la fracción de hidrocarburos saturados e inyectados 0,2 µL en cromatógrafo modelo HP-6890, para su análisis.

Las muestras inyectadas fueron vaporizadas rápidamente y llevadas hacia la columna por un gas de arrastre. Como resultado de diferencias de presiones de vapor con respecto a la fase líquida y a diferencias de solubilidad o afinidad con esta última, son separados los compuestos.

La velocidad de desplazamiento de una molécula particular a lo largo de la columna depende de cuánto tiempo permanezca en la fase vapor (en la cual puede ser arrastrada hacia el detector) y cuánto tiempo permanezca inmóvil en la fase estacionaria. En general, las moléculas más pesadas son más lentas que las livianas y las polares más que las neutras. Durante el análisis, el horno es calentado gradualmente para incrementar la volatilidad y movilidad de las moléculas más pesadas.

A medida que los compuestos emergen de la columna son detectados en un detector FID y producen una señal directamente proporcional a su concentración en la muestra. La identificación de las señales fue llevada a cabo por comparación de los tiempos de retención con los de un patrón conocido. El integrador acoplado al FID proporciona los valores de las áreas bajo las señales, las cuales son utilizadas en su cuantificación.

Este análisis se utiliza para determinar la distribución de *n*-alcanos y para identificar los isoprenoides fitano (Ph) y pristano (Pr). Además de aportar información valiosa acerca de ambiente de depositación, grado de madurez térmica, efecto de la biodegradación y migración entre otros.

### **Determinación del $\delta^{13}\text{C}$ en el crudo total y las fracciones saturadas y aromáticas**

Los análisis isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  relativo al estándar *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB por sus siglas en inglés), fueron realizados por dos diferentes modalidades de introducción de muestras al equipo. Las fracciones de saturados y aromáticos se analizaron por flujo continuo y la muestra de crudo total, por "dual inlet", utilizando como patrón interno la Acetanilida ( $\delta^{13}\text{C}$  VPDB:  $-30,66 \pm 0,05 \text{ ‰}$ ). Cada muestra fue analizada un mínimo de cinco (5) veces para la determinación de su valor isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  VPDB.

### **Estudios de compuestos específicos: Identificación de diamondoides**

Para la identificación y análisis de los compuestos específicos, fueron aplicados patrones certificados de cada uno de los compuestos a estudiar: adamantano (m/z 136), 1-metiladamantano (m/z 135), 1,3-dimetiladamantano (m/z 149), 1,3,5-trimetiladamantano (m/z 163), 2-metiladamantano (m/z 135), cis-1,4-dimetiladamantano (m/z 149), trans-1,4-dimetiladamantano (m/z 149), 1,2-dimetiladamantano (m/z 149), 1-etiladamantano (m/z 135), 1-etil-3-metiladamantano (m/z 149), 2-etiladamantano (m/z 135), diamantano (m/z 188) y 1-metildiamantano (m/z 187). Dichos patrones permitieron la identificación específica de los compuestos. Estos fueron analizados en un Cromatógrafo de Gas marca Agilent modelo 6890N acoplado a un Espectrómetro de Masas modelo Agilent 5973N.

### **Determinación de la $^{\circ}\text{API}$**

La gravedad API para cada muestra de crudo fue determinada por el procedimiento descrito en la norma ASTM D-1298-12b a través de un hidrómetro SBS-3500 que usa tecnología de oscilación de tubo-U. En el procedimiento la muestra es colocada en un recipiente para medir la frecuencia de oscilación a partir de la cual es calculado el valor de densidad.

### **Determinación del contenido de Vanadio (V), Níquel (Ni) y Azufre (S)**

Para la determinación del contenido de V y Ni fue aplicada espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP, por sus siglas en inglés) cumpliendo con el procedimiento descrito en la norma COVENIN 2044-2007. En este método de análisis la muestra es calcinada y posteriormente sus cenizas son disueltas en disolución ácida para la cuantificación de Ni y V. Los valores obtenidos representan la cantidad total del elemento en la muestra.

En la determinación de S fue aplicado el procedimiento descrito en la norma ASTM D2622-10 usando espectroscopía de rayos X por longitud de onda dispersiva (WDRFX, por sus siglas en inglés).

### **Metodología para identificación de posibles vías de migración**

En primer lugar, los datos de la fase gaseosa para cada pozo fueron descritos haciendo uso del diagrama aplicado a gases o GASTAR (Figura 20; Márquez *et al.*, 2013; Prinzhofer *et al.*, 2000) para estudiar los principales procesos (madurez, eficiencia de acumulación y migración segregativa) que afectan la huella química e isotópica de las muestras. Para ello fueron normalizados, once parámetros geoquímicos ( $C_1/C_2$ ,  $C_2/C_3$ ,  $iC_4/nC_4$ ,  $\delta^{13}C_1$ ,  $\delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}C_3$ ,  $\delta^{13}iC_4$ ,  $\delta^{13}nC_4$ ,  $\delta^{13}C_3 - \delta^{13}C_2$ ,  $\delta^{13}nC_4 - \delta^{13}iC_4$ , y  $\delta^{13}C_2 - \delta^{13}C_1$ ).

Posterior a la representación de la fase gaseosa en GASTAR, fue aplicada estadística multivariada, específicamente análisis de componentes principales para obtener los parámetros V1 y V2 los cuales representan vectores de auto valores asociados con madurez y migración de los gases, respectivamente.

Los valores de los parámetros obtenidos para V2 (vector de auto valor asociado a migración) fueron cartografiados según al pozo correspondiente, permitiendo obtener indicios de dirección de migración.

Por último, haciendo uso de los resultados obtenidos en el modelado 2D realizado por Acosta (2016) y Acosta y Martínez (2015) respecto a la ubicación de la cocina en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela, fueron graficados los valores de los parámetros V2 y V1 con relación a la distancia desde la parte más profunda del Surco de Urumaco para discernir la existencia de una segregación debido al transporte del gas desde la cocina hasta el yacimiento carbonático, y se presentaría como soporte a la información propuesta por los estudios anteriores.

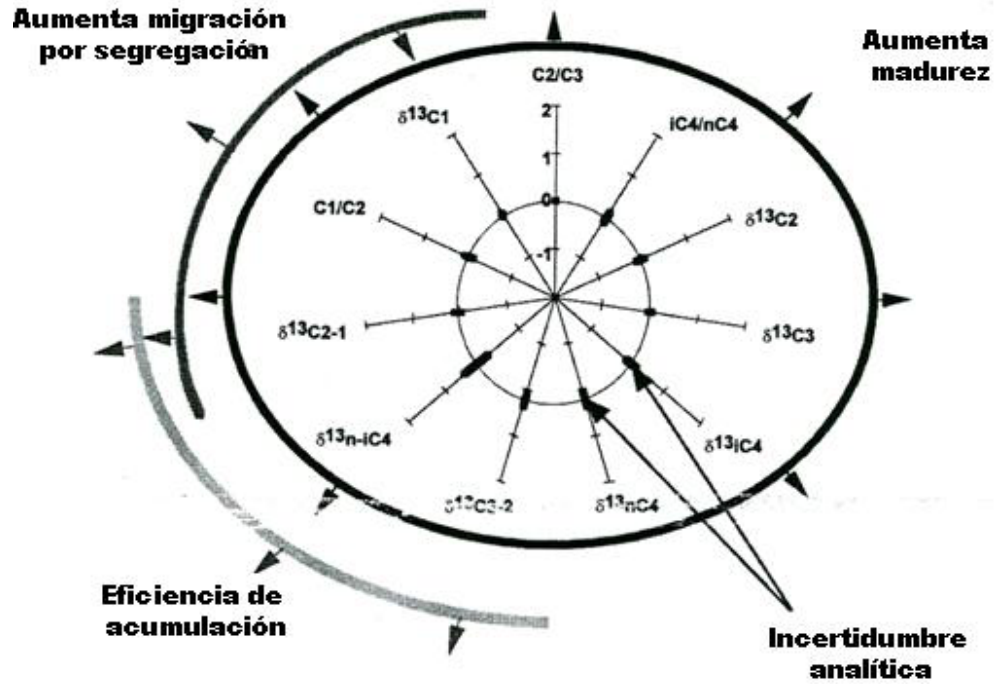


Figura 20. Principio de GASTAR incluyendo los tres procesos principales que afectan los once (11) parámetros geoquímicos normalizados (Prinzhofer *et al.*, 2000)

## ALCANCE

La presente investigación pretende establecer las características geoquímicas del fluido (gas y crudo condensado) encontrado en el campo Cardón IV de la Cuenca del Golfo de Venezuela. De igual manera, aportar valiosa información al entendimiento de las condiciones especiales y necesarias para la generación y acumulación del tipo de hidrocarburos (crudo y gas) en el yacimiento carbonático con mayor espesor en el mundo. Ambos aspectos contribuirán a la formulación e identificación de los elementos del sistema petrolero, así como en las diferentes propuestas de localizaciones futuras en el área de estudio.

## PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan la caracterización geoquímica de los diferentes fluidos (crudo y gas) así como la determinación de procesos post acumulación que pudieran haber afectado la composición original de los hidrocarburos.

### **Caracterización geoquímica de hidrocarburos líquidos**

La caracterización geoquímica de los crudos estuvo centrada en los resultados obtenidos en las fracciones livianas del crudo (aromáticos y saturados) de los siguientes análisis: °API, concentración de metales (V y Ni) y S, cromatografía de la fracción  $C_{15}^-$  y  $C_{15}^+$ , concentración de las fracciones SARA,  $\delta^{13}C$  en hidrocarburos saturados y aromáticos, relaciones en biomarcadores y marcadores aromáticos y diamondoides.

#### **Concentración SARA y °API**

Los altos valores obtenidos en la determinación de la °API (~49) en los crudos pertenecientes al campo Cardón IV (pozos 1, 2, 3 y 4) corresponden a crudos livianos tipo condensado según la clasificación propuesta en la norma ASTM D1250-80. Generalmente las características físicas y químicas de este tipo de crudo sugiere una composición química dominada por hidrocarburos de bajo peso molecular ( $C_5-C_8$ ; Shipeng *et al.* 2014) contenidos en las fracciones más livianas (hidrocarburos saturados y aromáticos) y en menor proporción hidrocarburos contenidos en las fracciones de resinas y asfaltenos, tal y como es mostrado en la Tabla 3.

La Figura 21 muestra los resultados obtenidos para la concentración SARA de los crudos condensados en el campo Cardón IV en el que se aprecia el predominio de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos (> 95%; promedio 99%) sobre resinas y asfaltenos (< 3,1%; promedio 1,25%) lo cual guarda relación con los resultados reportados previamente para °API y los clasifica como crudos parafínicos (concentración de hidrocarburos saturados > 50%). De igual manera presenta una composición similar con los crudos encontrados en los campos La Vela (9-11) (hidrocarburos saturados > 70%) y Cumarebo (16-20) (hidrocarburos saturados > 60%) ubicados en el área de Falcón.

Las relaciones entre los índices de *n*-heptano (%H) e iso-heptano (I) (Figura 22), usada en principio por Thompson (1983) para distinguir entre crudos generados por distintos tipos de rocas madre, refleja el carácter parafínico de los crudos condensados en el campo Cardón IV (pozos 1-4) y la muestra correspondiente al campo Cumarebo (22), siguiendo además la línea de tendencia de aumento en madurez asociada a alifáticos. Para el caso del conjunto de muestras restantes, reconocidos como crudos condensados según su composición SARA, no fue posible obtener correlación a través de las relaciones propuestas por Thompson (1983) motivado a la falta de información relacionada con análisis en la fracción  $C_{15}^-$  de estos crudos.



**Tabla 3. Composición SARA, °API, concentración de S, V y Ni de los crudos**

Área	Pozos	%S ± 0,6	%A ± 1,5	%R ± 1,7	%Asf ± 0,1	°API ± 0,4	%Azufre ± 0,2(%)	V ±0,01 (ppm)	Ni ± 0,1 (ppm)	Relación V/Ni
<b>Cardón IV Campo Perla</b>	<b>1</b>	69,5	30,5	n.d	n.d	50,0	2,0	0,03	3,0	0,01
	<b>2</b>	66,1	32,8	1,0	n.d	48,7	1,0	0,03	1,0	0,03
	<b>3</b>	70,9	26,1	3,1	n.d	50,9	3,0	0,03	2,0	0,02
	<b>4</b>	72,3	26,8	0,9	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
<b>Lago de Maracaibo</b>	<b>5</b>	52,9	36,1	10,3	0,7	21,5	n.d	22,30	4,0	5,60
<b>La Vela</b>	<b>9</b>	73,5	20,3	5,9	0,3	44,8	0,2	0,90	1,9	0,50
	<b>10</b>	64,9	30,0	4,9	0,2	n.d	0,2	1,00	1,9	0,50
	<b>11</b>	71,8	21,1	n.d	0,5	37,1	0,2	2,00	4,9	0,40
<b>Cumarebo</b>	<b>16</b>	72,2	21,4	6,1	0,3	48,6	0,2	1,00	5,0	0,20
	<b>17</b>	62,7	29,6	7,6	0,2	45,3	0,2	2,00	5,0	0,40
	<b>18</b>	72,6	22,2	n.d	0,2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	<b>19</b>	64,6	28,3	7,1	0,1	n.d	0,2	0,90	2,9	0,30
	<b>20</b>	71,8	21,9	6,2	0,1	n.d	0,2	0,60	2,9	2,10
	<b>22</b>	n.d	n.d	n.d	n.d	42,5	0,2	0,90	2,9	0,50

%S = concentración de hidrocarburos saturados

%A = concentración de hidrocarburos aromáticos

%R = concentración de resinas

%Asf= concentración de asfaltenos

n.d = No determinado

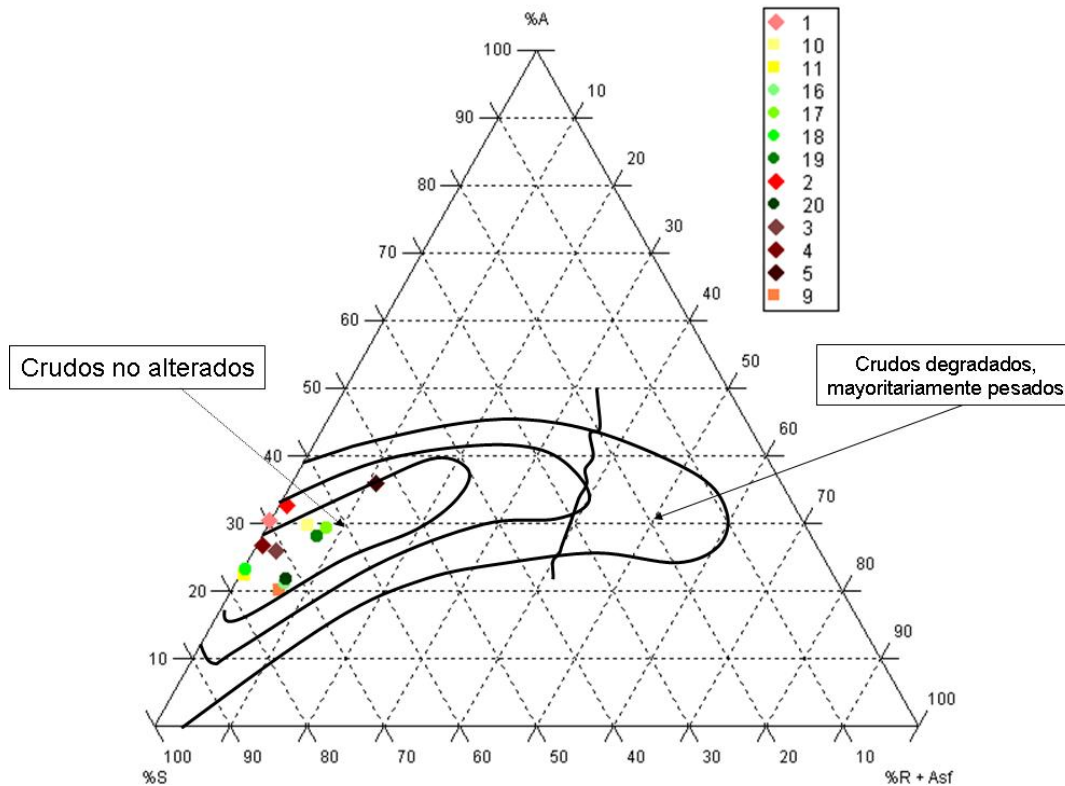
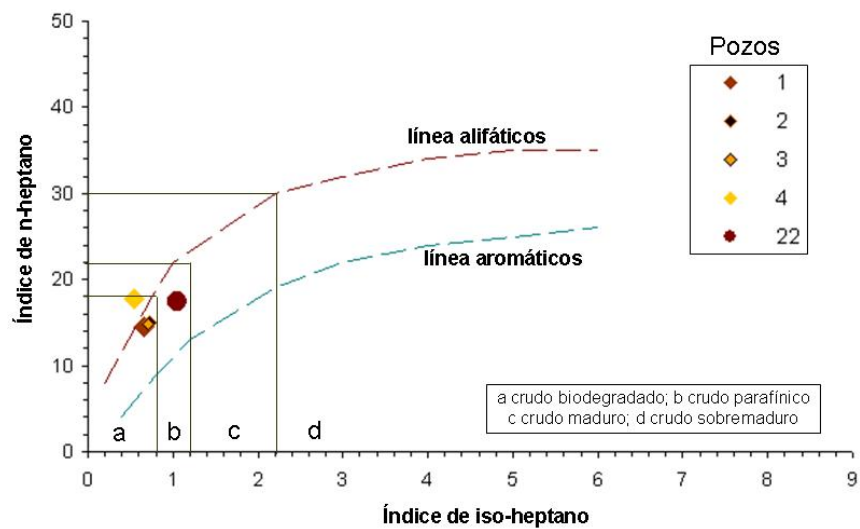


Figura 21. Concentraciones SARA para crudos en el área de estudio (Tissot y Welte, 1984)



% H= Relación entre los *n*-alcanos a naftenos

I= Relación entre los iso-alcanos a naftenos

Figura 22. Índice de *n*-heptano (%H) vs. Índice de iso-heptano (I) para crudos condensados (Shipeng *et al.*, 2014; Thompson, 1983)

## Concentración de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S)

Por otro lado, reconociendo la importancia del estudio de los elementos traza en crudos y su uso en la clasificación en familias como un aspecto relevante en la exploración del petróleo, fueron determinadas las concentraciones de S, V y Ni en los crudos condensados del campo Cardón IV (pozos 1, 2, 3 y 4). En general las concentraciones obtenidas fueron considerablemente bajas (Tabla 3), en algunos casos por debajo del límite de detección del equipo usado para la determinación.

La proporción de S en los crudos ha sido relacionada con las condiciones de sedimentación de la roca madre. Las bajas concentraciones reportadas en los crudos condensados hacen suponer que éstos fueron generados a partir de una roca madre de litología siliclástica (lutita), esto último basados en que el S disponible el medio bajo estas condiciones se combina con el hierro (Fe) y disminuye la incorporación del S dentro la materia orgánica durante la diagénesis. Igualmente deben estar relacionadas las bajas concentraciones de S con los altos valores para °API reportados en los crudos condensados, considerando que la mayoría de los compuestos de azufre están en las fracciones de resinas y asfaltenos en el crudo (en muy bajas concentraciones en este tipo de crudo) cuyas °API se ubican en el rango entre 5-20 °API (Hunt, 1996).

Esto último presenta correlación positiva con las bajas concentraciones encontradas para V y Ni en los crudos condensados (Tabla 3) debido a que estos metales son acumulados preferencialmente en los complejos de porfirinas asociados a las resinas y asfaltenos. Bajo condiciones disóxicas a óxicas durante la sedimentación de la roca madre la especie de vanadio predominante es de vanadato, que por sus características no se puede incorporar en la estructura de las porfirinas, mientras que el níquel ( $Ni^{2+}$ ) si lo hace (Lewan, 1984). Esto se indica por la baja relación V/Ni ( $< 1,0$ ) para las muestras de los pozos 1, 2 y 3.

De acuerdo con las relaciones V/Ni los crudos en este estudio pueden ser diferenciados en tres familias de crudos, coincidentes con su área de ubicación (Figura 23). Dichas familias de crudo son: (a) crudos con relaciones V/Ni  $< 0,1$  (promedio 0,02) pertenecientes al Campo Cardón IV; (b) crudos con relaciones V/Ni entre 0,2 y 0,4 (promedio 0,29) del área de Cumarebo y (c) crudos con relaciones V/Ni superiores a 0,4 pertenecientes al Campo La Vela. Dichas diferencias encontradas entre las familias de crudo podrían estar relacionadas a variaciones en las condiciones de Eh y pH durante la sedimentación del roca madre (Lewan, 1984) y/o por cambios de facies litológicas dentro de una misma roca fuente (López y Lo Mónaco, 2010).

A pesar de las diferencias encontradas en las relaciones V/Ni para los crudos, la Figura 24 sugiere que los crudos condensados del campo Cardón IV (pozos 1, 2 y 3) fueron generados por una roca madre depositada en ambientes marginales a marinos, al igual que los crudos ubicados al este de Falcón (Campos La Vela y Cumarebo). Ello coincide con el ambiente de sedimentación reportado por Proyecto de Generación de Oportunidades (PGO) Golfo de

Venezuela (2013), a través de estudios bioestratigráficos y sedimentológicos en el pozo 3, para la posible roca generadora de los crudos encontrados en la Provincia Nororiental identificada como secuencia SMA por Acosta (2016) y considerada un equivalente en tiempo de la Formación Agua Clara.

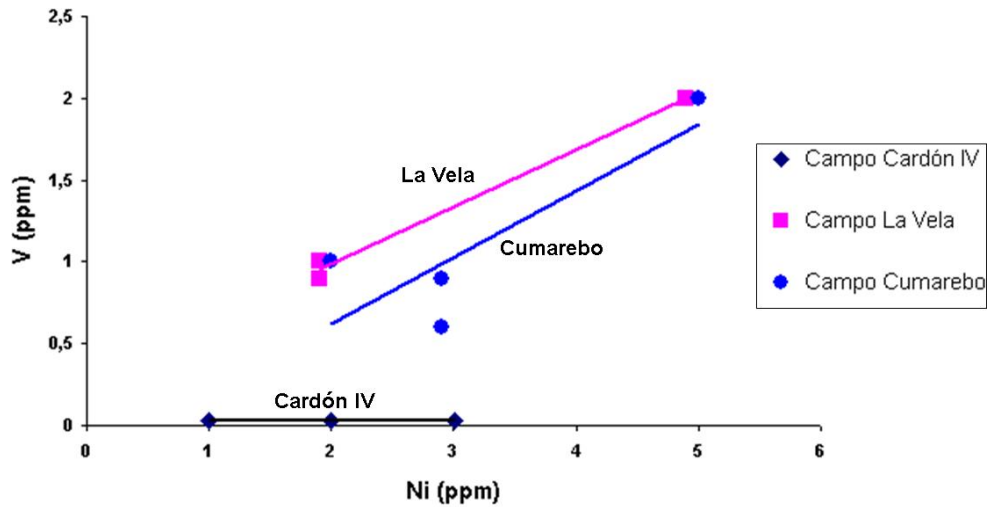


Figura 23. V vs. Ni en los crudos analizados coincidentes con el área de ubicación

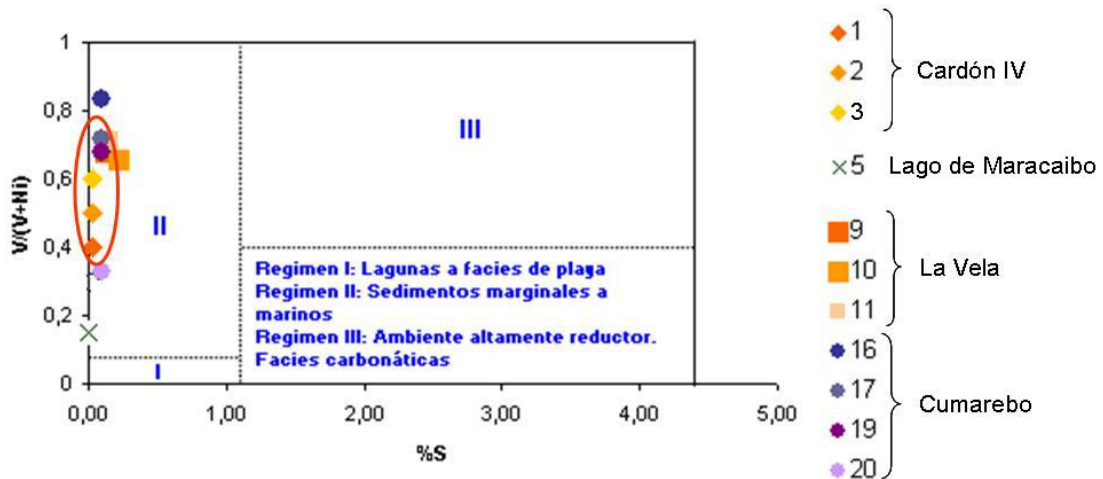


Figura 24. Correlación entre  $V/(V+Ni)$  y %S y posible ambiente de sedimentación de roca madre para crudos en el área de estudio

## Procesos post generativos

Conociendo las características generales ( $^{\circ}$ API, concentración SARA, concentración de V, Ni y S) del crudo condensado almacenado en el yacimiento carbonático del campo Cardón IV a continuación; y previo al establecimiento de parámetros relacionados con el origen, correlación y grado de madurez; se discuten los posibles procesos (lavado por agua, fraccionamiento evaporativo, biodegradación y madurez) que pudieron haber afectado las características iniciales del crudo una vez acumulado en el yacimiento.

Partiendo de la premisa propuesta por Obermajer *et al.* (2000) que los compuestos hidrocarburos de menor peso molecular, a pesar de ser más susceptibles a experimentar biodegradación que los de pesos moleculares más altos, son una fracción persistente en los crudos en altos estadios de madurez, en este estudio fueron considerados los resultados obtenidos de los análisis de la fracción  $C_{15}^-$  en el crudo.

Respecto a la fracción  $C_{15}^-$ , estudios de referencia (Thompson, 1983; Mango, 1990; Halpern, 1995; ten Haven, 1996) han sugerido que los hidrocarburos en el rango considerado como gasolina suministran información respecto a las asociaciones genéticas y alteración de los crudos. Los estudios anteriores reportan que las relaciones de los hidrocarburos livianos tienen aplicaciones para estudios de correlaciones crudo-crudo, son indicadores de temperatura de expulsión del crudo desde su fuente y reflejan la etapa de descomposición térmica del crudo. Para los crudos condensados del campo Cardón IV los cromatogramas de gases de los hidrocarburos en el rango de la gasolina (Figura 25) muestran mayores abundancias relativas para los compuestos *iso*-pentano (*i*- $C_5$ ), *n*-pentano (*n*- $C_5$ ) y metil-ciclohexano, sugiriendo el último predominio de aporte de materia orgánica terrestre en el ambiente de sedimentación de la roca madre (Shipeng *et al.*, 2014). También existe poca variabilidad en las abundancias de los hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular tales como benceno y tolueno, y sus abundancias respecto a 3-metilpentano para el benceno y metilciclohexano para tolueno, sugieren que los condensados no han experimentado lavado por aguas.

La Figura 26 sugiere que los crudos condensados en el campo Cardón IV han sido afectados por procesos de fraccionamiento evaporativo (Thompson, 1987), según las relaciones de aromaticidad (Tolueno/*n*-heptano) y parafinicidad (*n*-heptano/metilciclohexano), presentando varios grados de pérdida de tolueno en los crudos siendo menor en el pozo 3 (mayor fraccionamiento) y aumentando en dirección noroeste hacia el pozo 4 resultando en menor fraccionamiento.

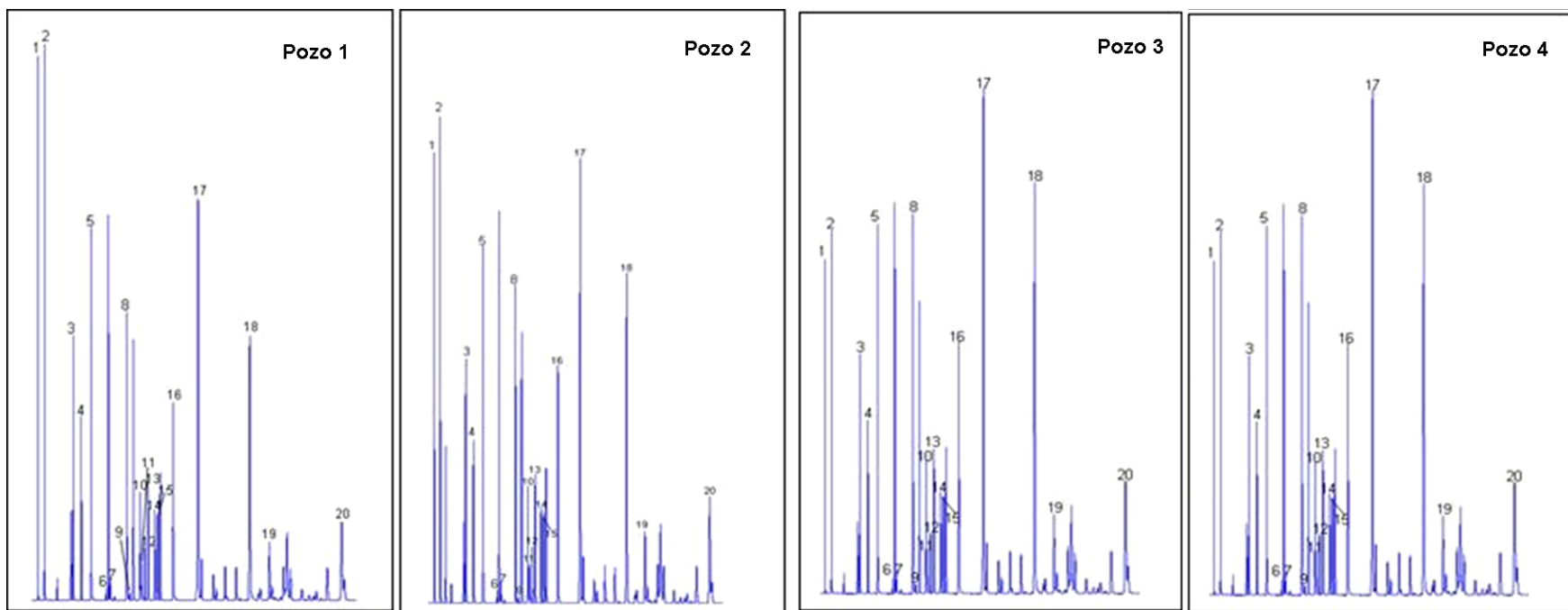


Figura 25. Cromatograma de gases del rango de gasolina ( $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$  a  $n\text{-C}_8\text{-H}_{18}$ ) de los crudos condensados analizados  
 1.  $i\text{-C}_5$ ; 2.  $n\text{-C}_5$ ; 3. 2-metilpentano; 4. 3-metilpentano; 5.  $n\text{-C}_6$ ; 6. 2,2-dimetilpentano; 7. 2,4-dimetilpentano; 8. Benceno; 9. 3,3-dimetilpentano; 10. 2-metilhexano; 11. 2,3-dimetilciclopentano; 12. 1,1-dimetilciclopentano; 13. 3-metilhexano; 14. 1c-3-dimetilciclopentano; 15. 1t-3-dimetilciclopentano; 16.  $n\text{-C}_7$ ; 17. metilciclohexano; 18. Tolueno; 19. 2-metilheptano; 20.  $n\text{-C}_8$

Thompson (1987) menciona que el fenómeno de fraccionamiento evaporativo afecta significativamente las concentraciones relativas de los nafténicos y aromáticos en el crudo, lo que en algunos casos genera dudas acerca de la naturaleza cogenética de los crudos (Thompson, 1987). Los hidrocarburos aromáticos presentan un comportamiento anómalo comparado con parafinas y nafténicos. La mayoría de los compuestos aromáticos poseen un momento dipolar que induce polaridad en otras moléculas resultando en complejos transitorios de mayor masa molecular en la fase líquida. Según Thompson (1983), esto limita la capacidad de los aromáticos para escapar del líquido y por lo tanto son acumulados en el crudo residual.

El grado de fraccionamiento mostrado por los crudos condensados en el campo Cardón IV guarda relación con las diferencias encontradas en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en crudo total (pozo 4 = -24,00 ‰; pozo 3 = -23,42 ‰) mostrando ligero enriquecimiento en  $^{12}\text{C}$  el condensado que contiene parte de la fracción liviana migrada ubicado más hacia el noroeste (Zhang y Kroos, 2000).

La coincidencia entre la dirección preferencial del fraccionamiento evaporativo y la dirección de migración del crudo propuesta por Acosta y Martínez (2015) (Figura 18) desde el Surco de Urumaco hasta el campo Cardón IV como se muestra en la Figura 27, hacen suponer que este proceso podría haber sido responsable de alteración de los condensados una vez acumulados en el yacimiento.

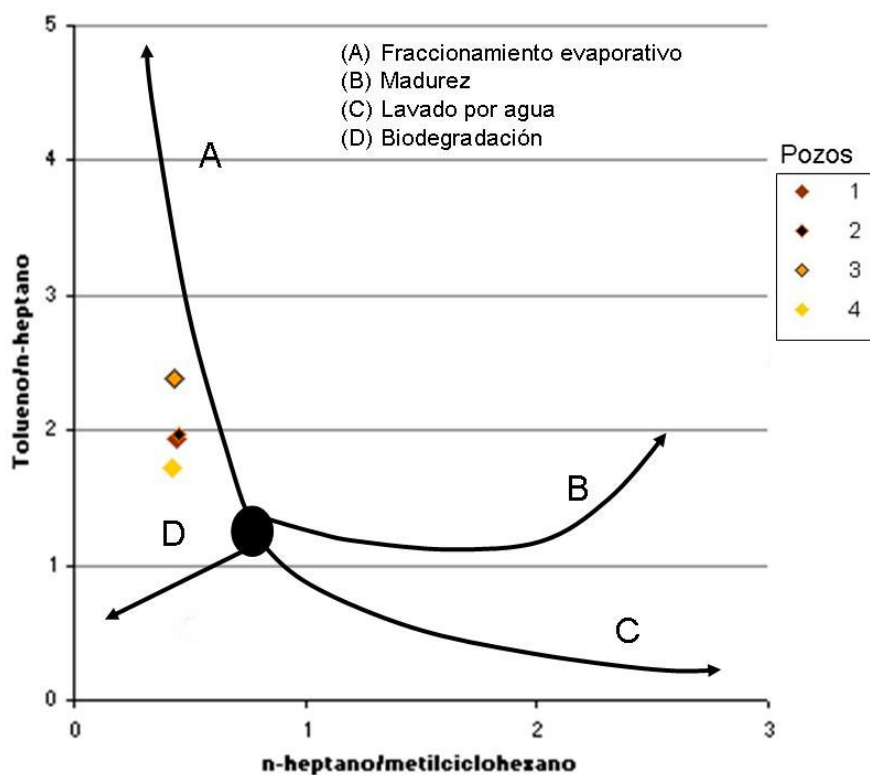


Figura 26. Diagrama de Parafinicidad (*n*-heptano/metilciclohexano) vs. Aromaticidad (tolueno/*n*-heptano) para crudos del campo Cardón IV

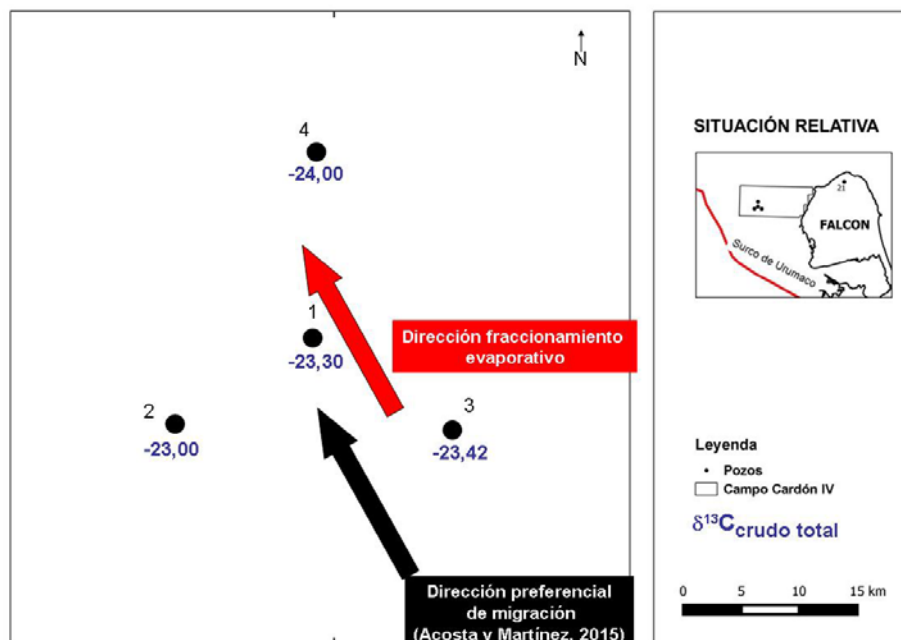


Figura 27. Mapa que muestra la semejanza entre la dirección preferencial del fraccionamiento evaporativo y la dirección preferencial de migración propuesta por Acosta y Martínez (2015)

Igualmente para describir posible alteración del crudo por procesos térmicos en el yacimiento, Shipeng *et al.* (2015) hacen uso de las concentraciones de los diamondoides, basados en que, generalmente, el contenido de metildiamantanos es bajo en crudos condensados que no sean derivados del craqueo del crudo. Las concentraciones de 3-metil-diamantano + 4-metil-diamantano, usadas para determinar el grado de craqueo térmico del crudo (Dahl *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2012), son superiores a 15 ppm en todos los condensados (Tabla 4) y su relación con la línea de tendencia mostrada según los resultados obtenidos por Dahl *et al.* (1999) para el grado de craqueo del crudo en la Figura 28, indica que el grado real de craqueo de los condensados de los pozos 1, 2 y 3 (Campo Cardón IV) es aproximadamente del 60%. Para el pozo 4 resultó imposible realizar la determinación de las concentraciones de los compuestos diamondoides.

**Tabla 4. Concentración de metil adamantanos, relaciones de gas y petróleo y extensión del craqueo estimado para los condensados**

Área	Pozo	3+4-metiladamantano (ppm)	RGP* (PCN/BN)	Extensión del craqueo (%C)**
Campo Cardón IV	1	18,2	----	----
	2	26,8	32959	59,5
	3	29,2	37655	62,7

\*RGP= Relación Gas/Petróleo (Pies Cúbicos Normales/Barriles Normales)  
 Datos tomados de PGO Golfo de Venezuela (2013)

\*\*%C (% de conversión) =  $RGP \times 100 / (22428,28 + RGP)$  (Claypool y Mancini, 1989)



Por su parte, la extensión del craqueo del crudo debido a craqueo puede ser estimado de las relaciones gas-petróleo (RGP) a través de la fórmula de correlación propuesta por Claypool y Mancini (1989) según lo mostrado en la Tabla 4. A pesar de que el RGP es mayormente afectado por migración, disipación del gas y oxidación bacteriana (Claypool y Mancini, 1989; Welte *et al.*, 1997) el grado de craqueo calculado (%C ~60%) a partir de él es compatible con la madurez térmica de los condensados (%Ro 1,3 – 1,6; Pirela *et al.*, 2012) del Campo Cardón IV e indica que éstos fluidos no fueron generados por craqueo secundario del crudo acumulado en el yacimiento sino siguiendo el proceso de catagénesis de la materia orgánica.

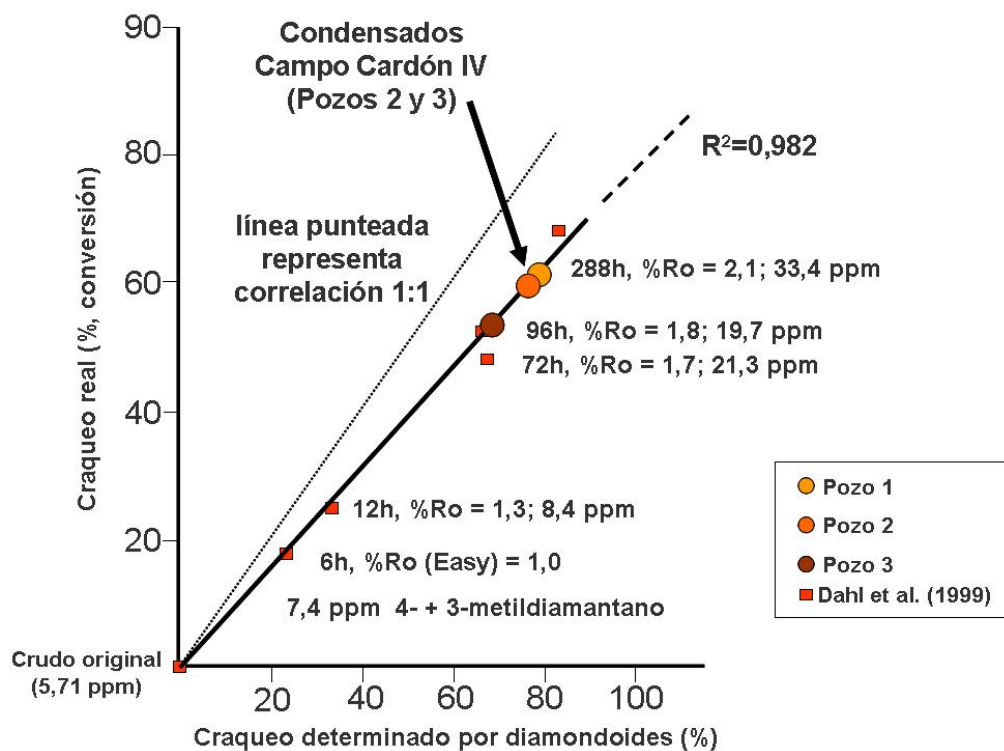


Figura 28. Grado de craqueo calculado a partir de la concentración de diamondoides (Tomado de Dahl *et al.*, 1999)

Otros parámetros que han sido descritos para evaluar los procesos de alteración de crudos, en este caso por efecto de biodegradación, es la relación entre los isómeros de los heptanos tipo ramificados y no ramificados, evaluada con los parámetros P1 (compuesto no ramificado), P2 (mono ramificados) y P3 (poli-ramificados), conocidos como parámetros de Mango (Mango, 1987). Esta correlación se fundamenta en que los compuestos lineales (no ramificados, P1) son más susceptibles a biodegradación que los compuestos ramificados (P2 y P3) y que la isomerización de *n*-heptano a isoalcanos mono y poli ramificados ocurre antes de la expulsión del crudo de la roca madre, por lo que cambios en las relaciones C<sub>7</sub> después de la expulsión son atribuibles a biodegradación o cambio de fases. Los valores calculados en los crudos del campo Cardón IV son mayores para los parámetros P1 (55-44, promedio 48%) y P2 (41-38, promedio 40%) respecto al parámetro P3 (16-7, promedio 12%) y su

distribución en el diagrama triangular de la Figura 29 sugiere un bajo efecto de alteración por biodegradación, especialmente en el pozo 4 (altos valores para P1=55%) asociado a fraccionamiento evaporativo (Hunt, 1996).

De igual manera los valores obtenidos para índice de *n*-heptano (%H) entre 14-17% (promedio de 15 %) e índice de iso-heptano (I) entre 0,54-0,71 (promedio de 0,66) en los crudos condensados del campo Cardón IV, sugieren que éstos fueron afectados por biodegradación (Shipeng *et al.*, 2014) causando la disminución de ambas relaciones respecto a sus valores originales (Tabla 5).

**Tabla 5. Valores para índices de *n*-heptano (%H) e iso-heptano (I) para crudos condensados del campo Cardón IV**

Área	Pozo	Índice de <i>n</i> -heptano (%H) <sup>1</sup>	Índice de iso-heptano (I) <sup>2</sup>
Campo Cardón IV	1	14,379	0,70
	2	14,025	0,71
	3	13,913	0,54
	4	16,442	0,66

<sup>1</sup>%H= ( $n\text{-C}_7 \times 100$ ) / (ciclohexano + 2-metil-ciclohexano + 2,3-dimetil-pentano + 1,1-dimetilciclopentano + 3-metil-hexano + 1 *cis*,3-dimetil-ciclopentano+ 1 *trans*,2-dimetilciclopentano + 3-etilpentano + 2,2,4-trimetilpentano + *n*-C<sub>7</sub> + metilciclohexano)

<sup>2</sup>I= (2-metilhexano + 3-metilhexano) / (1 *trans*,2-dimetilciclopentano + 1 *cis*,3-dimetilciclopentano + 1 *trans*,3-dimetilciclopentano)

Con la finalidad de evaluar la existencia de biodegradación en los crudos condensados fueron recolectadas las temperaturas de fondo de pozo (BHT, por sus siglas en inglés) provenientes de las pruebas de pozo realizadas con la sarta de perforación aún dentro (DST, por sus siglas en inglés) y corregidas por los efectos de la circulación del lodo de perforación (Horner, 1951). Para reducir la incertidumbre asociada con la predicción de estas temperaturas, ellas han sido validadas contra el régimen térmico regional y los gradientes geotérmicos propuestos por Acosta y Martínez (2015).

La ocurrencia de la biodegradación está ligada directamente a la historia de las variaciones de temperatura del yacimiento y la existencia de bacterias en el medio. Las bacterias responsables de la degradación del crudo se desarrollan a temperaturas por debajo de 70°C y por lo tanto esta temperatura es considerada como un límite para la biodegradación (Connan, 1984). El concepto de esterilización de un yacimiento por encima de 70°C fue refinado por Wilhelms *et al.* (2001) sugiriendo pasteurización de un yacimiento por enterramiento profundo en cuencas invertidas. En el área de estudio la cual es considerada una cuenca subsidente (Escalona y Mann, 2011) los yacimientos están probablemente en la actualidad a su máxima temperatura.

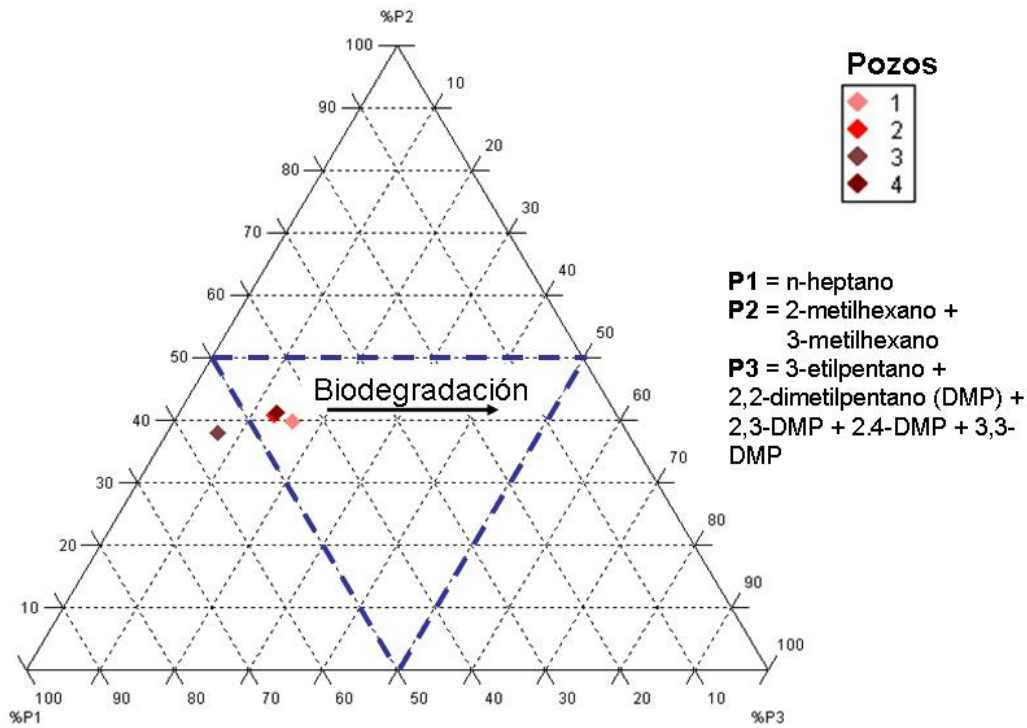


Figura 29. Parámetros P1, P2 y P3 en muestras de campo Cardón IV

A partir de lo anterior, la temperatura de yacimiento tomada a partir de los BHT constituye un indicador confiable de la existencia de biodegradación en la actualidad. La Figura 30 señala que la menor temperatura en la actualidad a la cual se encuentra el yacimiento en el campo Cardón IV es mayor a 90°C superando el límite establecido de pasteurización e indicando que no existen las condiciones directas para biodegradación en los crudos condensados. Para discernir si en algún instante, posterior al llenado con hidrocarburos y previo a la actualidad, el yacimiento se encontró a una temperatura menor a 70°C es necesaria la realización de modelado 1D de generación y expulsión.

Según los análisis e interpretaciones realizadas considerando los compuestos presentes en la fracción  $C_{15^-}$  y sus relaciones,  $\delta^{13}C$  en crudo total y BHT el principal proceso post generación que afectó los crudos condensados presentes en el campo Cardón IV fue el proceso de fraccionamiento evaporativo que sugiere la exsolución selectiva entre las fases líquida (crudo) y gaseosa acumulados, influenciando a su vez las propiedades y distribución en base a la composición del crudo en el yacimiento.

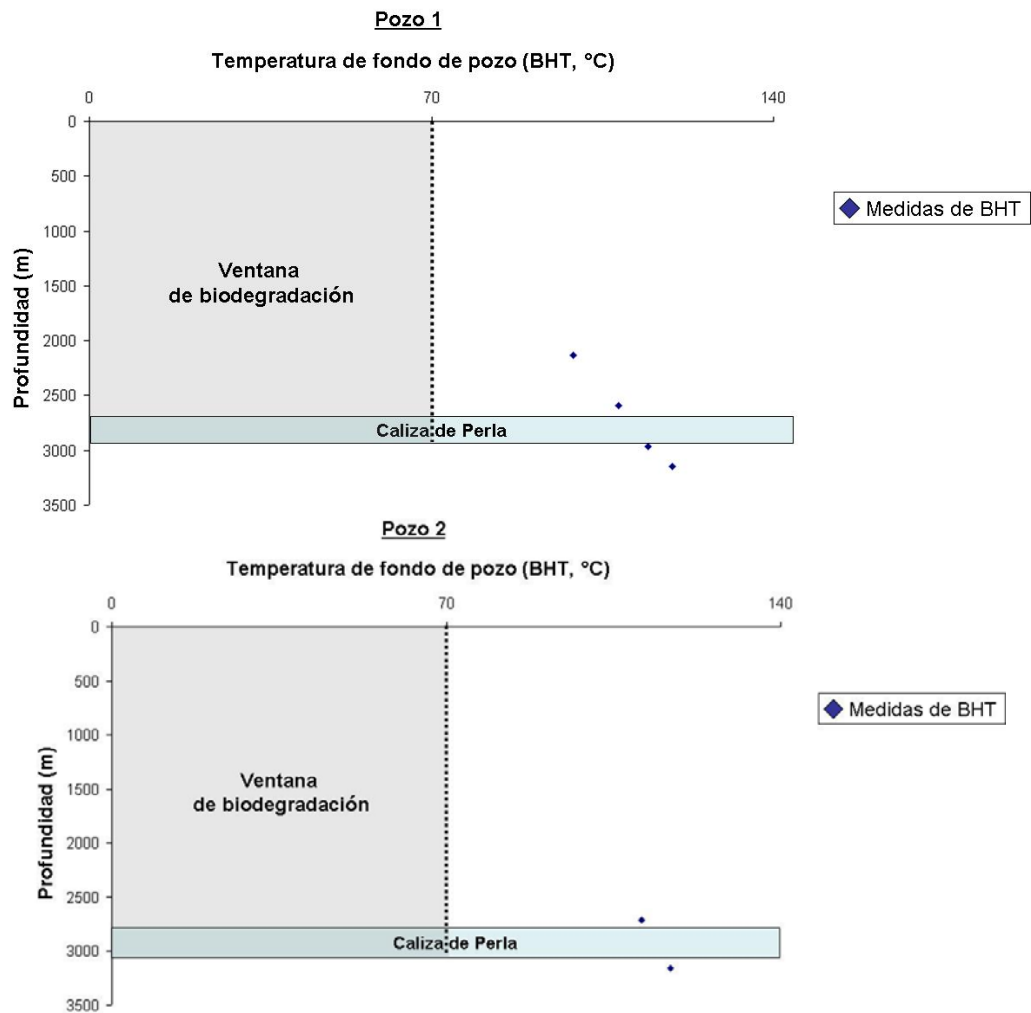


Figura 30. Temperatura del yacimiento en el campo Cardón IV a partir de los datos de BHT

## Origen del crudo

En búsqueda del establecimiento de las condiciones ambientales referidas a los elementos y procesos necesarios para la generación del crudo, además de la concentración de elementos como Vanadio (V), Níquel (Ni) y Azufre (S) (Figura 24), fueron realizados las interpretaciones de los cromatogramas correspondientes a la fracción  $C_{15}^+$  de los hidrocarburos saturados.

Los cromatogramas evaluados de los condensados del campo Cardón IV (Figura 31) presentan distribución unimodal con sesgo hacia *n*-parafinas de baja masas moleculares, características de crudos de origen marino o lacustre respecto a la materia orgánica que les dio origen. La evaluación de la relación Pr/Ph y la correlación de estos isoprenoides con las *n*-parafinas *n*-C<sub>17</sub> y *n*-C<sub>18</sub> respectivamente (Tabla 6), sugieren aporte predominante de materia orgánica terrestre (Pr/Ph > 3) bajo condiciones subóxicas a disóxicas en el ambiente de sedimentación (López, 2013). La diferencia existente, respecto al tipo de materia orgánica, con el patrón de distribución de las *n*-parafinas en la fracción  $C_{15}^+$  es debido probablemente a que dicho patrón de distribución fue alterado por efecto del elevado nivel de madurez en los condensados, los cuales pueden ser generados por degradación térmica del crudo hasta valores de %Ro entre 1,3 a 2,0 (culminando la ventana de generación de hidrocarburos e ingresando a la etapa de metagénesis, Hunt, 1996; Tissot y Welte, 1984).

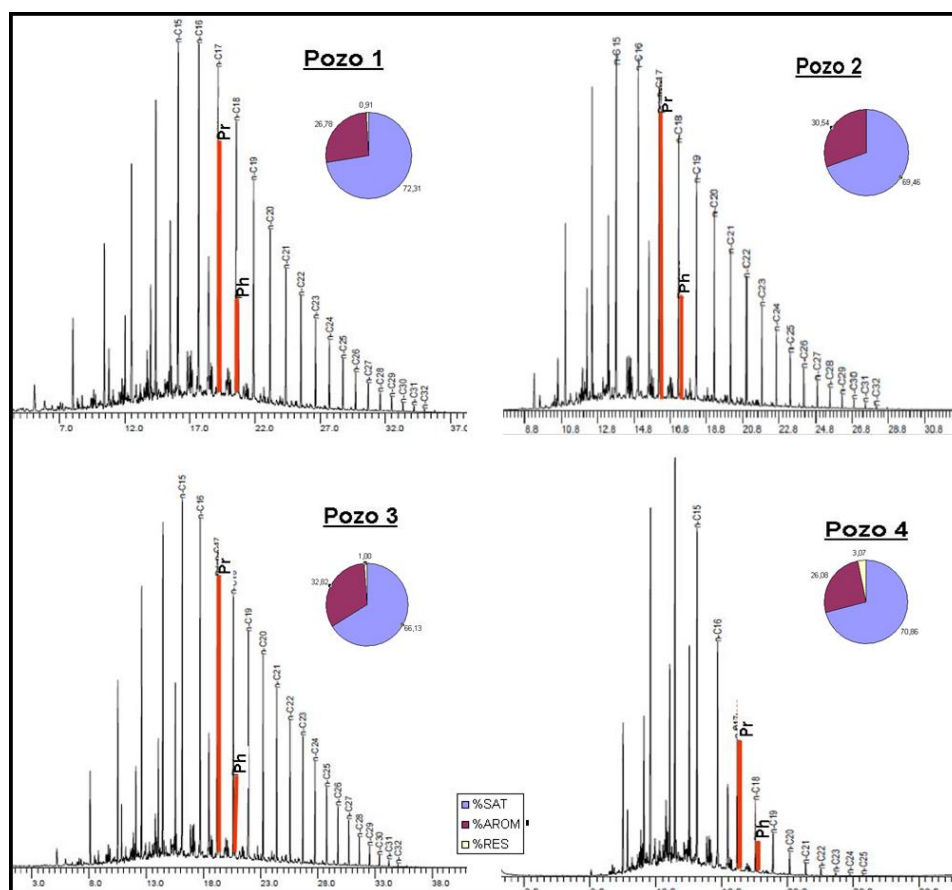


Figura 31. Cromatogramas de la fracción  $C_{15}^+$  de hidrocarburos saturados para condensados del campo Cardón IV

**Tabla 6. Relaciones Pr/Ph, Pr/n-C<sub>17</sub> y Ph/n-C<sub>18</sub> para crudos condensados en el área de estudio**

Área	Pozo	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>
<b>Cardón IV</b>	<b>1</b>	3,1	0,8	0,3
	<b>2</b>	3,1	1,0	0,4
	<b>3</b>	3,4	1,0	0,3
	<b>4</b>	4,3	1,2	0,5
<b>Lago de Maracaibo</b>	<b>5</b>	0,6	0,5	0,9
<b>La Vela</b>	<b>9</b>	6,1	2,2	0,4
	<b>10</b>	5,6	1,9	0,3
	<b>11</b>	4,8	1,8	0,4
<b>Cumarebo</b>	<b>16</b>	2,9	0,4	0,2
	<b>17</b>	2,6	0,5	0,2
	<b>18</b>	2,6	0,5	0,2
	<b>19</b>	2,6	0,4	0,2
	<b>20</b>	2,4	0,4	0,2
<b>Paraguaná</b>	<b>22</b>	5,5	1,9	0,3

Pr= Pristano

Ph= Fitano

Pr/n-C<sub>17</sub>= Pristano/n-C<sub>17</sub>

Ph/n-C<sub>18</sub>= Fitano/n-C<sub>18</sub>

Junto con las relaciones Pr/Ph (> 3), la Figura 32 sugiere correlación positiva entre los crudos estudiados respecto al aporte predominante de materia orgánica de origen terrestre (característica de querógeno tipo III) y sedimentación en condiciones de alta fugacidad de oxígeno (subóxicas a disóxicas) para la roca madre. A pesar de ello, debe ser considerado que la relación Pr/Ph aumenta con la madurez debido a la desorción preferencial del pristano respecto al fitano durante la maduración térmica del querógeno (López, 2013).

Al comparar las relaciones Pr/Ph obtenidas para los crudos del campo Cardón IV con otros campos cercanos (Tabla 6, Figura 32, Figura 33), los crudos del campo La Vela (9-11) presentan tendencia a un ambiente más oxidante asociado a materia orgánica principalmente terrestre (Formación Cerro Pelado; Romero, 2013) mientras que los crudos del campo Cumarebo (16-20 y 21) presentan igual correlación positiva con los crudos del campo Cardón IV; sin embargo, estos no fueron asociados a una misma familia de crudos, pues los crudos del campo Cumarebo según lo reportado por Romero (2013) sugieren un aporte mixto (querógenos tipo II-III) sedimentados en ambientes marinos óxicos-subóxicos asociados probablemente a rocas madre de origen marino (Formación Castillo o Formación Pecaya), lo cual estaría en consonancia con los valores más bajos entre los isoprenoides y sus *n*-alcanos.

Respecto al crudo 5 ubicado hacia el suroeste del área (Figura 33) las relaciones obtenidas indican condiciones más reductoras. Al respecto Cassani *et al.* (1998) indican que el crudo del pozo 5 se trata de un crudo marino originado de materia orgánica tipo II tipo Formación La Luna (Figura 16) esto supone que la roca madre de los crudos condensados del campo Cardón IV

podría ser diferente a la Formación La Luna, como ha sido propuesto por distintos autores (Pérez *et al.*, 2013; Pirela y Berrios., 2013). Adicionalmente el pozo 5 y los pozos del Campo Cardón están ubicados en diferentes provincias tectónicas dentro de la Cuenca del Golfo de Venezuela (Figura 1) lo que implica secuencias litológicas distintas con ausencia del cretácico en la Provincia nororiental.

La Figura 33 muestra los diferentes cromatogramas tipo obtenidos en los campos cercanos a la Cuenca del Golfo de Venezuela, en los mismos se aprecia que los crudos producidos en la Cuenca de Maracaibo muestran bajas relaciones Pr/Ph (Tabla 6) la cual es totalmente inversa, y es asociado a ambiente reductores con poca disponibilidad de oxígeno en el medio, típico de crudos generados por la Formación la Luna. Por su parte, los crudos de la Cuenca de Falcón (La Vela) muestran un patrón de distribución muy diferente en las parafinas, con un aumento en la abundancia de la *n*-parafinas entre C<sub>17</sub>-C<sub>30</sub>, lo cual muestra correlación negativa con lo observado en los condensados del campo Cardón IV con un máximo en la abundancia de la *n*-parafinas C<sub>15</sub>-C<sub>16</sub> (Figura 31). Por último, los crudos del campo Cumarebo muestran una distribución en las parafinas similar a los condensados del campo Cardón IV con relaciones Pr/Ph más bajas sugiriendo mayor fugacidad de oxígeno en el ambiente de sedimentación de la roca madre.

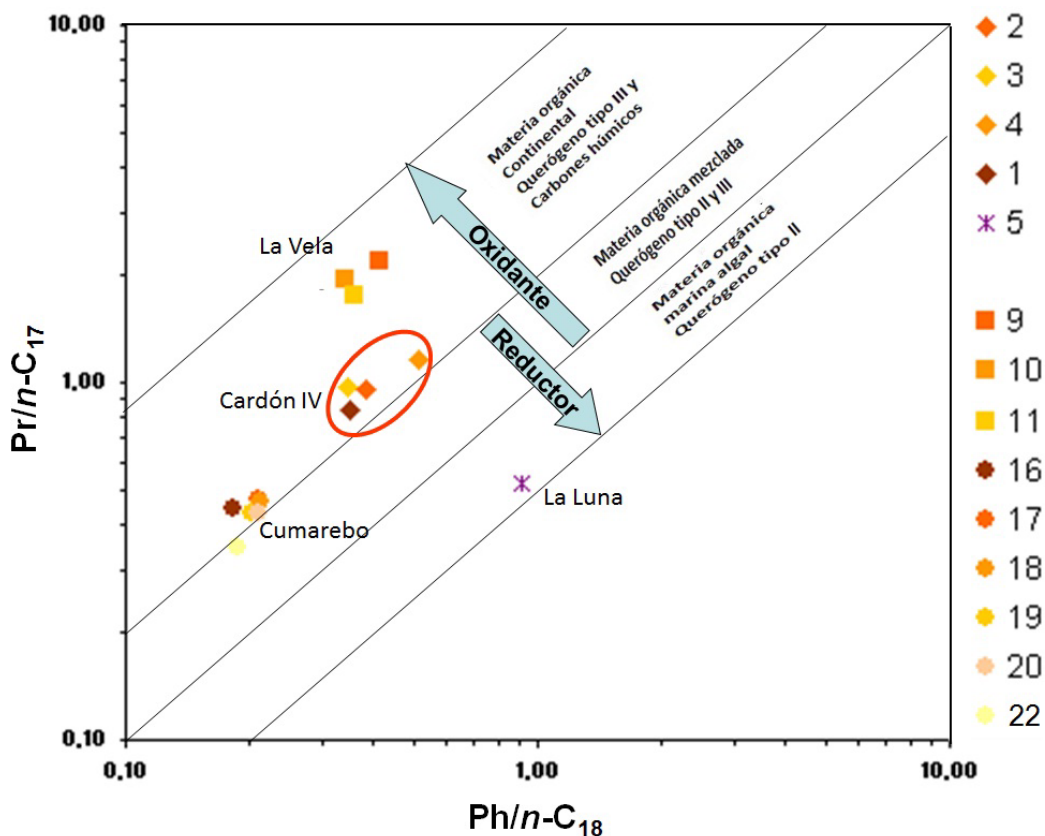


Figura 32. Pr/n-C<sub>17</sub> vs. Ph/n-C<sub>18</sub> para pozos ubicados al norte de la Falla Oca-Ancón

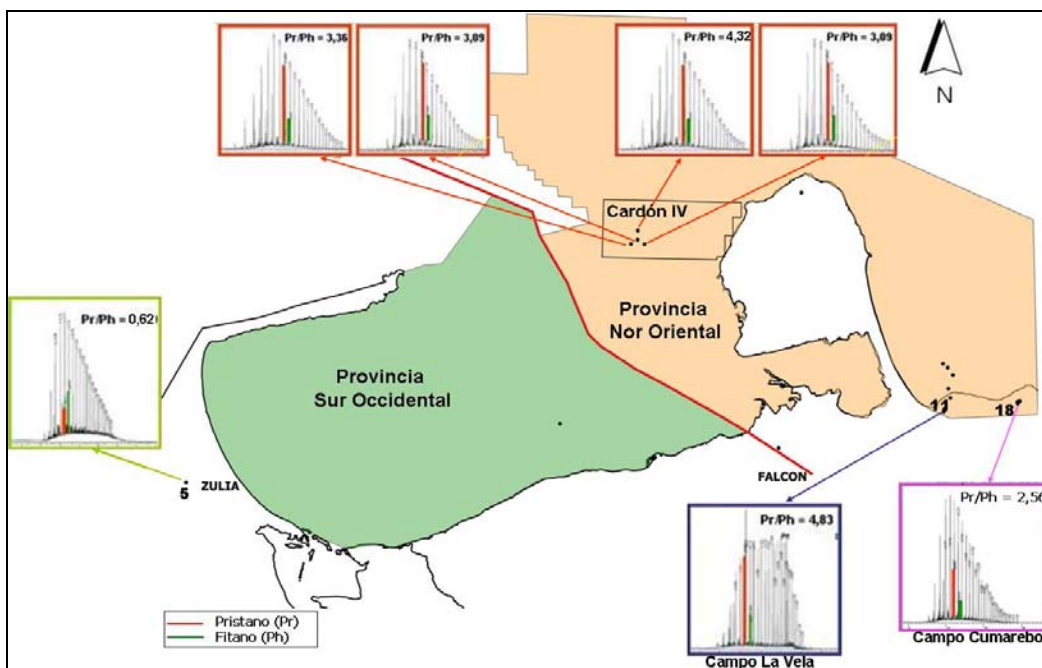
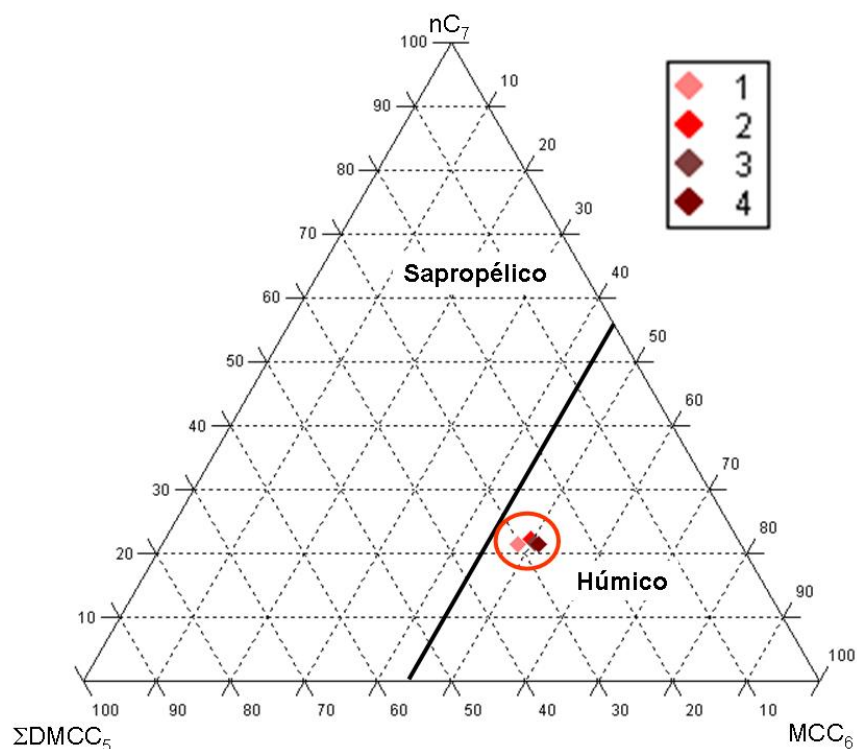


Figura 33. Cromatografía de gas correspondiente a la fracción  $C_{15}^+$  de hidrocarburos para crudos en el área de estudio (Modificado de Pérez *et al.*, 2013 y Pirela *et al.*, 2014)

De igual manera las abundancias relativas de los compuestos más livianos que  $C_7$  ( $n-C_7$ , metilciclohexano y ciclopentano) pueden ser usados para identificar diferentes tipos de origen de los crudos, especialmente los crudos condensados (Dai, 1992). La Figura 34 muestra el diagrama ternario de los crudos condensados del campo Cardón IV indicando, a través de una mayor proporción de metilciclohexano ( $MCC_6$ ), la generación de este tipo de crudos por una roca madre cuya fuente principal de materia orgánica fue del tipo húmico (terrestre), similar con lo expresado por Acosta (2016) y Pérez *et al.* (2013) en sus estudios respecto al aporte predominante de materia orgánica del tipo terrestre en el ambiente de sedimentación de la roca madre.

En los estudios realizados por Shipeng *et al.* (2014) en la Cuenca de Sichuan (suroeste de China) los crudos condensados de origen marino siguen la línea de tendencia de alifáticos mientras que los crudos condensados de origen terrestre siguen la línea de tendencia de aromáticos, demostrando según estos autores que los primeros están relacionados con materia orgánica sapropélica mientras que los segundos lo están con materia orgánica húmica. Esto último difiere con los resultados encontrados en este estudio debido a que los crudos condensados del campo Cardón IV están asociados a materia orgánica húmica (Figura 22) y siguen la línea de tendencia de alifáticos. Sin embargo, debe señalarse que los crudos condensados estudiados por Shipeng *et al.* (2014) según las relaciones de %H e (I) están ubicados en el campo de crudos con alto grado de madurez.





$nC_7$  = *n*-heptano

$MCC_6$  = metil ciclohexano

$\Sigma DMCC_5$  = 1c,3-dimetilciclohexano + 1t,3-dimetilciclohexano + 1t,2-dimetilciclohexano

Figura 34. Diagrama triangular de los crudos del campo Cardón IV

Consientes de las limitaciones impuestas por las características físicas (alta volatilidad, alta °API) y químicas (alta presión de vapor, alta concentración de compuestos livianos) del tipo de hidrocarburo analizado (crudo condensado) fue realizada la identificación y estudio de los biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados y marcadores en la fracción de hidrocarburos aromáticos para establecer características relacionadas con los crudos y su roca fuente.

Las interpretaciones obtenidas de los biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados (específicamente en los cromatogramas de masas  $m/z$  191 y 412, Figura 35) sugieren la presencia del compuesto  $C_{30}$  18 $\alpha$ -(H)-Oleanano (O, según nomenclatura) en el crudo condensado del Pozo 1, que conllevaría a la generación de los crudos condensados por una roca madre con aporte de materia orgánica terrestre soportados por la relación Pr/Ph. El compuesto O es ampliamente usado como indicador de fuente de materia orgánica con origen principal de plantas terrestres del tipo angiospermas (Philp y Gilbert, 1985; Peters y Moldowan, 1993; Alberdi y López, 2000).

Las relaciones en los terpanos tricíclicos  $C_{22-3}/C_{21-3}$  vs.  $C_{24-3}/C_{23-3}$  (Tabla 7, Figura 36) para los crudos condensados del Campo Cardón IV muestran correlación positiva entre ellos y con los crudos del Campo Cumarebo asociando su generación a una roca madre cuya litología es siliciclástica (lutitas), coincidiendo con lo mostrado por el patrón de abundancia mostrada

por los isómeros del metildibenzotiofeno (MDBT, Figura 37) que corresponde a  $4\text{MDBT} > 2+3 \text{MDBT} > 1\text{MDBT}$  (patrón en forma de escalera) sugiriendo litologías siliciclásticas. De igual manera debe ser considerado que para crudos generados por rocas que sobrepasaron la etapa de catagénesis, como los crudos condensados del Campo Cardón IV, el patrón refleja la mayor estabilidad térmica del 4MDBT respecto al 1MDBT correspondiendo a un patrón en forma de escalera (Tissot y Welte, 1984). La litología siliciclástica propuesta coincide con la obtenida por Acosta (2016) la cual sugiere, a partir de la correlación positiva entre los extractos de la roca y los condensados (usando terpanos tricíclicos, Figura 40), como posible roca madre para los condensados del Campo Cardón IV la secuencia identificada como SM descrita como arcillas calcáreas (equivalente en edad a Formación Agua Clara). Considerando lo anterior, en este trabajo será considerada la litología siliciclástica (lutitas) para la roca fuente de estos crudos condensados.

En correlación con lo anterior, la relación Dibenzotiofeno (DBT)/Fenantreno (Fe) en función de la relación Pristano/Fitano (Figura 38; Tabla 8) sugieren un ambiente fluvio deltáico como posible ambiente de sedimentación de la roca madre, soportado además por valores homogéneos y relativamente bajos para el índice de gammacerano indicativo de bajo nivel de salinidad y estratificación en la columna de agua. De igual manera la relación de esteranos (m/z 218), según lo mostrado en la Figura 39, indica para los crudos condensados del Campo Cardón IV correlación positiva con crudos generados a partir de lutitas sedimentadas en ambientes no marinos, y baja correlación con los crudos del Campo La Vela.

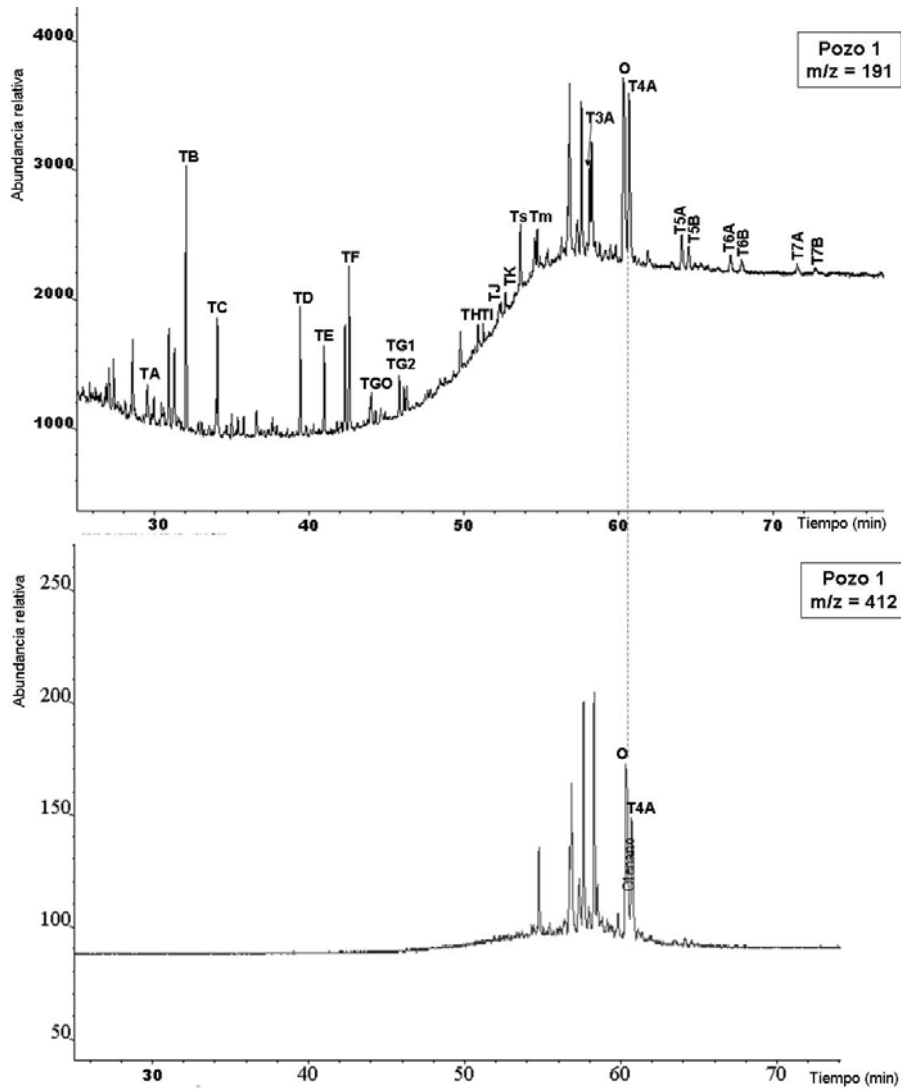


Figura 35. Presencia del compuesto  $18\alpha$ -(H)-Oleanano en los cromatogramas de masas  $m/z$  191 y  $m/z$  412 en el Pozo 1 del Campo Cardón IV

Tabla 7. Relaciones de los terpanos tricíclicos y litología de roca madre

Área	Pozo	$C_{22-3}/C_{21-3}$	$C_{24-3}/C_{23-3}$	Litología de roca madre
Cardón IV	1	0,36	0,71	Lutitas marinas (LM)
	2	0,33	0,62	
	3	0,19	0,76	
	4	0,12	0,63	
La Vela	9	0,58	0,81	Carbonatos
	10	0,45	0,81	
	11	0,93	0,78	
Cumarebo	17	0,87	0,73	LM
	19	0,66	0,77	

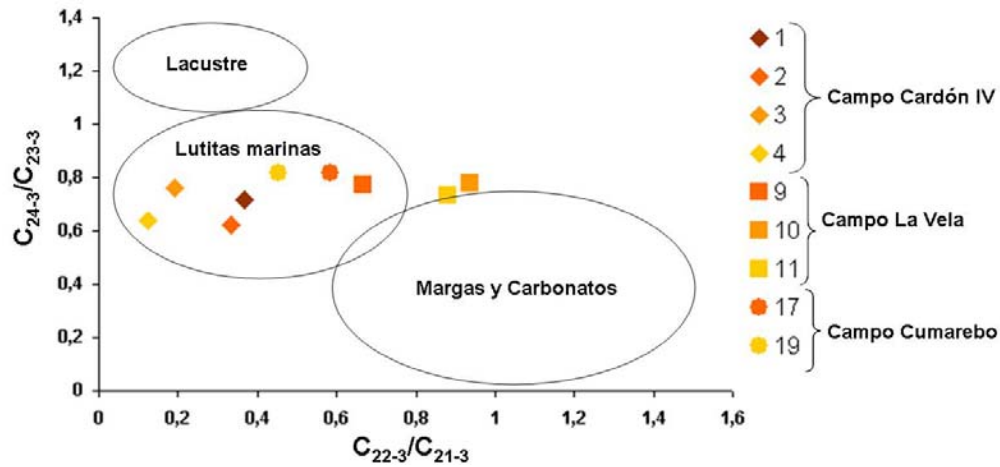


Figura 36. Identificación de litología de roca madre basado en relaciones de terpanos tricíclicos de los crudos del área de estudio

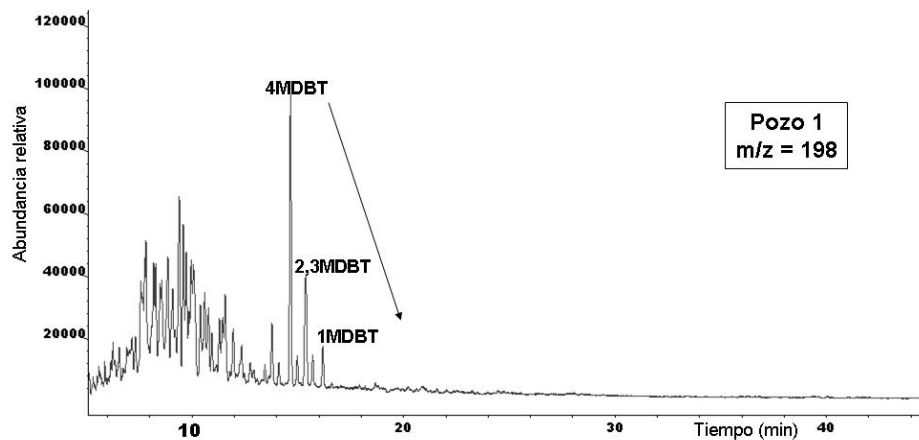


Figura 37. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofenos en crudo condensado del pozo 1

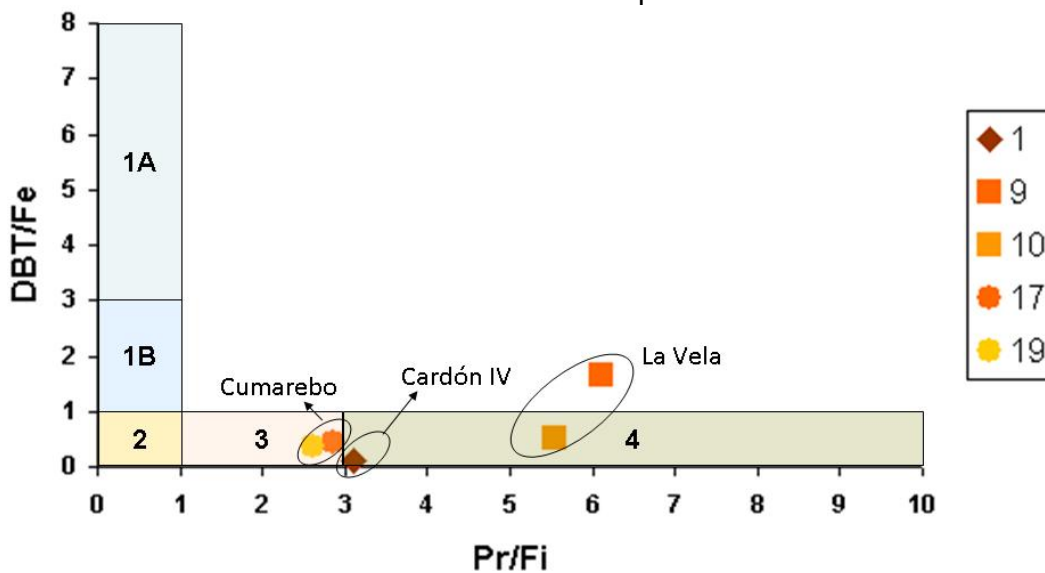


Figura 38. Relación dibenzotiofeno (DBT)/fenantreno (Fe) en función de la relación Pristano/Fitano

**Tabla 8. Zonas definidas por las relaciones de dibenzotiofeno/fenantreno y pristano/fitano para ambientes de sedimentación y litología de la roca madre**

Zona	DBT/F	Pr/Fi	Ambiente de sedimentación	Litología
1A	>3	<1	marino	carbonatos
1B	1-3	<1	marino y lacustrino (rico en sulfatos)	carbonatos y mezclados
2	<1	<1	lacustrino (pobre en sulfatos)	variable
3	<1	1-3	marino y lacustrino	lutitas
4	<1	>3	fluvial-deltáico	lutitas carbonáceas y carbones

Adicionalmente fueron determinadas las relaciones isotópicas de  $^{13}\text{C}$  de los crudos condensados y sus fracciones, a fin de establecer posible correlación genética entre los crudos condensados y crudos cercanos a la Cuenca del Golfo de Venezuela. Haciendo uso de los resultados obtenidos por Pirela y Berrios (2013) a partir de la composición isotópica de los condensados ( $\sim -23,9\text{‰}$ ) y de la relación existente entre el  $\delta^{13}\text{C}$  de las fracciones saturada y aromática fue constatada, según la ubicación de las muestras entre las líneas de tendencia para origen asociado con materia orgánica terrestre o marina (Figura 41), la existencia de mezcla de materia orgánica marina y terrestre en la generación de los crudos en el Campo Cardón IV sin mostrar tendencias absolutas para el aporte mayoritario de un tipo respecto al otro. Aspecto que si queda reflejado para el crudo proveniente del Campo La Vela (aporte principal de materia orgánica terrestre), el crudo típico de la Formación La Luna (aporte principal de materia orgánica marina) y el crudo del Campo Cumarebo (aporte mixto marino-terrestre) (Figura 41). Lo propuesto para el crudo del Campo Cumarebo guarda correlación con lo expresado por Romero (2013) quien sugiere un aporte mixto asociado probablemente a rocas madre de origen marino (Formación Castillo o Formación Pecaya) mientras que el crudo tipo Formación La Luna muestra correlación positiva con lo propuesto por Cassani *et al.* (1998) en relación al aporte principal de materia orgánica marina en el ambiente de sedimentación de la roca madre. Esto último según Pirela y Berrios (2013) podría sugerir correlación negativa en cuanto a la roca generadora para los grupos de hidrocarburos, llevando a proponer otra roca madre para los condensados del Campo Cardón IV, distinta a las formaciones Castillo, Pecaya y La Luna.

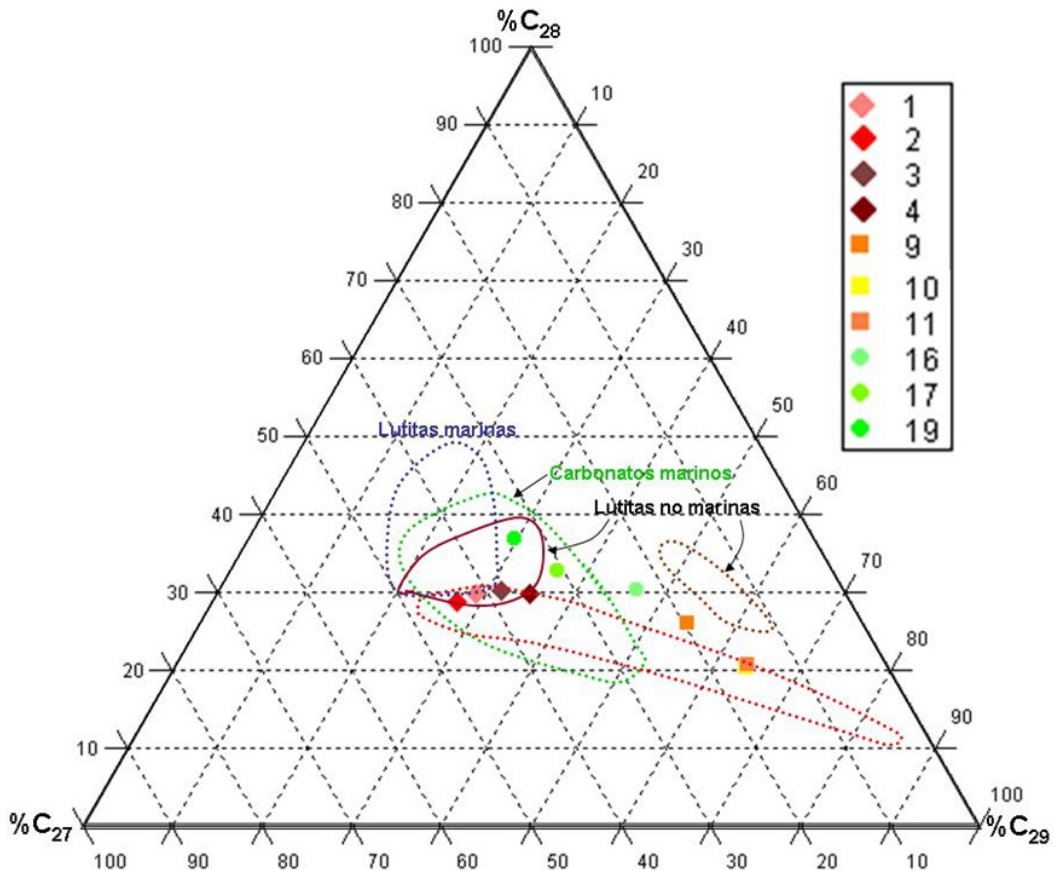


Figura 39. Diagrama ternario de esteranos indicando correlación entre fluidos y posible litología de la roca madre

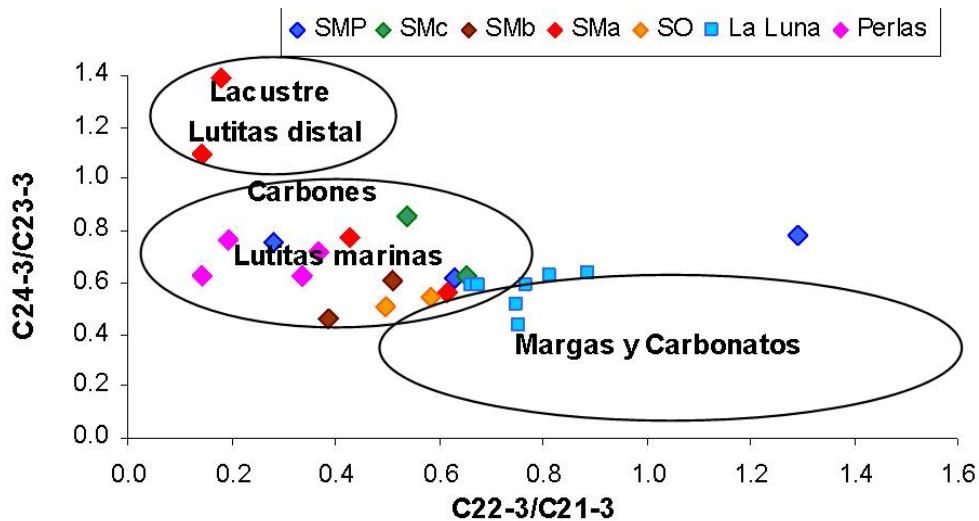


Figura 40. Correlación entre extracto de roca de secuencia SMA y condensados del Campo Cardón IV (Perlas) (Tomado de Acosta, 2016)

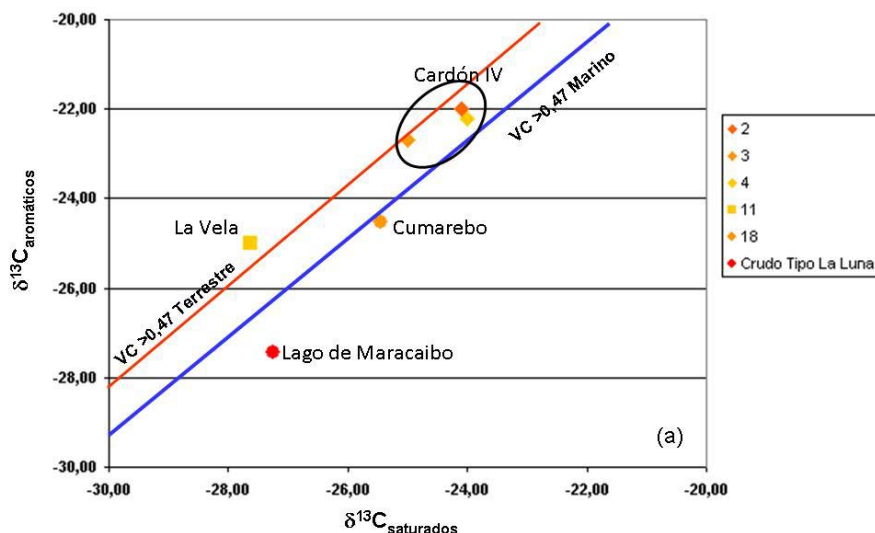


Figura 41. Relación isotópica entre hidrocarburos saturados y aromáticos para crudos condensados Campo Cardón IV, crudo del Campo Cumarebo (18), crudo del Campo La Vela (11) y crudo Tipo de la Formación La Luna

Continuando con el análisis de las variaciones en la composición isotópica, para los  $n$ -alcanos en los crudos condensados del Campo Cardón IV (Figura 42) muestran las mayores variaciones en el intervalo  $C_4$ - $C_7$  con pequeñas variaciones (asociados a madurez en la fuente según Bjoroy *et al.*, 1994), en  $C_8$ - $C_{20}$  con prácticamente los mismos valores y patrones similares, lo que indica correlación positiva respecto al origen para estos crudos.

El promedio en las relaciones isotópicas para los  $n$ -alcanos de  $C_8$  a  $C_{24}$  en el Campo Cardón IV, en orden creciente de su empobrecimiento relativo en  $^{13}C$ , es Pozo 3 (-25,95‰), Pozo 4 (-25,86‰) y Pozo 1 (-25,21‰), este orden según los resultados mostrados previamente sugiere distintos grados de madurez o cambios en la fuente (% de aporte de tipo de materia orgánica en la roca madre) para estos fluidos.

Según Bjoroy *et al.* (1994) los efectos más pronunciados en los  $n$ -alcanos respecto a la madurez de la fuente ocurre en los compuestos más livianos entre  $C_1$  a  $C_{20}$  (particularmente  $C_1$  a  $C_4$ ). La contribución total de estos compuestos al valor isotópico del crudo total está más que compensado por los alcanos ramificados, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y compuestos polares, los cuales son isotópicamente más pesados que los  $n$ -alcanos (Galimov, 1974; Sofer, 1984). Igualmente mencionan Bjoroy *et al.* (1994) que las variaciones en madurez afectan los valores isotópicos de los  $n$ -alcanos pero tienen menores efectos en otras fracciones como compuestos polares e hidrocarburos aromáticos.

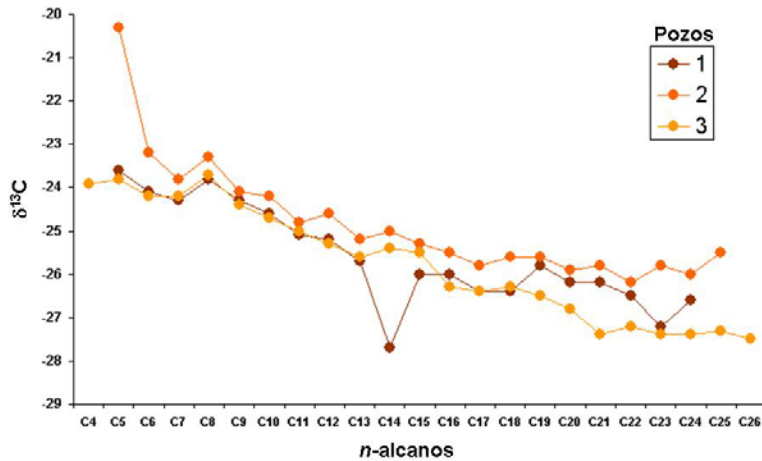


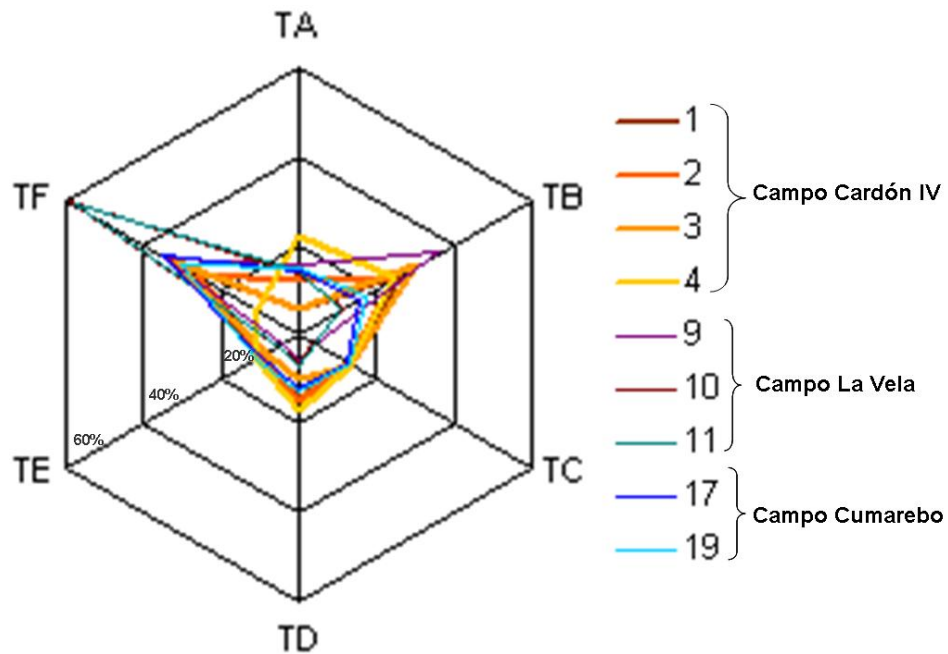
Figura 42. Variación en la composición isotópica de los *n*-alcanos de los crudos condensados en el Campo Cardón IV

Respecto al establecimiento de las correlaciones crudo-crudo, la distribución de los terpanos tricíclicos C<sub>19</sub>-C<sub>25</sub> (TA a TF, según nomenclatura en Anexo A) han sido usadas debido a su alta estabilidad térmica (Peters, 2000) y resistencia a la biodegradación (Seifert y Moldowan, 1979). En la Figura 43 los crudos pertenecientes a los diferentes campos que muestran correlación positiva entre campos con características particulares las cuales son:

- los condensados del Campo Cardón IV presentan una distribución dominada por los terpanos TB y TF con excepción del condensado del pozo 4 en el cual los terpanos de menores carbonos (TA y TB) son predominantes;
- la distribución de los terpanos en los crudos del Campo La Vela muestra correlación positiva entre ellos y está dominada con más del 50% por el terpano de mayor número de carbonos (TF) motivado probablemente al grado de biodegradación (6 a 8 de la escala de Peters y Moldowan) experimentado por el crudo y por el mayor aporte de materia orgánica terrestre en la roca madre responsable de su generación (Romero, 2013); por último
- la distribución de los crudos del Campo Cumarebo muestra predominancia para el terpano TF y menores valores para los terpanos TA, TB y TC respecto al resto.

La similitud en el patrón de distribución de los terpanos tricíclicos entre los crudos de los diferentes campos (ubicados en la misma provincia geológica), junto con el conocido predominio en el aporte de materia orgánica terrestre en las rocas madre de los crudos de los campos Cumarebo y La Vela (Romero, 2013) y la presencia del 18 $\alpha$ -(H)-Oleanano en los condensados del Campo Cardón IV (Figura 35), suponen para estos últimos evidencias del carácter terrígeno presentes en el ambiente de sedimentación de la roca madre lo cual eliminaría la hipótesis de una roca madre tipo Formación La Luna como responsable para su generación.





**TA = C<sub>19-3</sub> TB = C<sub>20-3</sub>; TC= C<sub>21-3</sub>; TD = C<sub>22-3</sub>; TE = C<sub>24-3</sub>; TF = C<sub>25-3</sub>**

Figura 43. Distribución de los terpanos tricíclicos en los diferentes campos

Por último y en consonancia con lo anterior, Pérez *et al.* (2013) y Pirela y Berrios (2013) correlacionan la relación Pr/Ph con las relaciones isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidas en el crudo total según lo propuesto por Peter *et al.* (2005) para establecer la edad probable de la roca madre de los crudos condensados del Campo Cardón IV. Los resultados mostrados en la Figura 44, con excepción del crudo proveniente del pozo 4, sugieren edad Mioceno para la secuencia responsable de la generación de estos hidrocarburos, aspecto que correlaciona con lo sugerido por Acosta (2016), y se diferencia de los crudos generados por rocas madre del Mesozoico (Formación La Luna, edad cretácica) ubicados en este caso en la Cuenca de Maracaibo (Provincia suroccidental).

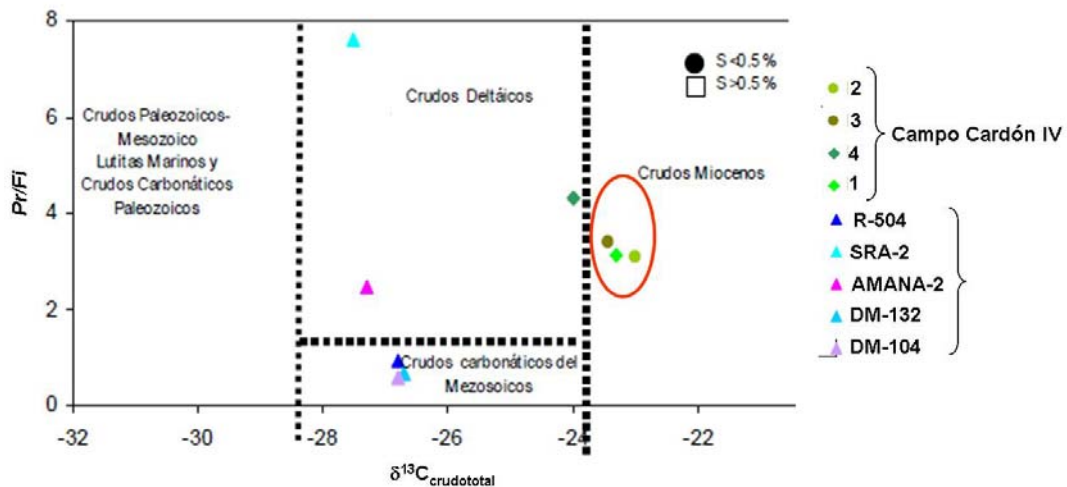


Figura 44. Posible edad de roca madre de condensados del Campo Cardón IV y de algunos crudos generados por la Formación La Luna (Tomado de Pérez *et al.*, 2013 y Pirela y Berrios, 2013)

## Madurez del crudo

Considerando la predominancia de los hidrocarburos saturados y de los componentes pertenecientes a la fracción  $C_{15}^-$  en los crudos condensados del Campo Cardón IV, han sido usadas las variaciones experimentadas por los valores de %H (índice de *n*-heptano) e I (índice de *iso*-heptano) para establecer el grado de madurez de los crudos (Thompson, 1983).

Los valores para %H e I menores a 20 y 0,8 respectivamente (Figura 22) indican que todos los crudos condensados en el Campo Cardón IV están biodegradados sin mostrar nivel de madurez específico. A pesar de ello los resultados mostrados previamente descartan la experimentación actual del proceso de biodegradación en estos crudos. Para la muestra del Campo Cumarebo (22) los valores mayores a entre 18 y 22 para %H y entre 0,8 y 1,2 para I lo ubican como un crudo parafínico (normal) y representa un valor equivalente en términos de reflectancia de vitrinita (%Ro) entre 0,86-1,05% según Thompson (1987).

Shipeng *et al.* (2014) menciona que muchos investigadores han demostrado que las relaciones parafina/cicloalcanos aumentan con el incremento de madurez térmica en los crudos (Thompson, 1983, 1987). Los valores de las relaciones *n*- $C_7$ /Metil-ciclohexano ( $MCC_6$ ) muestran correlación positiva con los valores de %H que podría estar indicando aumento en la madurez térmica de los crudos especialmente mayor madurez para el crudo del Pozo 4 (Figura 45). A pesar de ello, la cercanía entre estos valores para los crudos condensados del Campo Cardón IV supone que fueron generados dentro de una estrecha etapa de madurez de la posible roca madre (Secuencia SMA), la cual según valores para %Ro mencionados anteriormente serían superiores a 0,86.

De igual manera para la estimación de la madurez en los crudos condensados fueron usados los diamondoides basado en la estabilidad relativa de los diferentes isómeros bajo diferentes condiciones termales (Chen *et al.*, 1996; Wei *et al.*, 2007). Chen *et al.* (1996) introducen los índices de metil-adamantanos (IMA) y metil-diamantanos (IMD) y a su vez proponen equivalentes entre estos índices y valores de %Ro para distinguir diferentes niveles de madurez en crudos.

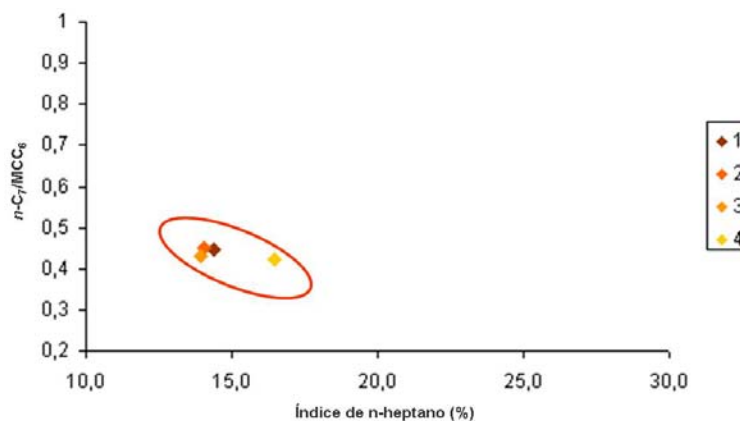


Figura 45. Relación de  $MCC_6$  vs. Índice de *n*-heptano

Entre los crudos condensados, la muestra en el Pozo 2 con valores de IMA 73% e IMD 46% es la menos madura mientras que la muestra en el Pozo 3 (IMA 75% e IMD 51%) es la más madura (Tabla 9). La Figura 46 indica que las muestras ubicadas hacia el sureste del Campo Cardón IV presentan valores de %Ro equivalentes superiores a 1,6 y la muestra ubicada más hacia el suroeste (Pozo 2) valores de %Ro equivalentes ligeramente menores a 1,6.

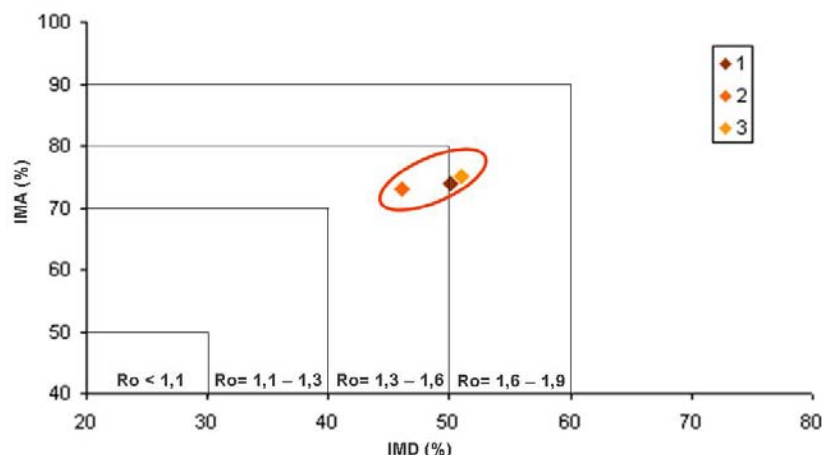


Figura 46. Posible madurez para condensados en Campo Cardón IV a través de la relación IMA vs IMD

A partir de los valores de IMD obtenidos y haciendo uso de las fórmulas propuestas por Chen *et al.* (1996) y Chen *et al.* (2008) fueron calculados valores de %Ro a fin de cotejar con los resultados discutidos previamente (Tabla 9). Los valores de %Ro calculados presentan como valor mínimo 1,51% en el Pozo 2 y valor máximo 1,68% en el Pozo 3 (Chen *et al.*, 2008), y de 1,60% a 1,63% para los crudos condensados en el Campo Cardón IV. Los valores estimados (Figura 46) y calculados (Tabla 9) para %Ro muestran correlación positiva y sugieren que los condensados fueron generados en un intervalo entre 1,51 y 1,68% ubicándola en ventana de generación de gas, disminuyendo el intervalo propuesto por Pérez *et al.* (2013) con valores estimados para %Ro entre 1,3 y 1,9.

Tabla 9. Datos de madurez para condensados del Campo Cardón IV

Pozo	IMD (%)	IMA (%)	%Ro (1)	%Ro (2)
1	50	74	1,65	1,63
2	46	73	1,56	1,51
3	51	75	1,68	1,66

IMD = 4metil-diamantano / (1metil-diamantano + 3metil-diamantano + 4metil-diamantano) (Cheng *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2008)

IMA = 1metil-diamantano / (1metil-diamantano + 2metil-diamantano) (Cheng *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2008)

%Ro (1) = 100 x 0,0243 x IMD + 0,4389 (Chen *et al.*, 1996)

%Ro (2) = 100 x 0,0307 x IMD + 0,0949 (Chen *et al.*, 2008)

## Caracterización geoquímica de hidrocarburos gaseosos

### Origen

Según Whiticar (1994) para caracterizar los gases naturales es necesario disponer de tres parámetros esenciales:

1. Concentración.
2. Composición molecular y sus relaciones.
3. Composición isotópica estable.

A partir de ello, los resultados obtenidos de cromatografía de gas extendida en la muestra de gas (Tabla 10) para los pozos del Campo Cardón IV reflejan valores inferiores al 95% en CH<sub>4</sub> mostrando características de gas húmedo (Schoell, 1983) para este gas aunado a un valor superior al 4% para C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (etano) y menos de 1% de los compuestos C<sub>2</sub>+.

Para evaluar en detalle el origen del mismo se hizo uso del diagrama de Von der Dick *et al.* (1994) para establecer el posible origen del gas encontrado en el yacimiento carbonático. Para ello, fueron graficadas las relaciones de C1/(C2+C3) y C2/(C3+C4) (Figura 47), sugiriendo que los gases estudiados apuntan a generación por fuentes termogénicas pero variando su origen. Por ejemplo, los gases del Campo Cardón IV presentan un origen asociado a hidrocarburos livianos (tipo condensado) lo que correlaciona positivamente con los hidrocarburos líquidos encontrados en el mismo yacimiento (según las pruebas de producción realizadas en los pozos) y con el origen encontrado para los gases del Campo La Vela, a excepción del Pozo 15 que presenta menores valores para C2 y se relaciona con gas seco. Los pozos del Campo La Vela presentan un origen mixto referido como mezcla de gases al igual que el Pozo 21 ubicado más al norte del área del estudio.

En búsqueda de esclarecer el origen del gas presente en este yacimiento, una de las herramientas geoquímicas más precisas y poderosas son las relaciones isotópicas de <sup>13</sup>C medidas en *n*-alcanos. Éstas junto con los resultados obtenidos por cromatografía de gas extendida permiten generar distintos diagramas, entre ellos el Diagrama de Bernard (Figura 48, Tabla 10).

Del análisis de la Figura 48 se corrobora que el gas húmedo encontrado en el Campo Cardón IV presenta un origen relacionado con fuente termogénica, evidenciado en su baja relación C1/(C2+C3) y su alta relación isotópica. Este tipo de gas es isotópicamente más pesado ó enriquecido en <sup>13</sup>C debido a que el proceso termogénico no es un proceso selectivo entre <sup>12</sup>C y <sup>13</sup>C, como sí lo hace el proceso biogénico. La correlación positiva mostrada entre los gases del Campo Cardón IV y la muestra ubicada en la Provincia suroccidental del Golfo de Venezuela (Pozo 6) hace suponer que en ambos casos la roca madre alcanzó altos niveles de madurez para su generación.

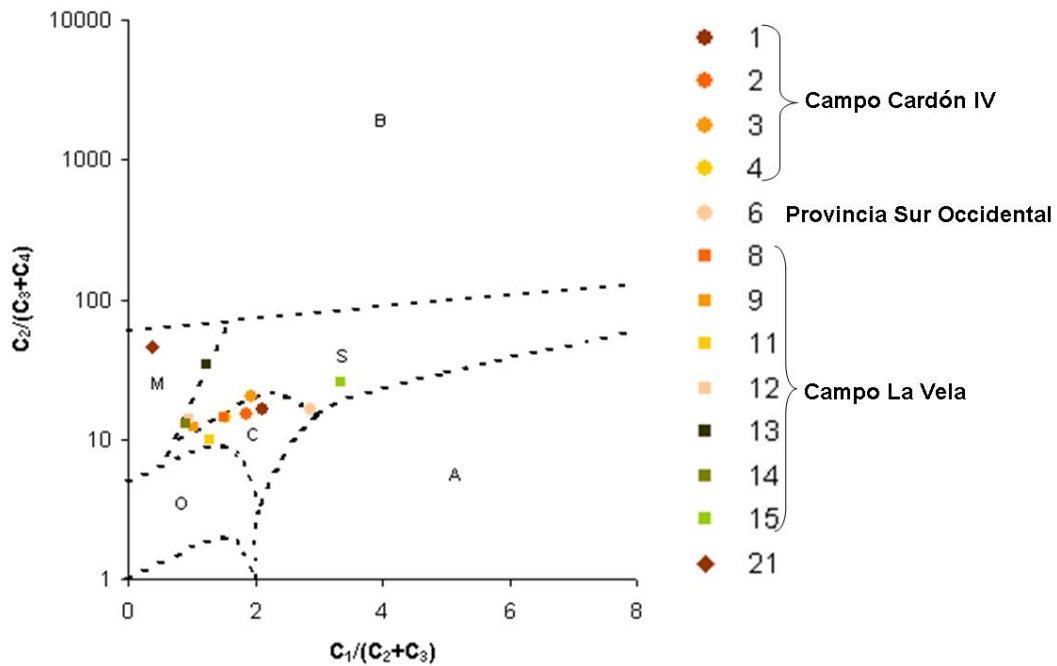
Tabla 10. Composición química (%) y relaciones de <sup>13</sup>C en *n*-alcanos para pozos ubicados al norte de la Falla de Oca

Área	Pozos	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C1	C2	C3	<i>i</i> C4	<i>n</i> -C4	<i>i</i> C5	<i>n</i> -C5	C6	C7	C8	C9	C11	C12
Cardón IV	1	2,17	0,52	90,75	4,02	1,45	0,25	0,45	0,14	0,11	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00
	2	2,20	0,43	90,08	4,18	1,69	0,30	0,55	0,18	0,14	0,11	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00
	3	3,90	0,59	89,79	3,22	1,25	0,25	0,42	0,15	0,12	0,11	0,12	0,05	0,01	0,00	0,00
	4	0,54	1,09	88,85	4,28	1,96	0,37	0,82	0,32	0,31	0,37	0,57	0,40	0,11	0,02	0,00
Golfo de Venezuela	6			93,00	4,30	1,40	0,30	0,10	0,00	0,00	0,80					
La Vela	8			89,98	4,19	2,02	0,45	0,76	0,27	0,27	0,30	0,45	0,20	0,05	0,01	0,01
	9			87,15	4,40	2,77	0,80	1,49	0,68	0,61	0,61	0,61	0,23	0,06	0,01	0,01
	11			82,73	5,24	3,02	0,55	1,09	0,32	0,29	0,22	0,29	0,11	0,02	0,00	0,61
	12			89,49	3,52	2,92	0,48	0,76	0,38	0,43	0,22	0,31	0,10	0,02	0,00	
	13			95,05	1,71	1,03	0,26	0,36	0,18	0,11						
	14			51,84	2,35	1,65	0,45	0,94	0,39	0,44	41,53					
15			89,19	2,88	0,60	0,15	0,26	0,16	0,13	0,02	0,03	0,01				
Paraguaná	21			94,18	0,76	1,27	0,51	0,76	1,77	0,76						

Área	Pozos	$\delta^{13}\text{C}$ CH <sub>4</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ <i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ±0,5 ‰	$\delta^{13}\text{C}$ CO <sub>2</sub> ‰	$\delta^{15}\text{N}_2$ ‰
Cardón IV	1	-40,9	-27,1	-25,1	-24,5	-23,7	-24,2	-4,2	-20,03 <sup>a</sup>
	2	-39	-26,7	-24,7	-24	-23,2	n.r	-6,3	
	3	-37,5	-26,5	-24,6	-23,8	-23,1	n.r	-5,8	-1,56 <sup>a</sup>
	4	-45,7	-27,7	-25,5	-24,8	-23,7	n.r	-2,7 <sup>a</sup>	-1,75 <sup>a</sup>
Golfo de Venezuela	6	-36,1	n.r	n.r	n.r	n.r	n.r	n.r	

C1= metano; C2=etano; C3=propano; *i*-C4=isobutano; *n*-C4=butano; *i*-C5=isopentano; C6=hexano; C7=heptano; C8=octano; C9=nonano; C11=undecano; C12=dodecano

n.r = no reportado <sup>a</sup> Valencia y d'Alterio (2013)



B= Biogénico; M= Mezcla de gases; S= Gas seco; C= Condensado;  
 A=Crudo alterado; O= Crudo

Figura 47. Identificación de fuente de generación de gas  
 (Von Der Dick *et al.*, 1984)

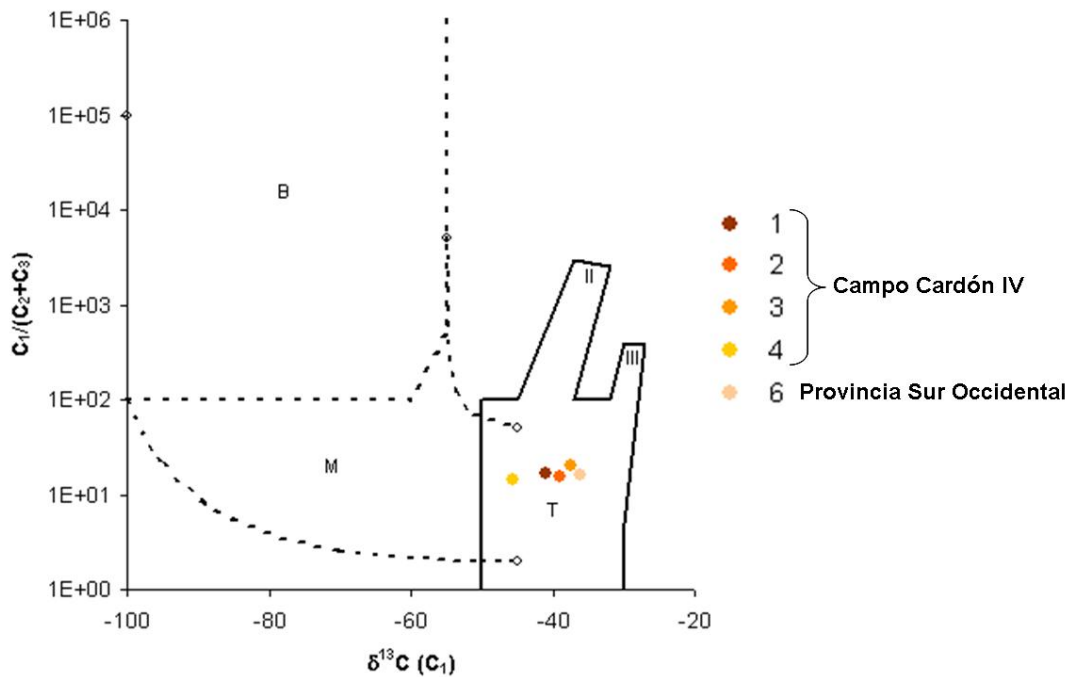


Figura 48. Diagrama de Bernard para muestras de gas en el Golfo de  
 Venezuela  
 (Bernard *et al.*, 1978)

Los perfiles de  $\delta^{13}\text{C}$  para los gases del Campo Cardón IV (Figura 49) confirman la correlación positiva existente entre estos gases. Además las cercanas relaciones isotópicas entre propano y *n*-butano descartan la ocurrencia de biodegradación (James y Burns, 1984) en consonancia con las relaciones de las concentraciones para  $\text{C}_2/\text{C}_3$  y  $\text{C}_2/i\text{C}_4$  (Prinzhofer, 2000) las cuales sugieren como proceso principal para la formación del gas condensado la madurez según la Figura 50. En general y considerando que los gases no fueron generados por la misma secuencia de roca madre (Acosta, 2016 y Romero, 2013), la madurez de los gases aumenta en sentido noroeste, siendo los menos maduros los ubicados en el Campo La Vela y los más maduros en el Campo Cardón IV.

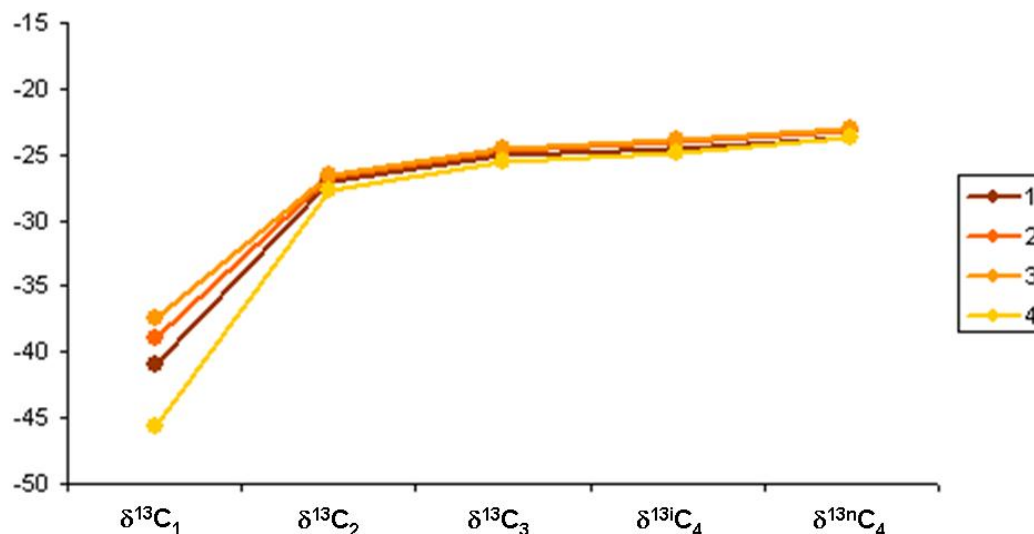


Figura 49. Perfiles de  $\delta^{13}\text{C}$  para los gases del Campo Cardón IV

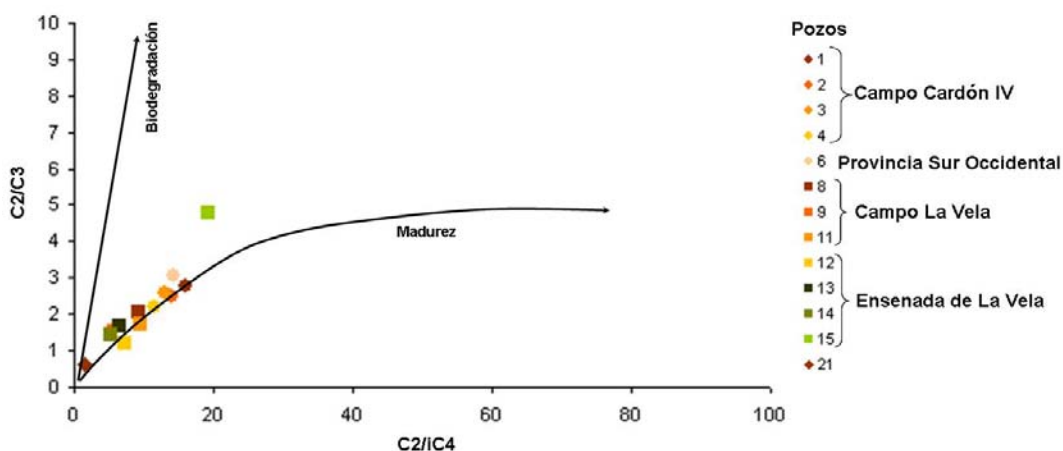


Figura 50. Diagrama  $\text{C}_2/\text{C}_3$  vs.  $\text{C}_2/i\text{C}_4$  mostrando efectos de madurez en los gases (Prinzhofer, 2000)

Por otro lado, respecto al enriquecimiento relativo en  $^{13}\text{C}$  para el gas termogénico, el metano formado por descomposición térmica tiene valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en el intervalo comprendido entre  $-5\text{‰}$  a  $-30\text{‰}$  relativo al material parental lo que conlleva a un gas enriquecido isotópicamente en  $^{13}\text{C}$ . Ello significa que un querógeno con  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-15$  y  $-25\text{‰}$  podría generar metano por craqueo térmico en el intervalo de  $-20$  a  $-55\text{‰}$ , los valores más negativos son atribuidos a temperaturas de craqueo más bajas equivalentes a menores profundidades (Hunt, 1996).

Considerando lo anterior y el valor isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  obtenido para los gases en el Campo Cardón IV (Tabla 10) se puede inferir que el querógeno que dio origen a este fluido presenta un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el intervalo de  $-15$  a  $-22\text{‰}$ . Asumiendo el modelo propuesto por Chung *et al.* (1998) llamado “gráfico del gas natural” en el cual el inverso del número de carbono para los componentes entre C1 y C4 (eje X) contra los valores de las relaciones isotópicas de cada componente (eje Y) resulta en un línea recta asumiendo que la muestra de gas no ha sufrido afectación, mientras que los gases con una composición mixta (termogénico y biogénico) no siguen una línea recta. La Figura 51 confirma que no existe fracción de gas biogénico en el yacimiento mezclado con el gas termogénico según lo demuestra el alto valor obtenido para  $r^2$  (0,98) y sugiere de igual manera, un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  para el querógeno precursor de  $-17\text{‰}$ .

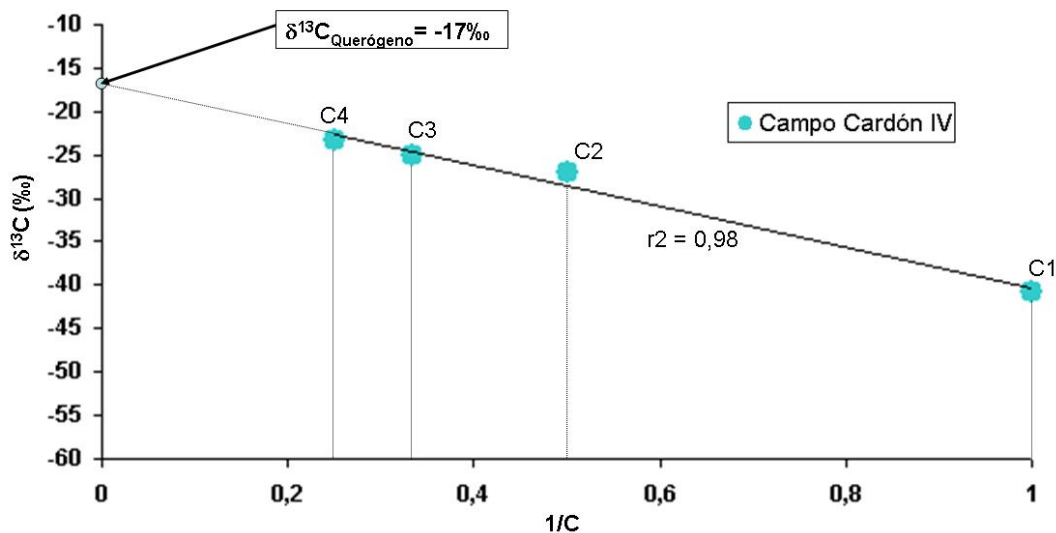


Figura 51. Aplicación del modelo de Chung *et al.* (1988) a los gases del Campo Cardón IV

Asumiendo que el valor obtenido para  $\delta^{13}\text{C}$  en el querógeno responsable de la generación de los gases en el Campo Cardón IV es mayor a  $-16\text{‰}$  y comparándolo con el valor  $\delta^{13}\text{C}$  del querógeno de la Formación La Luna (aproximadamente  $-26\text{‰}$ ; Zumberge, 1984) podría estar indicando que dicha formación (o por lo menos en las secciones equivalentes a la evaluada por Zumberge, 1984 en el Valle Medio del Magdalena) no es la roca madre de estos fluidos.



En búsqueda de aumentar la certidumbre respecto al valor isotópico obtenido para  $\delta^{13}\text{C}$  en el querógeno, se utilizó la gráfica propuesta por Clayton (1991) en la cual se relacionan la diferencia entre el butano y un posible querógeno fuente. Considerando que los valores elegidos para el querógeno fuente se estiman mediante la búsqueda de una diferencia entre  $-1\text{‰}$  y  $-2\text{‰}$  con el butano, para los gases pertenecientes al Campo Cardón IV el valor isotópico ideal es de  $-22\text{‰}$  mientras que para los gases generados por la Formación La Luna (Márquez *et al.*, 2013) el valor isotópico ideal sería menor a  $-26\text{‰}$  (Figura 52). Considerando lo anterior, los resultados obtenidos sugieren que el valor para  $\delta^{13}\text{C}$  del querógeno fuente en los gases del Campo Cardón IV estaría ubicado entre  $-17\text{‰}$  (estimado según modelo de Chung *et al.*, 1998) y  $-22\text{‰}$  (estimado según Clayton, 1991). De igual manera la Figura 52 permite la diferenciación de la secuencia generadora para ambos grupos de gases, separando a los gases caracterizados por Márquez *et al.* (2013) (asociados a la Formación La Luna) de los gases del Campo Cardón IV (probable secuencia SMA según Acosta, 2016).

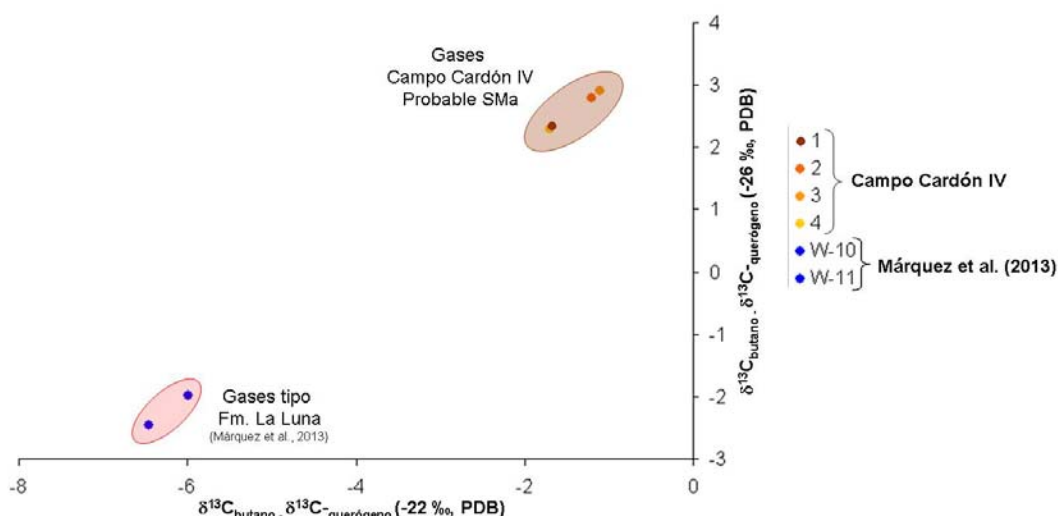


Figura 52. Diferencia entre  $\delta^{13}\text{C}_{\text{butano}}$  y querógeno fuente ( $-26\text{‰}$ ) versus Diferencia entre  $\delta^{13}\text{C}_{\text{butano}}$  y querógeno fuente ( $-22\text{‰}$ ) (Clayton, 1991)

La correlación de los gases con sus fuentes es un importante resultado para el entendimiento del sistema de gas natural. Bajo el enfoque seguido por Gürgey *et al.* (2005) los perfiles de  $\delta^{13}\text{C}$  de los *n*-alcanos desempeñan un papel importante como herramienta en el establecimiento de correlaciones crudo – gas y en caso de ser posible hidrocarburo (crudo y gas)-roca fuente.

La Figura 53 muestra los perfiles para *n*-alcanos del gas y crudos condensados del Campo Cardón IV junto con los de dos gases producidos en la cuenca del Lago de Maracaibo (Márquez *et al.*, 2013) y además el perfil del crudo caracterizado por Casanni *et al.* (1998) en el Pozo 5. Dichos perfiles muestran claramente dos tendencias, la primera muestra la correlación genética entre los crudos condensados y los gases caracterizados en el Campo Cardón IV y por lo tanto su generación por la misma secuencia de roca madre (SMA según Acosta, 2016) mientras que la segunda, con crudos y gases de composición

isotópica más livianos, presenta continuidad y relación genética entre fluidos generados por la misma secuencia (Formación La Luna).

De igual manera y a pesar de la predominancia del metano en el gas natural, la confiabilidad y la información inequívoca de la roca madre a partir de los datos de este hidrocarburo o compuesto por sí solo resulta un tanto complicada. Por ello, resulta necesario el uso de la información suministrada por otros gases hidrocarburos y de especies gaseosas que coexistan tales como etano, propano, butano y dióxido de carbono. A diferencia del metano, las relaciones isotópicas de carbono de los componentes gaseosos  $C_2^+$  podrían mostrar diferencias entre muestras de gases, debido a la cercana asociación isotópica del etano con sus homólogos.

En este sentido, fueron obtenidos los valores de las relaciones isotópicas de  $^{13}C$  de gases hidrocarburos con mayor número de carbonos que el metano, específicamente la serie de C2 a C5 de los alcanos incluyendo el iso-butano (Tabla 10). La Figura 54 grafica las relaciones isotópicas de  $\delta^{13}C$  en metano y etano para predecir el tipo de materia orgánica precursora al cual está asociada el gas (Huang *et al.*, 2003). Para este caso, los resultados encontrados sugieren que el gas fue originado a partir del craqueo térmico (gas termogénico) de un querógeno Tipo III-II compuesto por una mezcla de materia orgánica terrestre (húmica) y marina con predominio de la primera, en concordancia con lo obtenido en la caracterización de los hidrocarburos líquidos y con la propuesta de PGO Golfo de Venezuela (2013) de ambiente sedimentación de abanicos costeros (*Fan Delta*) para la posible secuencia generadora SMA (Acosta, 2016).

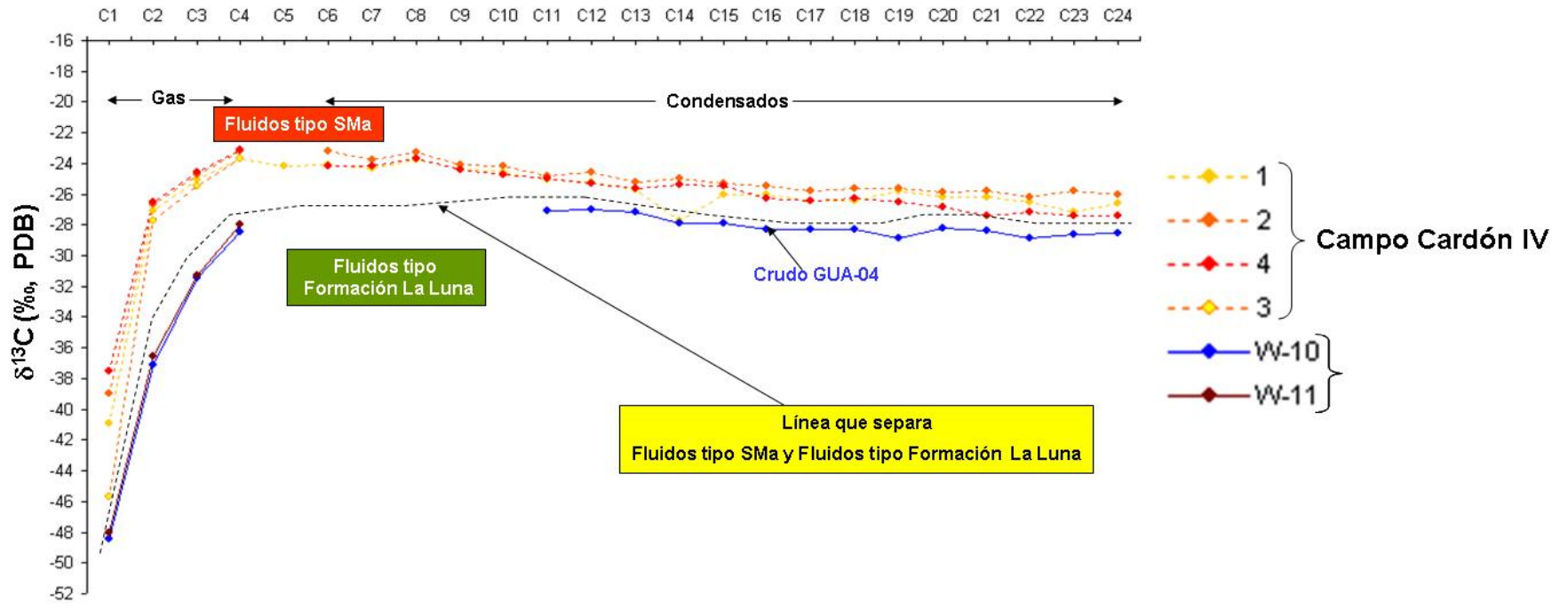


Figura 53. Correlación gas – crudo condensado y posible roca madre para fluidos en Campo Cardón IV.

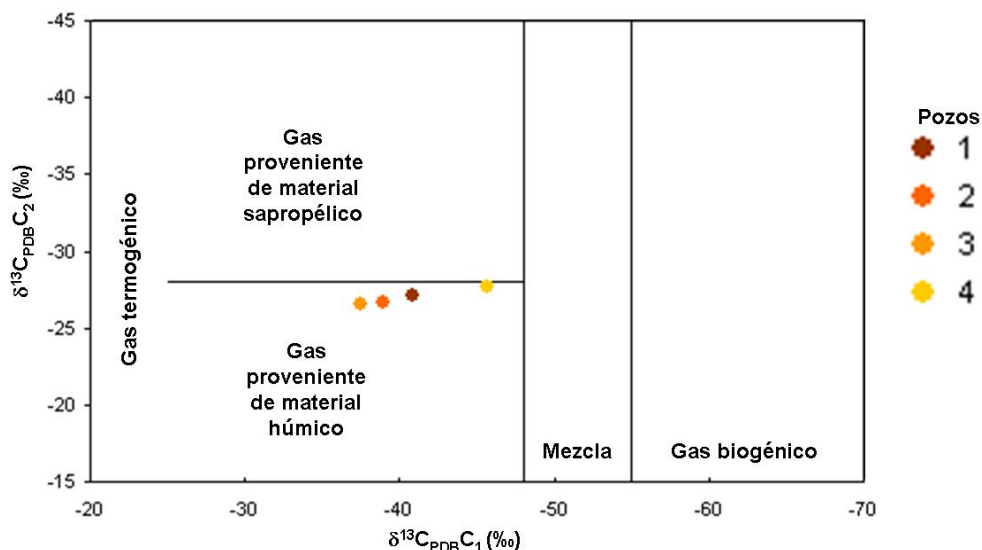


Figura 54. Tipo de materia orgánica a partir de relaciones de  $\delta^{13}C$  en  $CH_4$  y  $C_2H_6$  (Huang *et al.*, 2003)

### Madurez inferida del gas

En búsqueda de la determinación de un equivalente de madurez de la roca madre haciendo uso de los isótopos estables determinados en el gas, han sido propuestas algunas diferencias isotópicas entre cada uno de los hidrocarburos encontrados en esta matriz. A pesar de presentar un comportamiento cualitativo coherente, dichas relaciones no presentan alta precisión en la cuantificación de la madurez de los gases por lo que los índices obtenidos de ellas son considerados aproximaciones más no valores absolutos.

Por ejemplo, la Figura 55 establece la relación entre las relaciones isotópicas de  $\delta^{13}C$  en metano y la humedad en el gas. A partir de esta relación Huang *et al.* (2003) estima niveles de madurez para la roca madre responsable de la generación del gas. Para el caso del Campo Cardón IV, los gases presentan altas relaciones de humedad (0,92 – 0,99) características de gases termogénicos generados de rocas madre con madurez equivalente en la ventana de generación de petróleo (0,5 y 1,3 %Ro).

Por otra parte, varios investigadores (Chung *et al.*, 1988; Berner y Faber, 1996) combinando resultados del efecto isotópico cinético y el modelo de fraccionamiento Rayleigh, han desarrollado modelos para aproximar los valores puros de  $\delta^{13}C$  en querógeno con valores de madurez en los gases naturales. Por ejemplo el modelo empírico desarrollado por Berner y Faber (1996) permite estimar el nivel de madurez de los gases mediante la curva obtenida en el diagrama  $\delta^{13}C$  etano versus  $\delta^{13}C$  propano. Haciendo uso de la curva preestimada por estos autores para diferentes valores de  $\delta^{13}C$  en querógeno, los resultados obtenidos muestran que los datos de los gases del Campo Cardón IV se ajustan bastante bien a la curva generada para un querógeno fuente con valor de  $\delta^{13}C$  igual a -21‰ tal y como había sido predicho en la Figura 52.

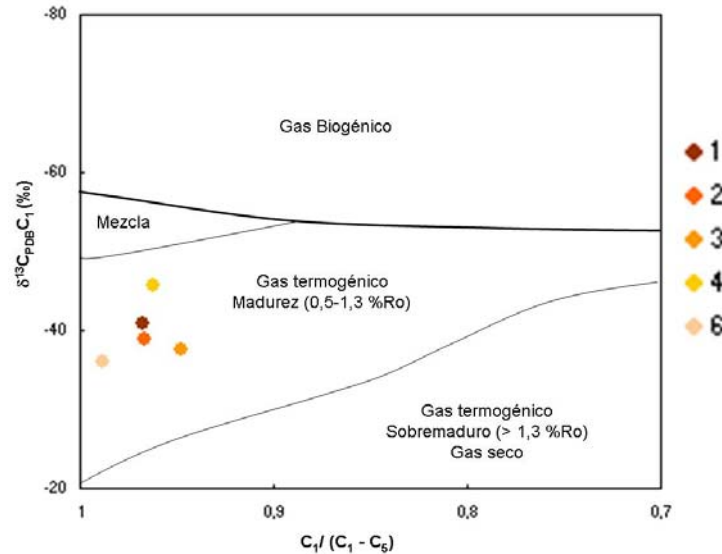


Figura 55. %Ro estimado a partir de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en metano y humedad del gas

Considerando lo anterior y los resultados mostrados en la Figura 56, los gases del Campo Cardón IV presentan niveles de madurez comunes ( $R_{\text{equivalente}} = 0,8\%$ ) que corresponden a ventana de generación de petróleo. Dicha madurez es menor a la obtenida a través de cálculos con los índices de diamondoides lo que pareciera estar indicando que los gases fueron generados en etapas de madurez más tempranas respecto al líquido acumulado en el mismo yacimiento. Gürgey *et al.* (2005) en su trabajo realizado con gases asociados a condensados en la Cuenca Thrace (noroeste de Turquía) encuentran resultados similares respecto a la generación del gas en etapas tempranas de madurez y explican este hecho basándose en las siguientes evidencias:

- Los gases y los condensados encontrados en el yacimiento son cogenéticos. Tanto los gases como los líquidos acumulados en el Campo Cardón IV queda demostrado que presentan orígenes similares.
- Los gases termogénicos son ricos en compuestos  $\text{C}_2^+$  (gases húmedos). Los gases del Campo Cardón IV muestran valores para compuestos  $\text{C}_2^+$   $> 4\%$  con valores de humedad ( $\text{C}_2\text{-C}_5/\text{C}_1\text{-C}_5$ ) superiores a  $5\%$ . Estos gases húmedos son hallados usualmente junto con el crudo asociado, generados ambos en la ventana de petróleo.
- Todos los perfiles de  $\delta^{13}\text{C}$  en los gases evolucionan de valores isotópicos livianos a más pesados cuando incrementa el número de carbono. La Figura 49 muestra la relación directa entre el aumento en el número de carbonos y el enriquecimiento relativo en  $^{13}\text{C}$  para los  $n$ -alcanos en la fracción gaseosa del Campo Cardón IV.
- Por último Lorant *et al.* (1998) establece la relación entre  $\delta^{13}\text{C}_2\text{-}\delta^{13}\text{C}_3$  y  $\text{C}_2/\text{C}_3$  para discernir cambios en el nivel de madurez de los gases. La Figura 57 refleja que los gases del Campo Cardón IV están ubicados principalmente en la ventana de generación de petróleo y siguen una tendencia correspondiente a craqueo primario en sistema abierto, lo que sugiere valores equivalentes de madurez para la roca madre menores a  $0,9\%R_{\text{eq}}$ . Igualmente los valores obtenidos descartan la existencia de

craqueo secundario (y/o biodegradación) en el yacimiento en concordancia con lo propuesto por Prinzhofer *et al.* (2000) y los resultados mostrados en la Figura 50.

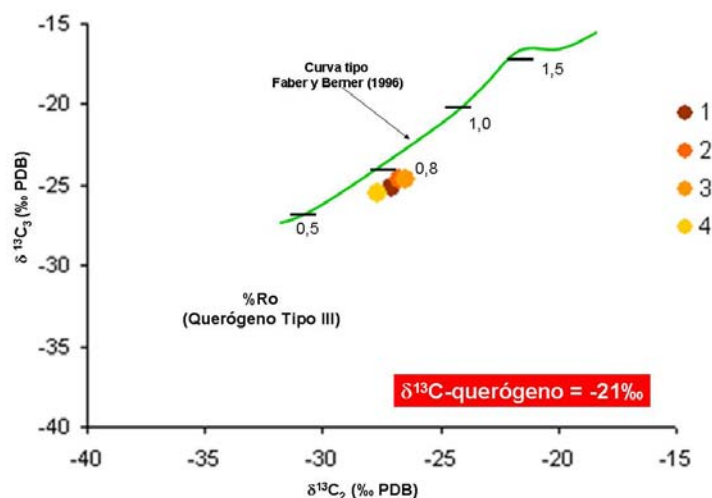


Figura 56. Correlación entre  $\delta^{13}\text{C}_3$  y  $\delta^{13}\text{C}_2$  con estimados de madurez %Ro (Gürgey *et al.*, 2005)

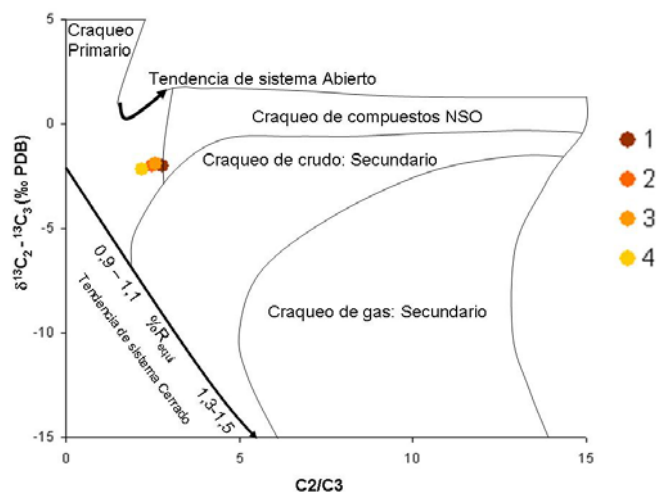


Figura 57. Identificación del tipo craqueo y  $\%R_{\text{equivalente}}$  según relaciones isotópicas (Lorant *et al.*, 1998)

## Gases no hidrocarburos

Los yacimientos de gas natural poseen concentraciones variables de gases no hidrocarburos cuya procedencia puede no estar asociada al sistema petrolero y su presencia en grandes proporciones en yacimientos cambia el valor económico del recurso acumulado.

A continuación serán discutidos brevemente los posibles orígenes de los principales gases no hidrocarburos ( $N_2$ ,  $CO_2$  y gases nobles) haciendo uso de sus concentraciones y relaciones isotópicas.

### Nitrógeno

El nitrógeno es uno de los gases más comunes de los componentes no hidrocarburos, a pesar de ello su geoquímica isotópica en las cuencas petrolíferas aún es poco entendida (Yuenian *et al.*, 2000). Se asume que el nitrógeno acumulado en las cuencas sedimentarias presenta diferentes aportes: atmósfera, mantelar, diagénesis y metamorfismo o degradación de la materia orgánica (Boyd, 2001).

Para los gases del Campo Cardón IV las bajas concentraciones de  $N_2$  (<1,1 % con promedio de 0,5) junto con la composición isotópica de  $\delta^{15}N_2$  (Tabla 11) superior a -2,1 ‰ y menor que -1,5 ‰, sugieren una fuente mantelar como principal responsable de su generación según los intervalos reportados por Yuenian *et al.* (2000) (Tabla 12). Asumiendo que las relaciones de  $N_2/^{84}Kr$  son buenos indicadores para gases asociados con orígenes atmosféricos o aguas de formación debido a que los gases nobles derivados de la atmósfera ( $^{20}Ne$ ,  $^{36}Ar$  y  $^{84}Kr$ ) y el nitrógeno molecular son inertes en la mayoría de los ambientes geológicos evitando por lo tanto cualquier fraccionamiento (Gonzalez-Penagos *et al.*, 2016). La Figura 58 muestra la baja correlación existente entre los gases y la línea de tendencia marcada para gases con origen atmosférico (aire) o agua equilibrada con aire (AEW por siglas en inglés, a 21°C), reforzando por lo tanto el origen mantelar para el  $N_2$ .

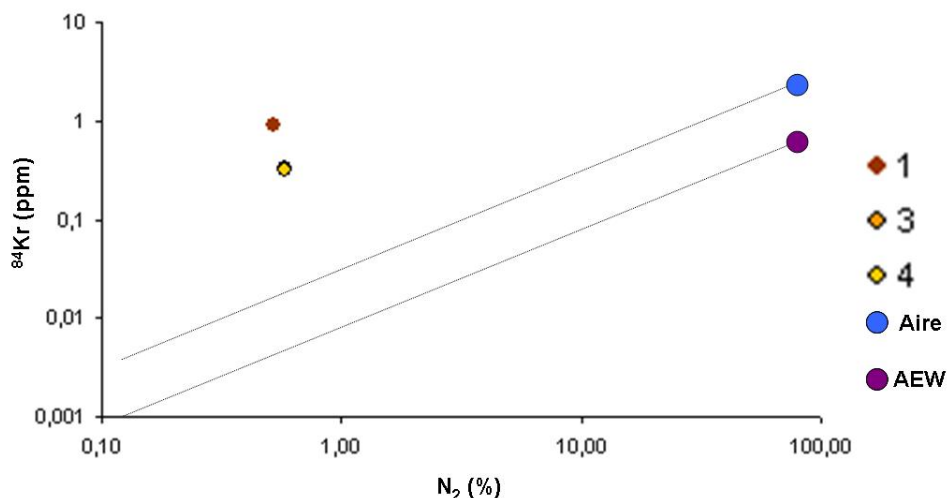


Figura 58.  $^{84}Kr$  versus  $N_2$  para gases del Campo Cardón IV

**Tabla 11. Composiciones isotópicas de los gases en Campo Cardón IV**

Pozo	$\delta^{13}\text{CCO}_2^a$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}_2^a$ (‰)	$^4\text{He}^a$ (ppm)	R/Ra <sup>a</sup>	$^{20}\text{Ne}^a$ (ppm)	$^{84}\text{Kr}^a$ (ppm)	$^{132}\text{Xe}^a$ (ppm)
1	-3,4	-2,03	4,29	4,79	8,41	0,91	0,05
2	-3,8	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
3	-2,6	-1,56	6,45	1,58	4,57	0,33	0,015
4	-2,7	-1,75	7,96	0,68	8,12	0,32	0,019
Aire (Porcelli <i>et al.</i> , 2002)	-----	-----	5,24	1	16,5	0,65	0,039

Pozo	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}^a$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}^a$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}^a$	$^4\text{He}/^{40}\text{Ar}^a$	$^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}^a$	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}^a$
1	0,5101	9,3	290	0,00007	3,29	1,00
3	1,4113	9,7	290	0,00012	3,15	0,98
4	0,9802	11,0	299	0,00019	3,17	0,99
Aire (Porcelli <i>et al.</i> , 2002)	0,32	9,8	295,5			

<sup>a</sup> Valencia y d'Alterio (2013)

R/Ra =  $^3\text{He}_{\text{muestra}} / ^3\text{He}_{\text{aire}} (1,4 \times 10^6)$



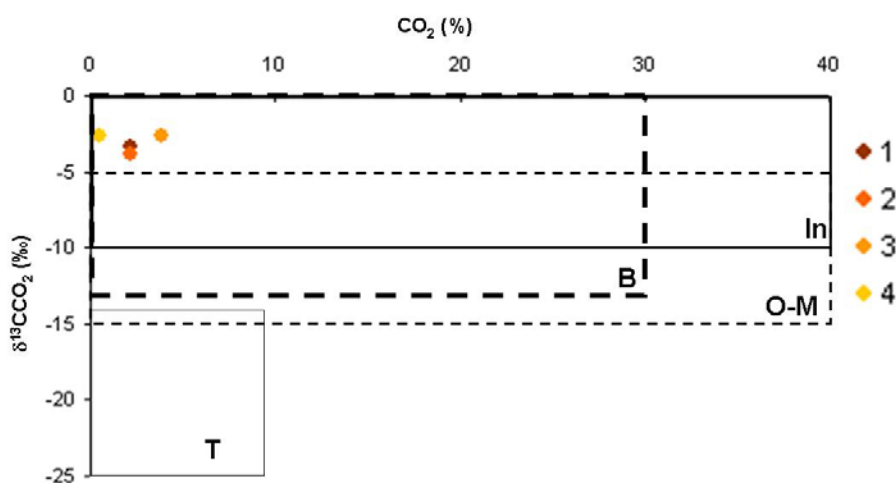
**Tabla 12. Posibles orígenes del N<sub>2</sub> (Tomado de Yuenian et al., 2000)**

$\delta^{15}\text{N}_2$ (‰)	Origen
-19 a -10	Materia orgánica inmadura (%Ro < 0,6)
-10 a -2	Materia orgánica madura a muy madura (Ro 0,6 – 2.0 %)
-2 a 1	Mantelar
1 a 4	Metamorfismo de minerales de arcilla que contienen amonio
4	Salitre en evaporitas
4 a 18	Materia orgánica sobre madura (%Ro > 2)

### Dióxido de carbono

Las concentraciones de CO<sub>2</sub> son bajas en el campo, se encuentran entre 0,5 y 3,9 % con promedio de 2,20%. La gráfica de las relaciones isotópicas versus las concentraciones de CO<sub>2</sub> indican un origen inorgánico para este gas (Figura 59). Dicho origen inorgánico puede provenir de tres fuentes principales: desgasificación magmática/mantelar, disolución de carbonatos y descomposición térmica de carbonatos. La mayor probabilidad recae en las dos primeras fuentes debido a que para que ocurra la tercera de ellas son requeridas temperaturas superiores a 500°C las cuales distan considerablemente de los BHT (< 150°C) reportados en el campo.

En su trabajo Valencia y d'Alterio (2014), apoyándose en relaciones isotópicas de los gases nobles, concluyen que el CO<sub>2</sub> acumulado en el yacimiento del Campo Cardón IV presenta un origen asociado a desgasificación mantelar como se refleja en la Figura 60.



In=Inorgánico; B=Biogénico; O-M=organo-mineral; T=Termogénico  
 Figura 59. Posible origen para CO<sub>2</sub> en el Campo Cardón IV

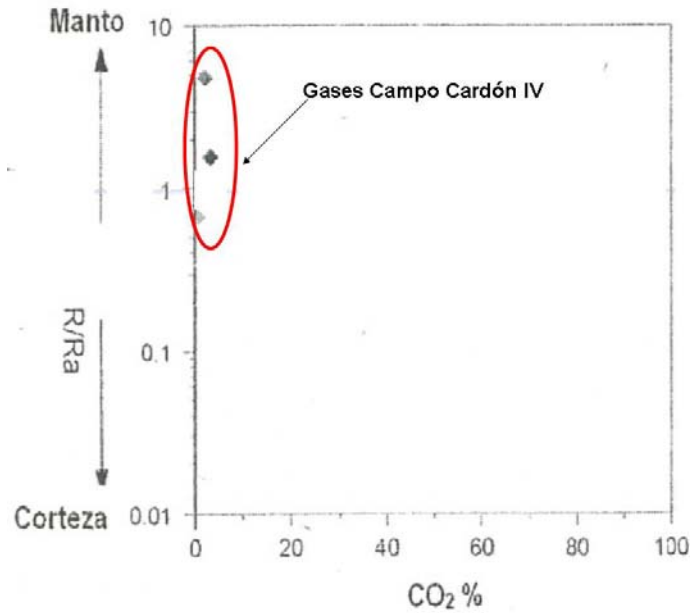


Figura 60. CO<sub>2</sub> versus R/Ra  
(Tomada de Valencia y d'Alterio, 2013)

### **Gases nobles**

Uno de los usos más comunes de la geoquímica de gases nobles en la exploración de crudo y gas consiste en cuantificar el/los origen(es) de los gases no hidrocarburos presentes en las acumulaciones (Burnard, 2013). Entre los gases no hidrocarburos asociados con hidrocarburos, el helio puede tener un importante aporte que provenga del manto.

Proponen Prinzhofer *et al.* (2010) que los isótopos de gases nobles pueden ser clasificados en dos familias, los derivados del aire y los derivados del agua de formación. Estos pueden entrar en contacto con la fase hidrocarburo, intercambiándose con los acuíferos equilibrados con la atmósfera e indicando por lo tanto procesos físicos que ocurre entre diferentes fases o fraccionamiento.

Los patrones normalizados respecto al aire de los isótopos de <sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar, <sup>84</sup>Kr, <sup>136</sup>Xe proveen información de la cantidad de agua que interacciona con el hidrocarburo (relación gas/agua) y además la contribución de gases nobles provenientes del manto (Burnard, 2013). La Figura 61 muestra las abundancias de los gases nobles para los pozos 1,3 y 4 del Campo Cardón normalizadas a la concentración en el aire. Los patrones para los pozos muestran ligero enriquecimiento del <sup>4</sup>He, con excepción del pozo 1, respecto a los otros gases nobles derivados de la atmósfera como <sup>20</sup>Ne y <sup>84</sup>Kr. A su vez, el patrón mostrado por estos dos últimos gases son consistentes con un efecto de solubilidad lo cual implica un grado de empobrecimiento correlacionado con la masa elemental del gas noble (Ne > Ar > Kr) según lo propuesto por González-Penagos *et al.* (2016).

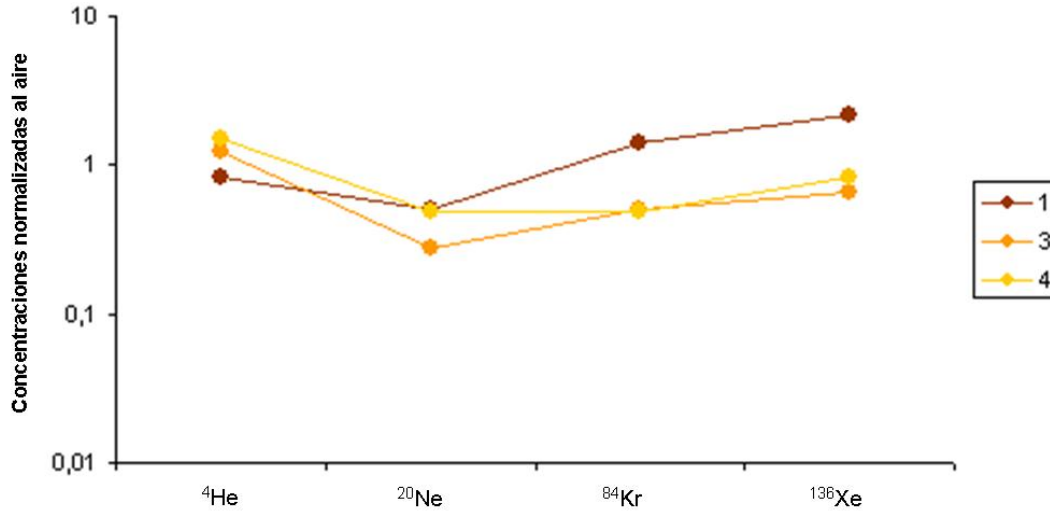


Figura 61. Patrones de gases nobles para gases del Campo Cardón IV normalizados a valores atmosféricos

Para explicar el ligero enriquecimiento de  $^4\text{He}$  encontrado en los gases, Valencia y d'Alterio (2014) proponen la existencia de desgasificación profunda (magmática/mantelar) asociado a mayor aporte del isótopo liviano  $^3\text{He}$  que a su vez genera menores valores para R/Ra (R representa la composición isotópica de He en la muestra cotejada con la composición isotópica estándar del aire Ra =  $1,4 \times 10^{-6}$ ). Si consideramos la Figura 62, el aumento de la componente magmática en los gases presenta el siguiente comportamiento Pozo 1 > Pozo 3 > Pozo 4 dicho comportamiento correlaciona positivamente con el aumento de la profundidad del basamento en el campo que se traduce a su vez en un enriquecimiento para  $^3\text{He}$  (isótopo de origen profundo) respecto a  $^4\text{He}$ .

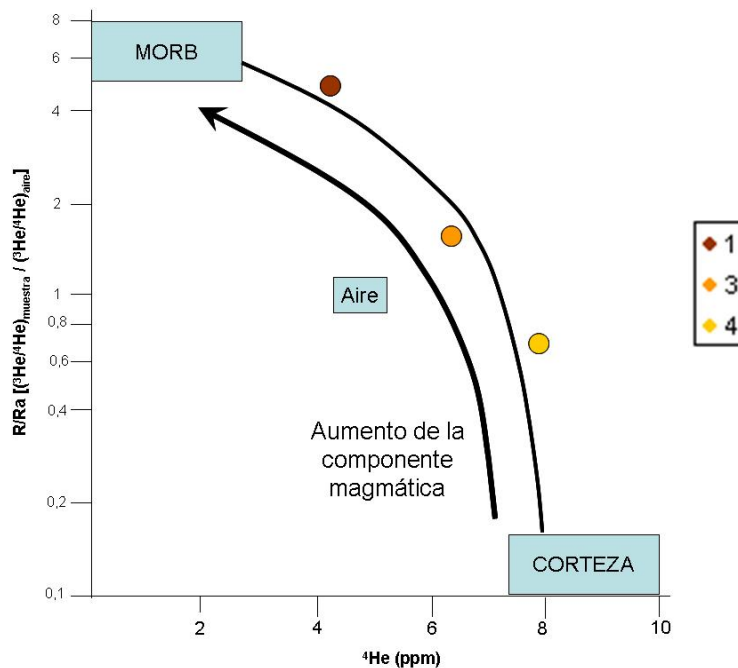


Figura 62. R/Ra versus  $^4\text{He}$  (ppm) para gases del campo Cardón IV (Tomado de Valencia y d'Alterio, 2013)

Representando los tres principales aportes (atmósfera, corteza y manto) que contribuyen a las concentraciones de He en cualquier sistema terrestre puede ser graficadas las relaciones de  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  versus R/Ra para establecer la predominancia de una fuente de aporte respecto a otra y considerando que el  $^{20}\text{Ne}$  es un excelente trazador de la componente atmosférica. La Figura 63 muestra dos tendencias, en la primera los pozos 1 y 3 siguen una tendencia relacionada con la mezcla entre la fuente mantelar (manto litosférico sub continental SCLM por sus siglas en inglés; Gautheron y Moreira, 2002) y los gases nobles atmosféricos (AEW) mientras que en la segunda tendencia el pozo 4 muestra la mezcla entre las fuentes radiogénica (corteza) y de gases nobles atmosféricos. Al respecto Valencia y d'Alterio (2014) indican que la componente atmosférica deriva en mayor proporción del equilibrio establecido entre el agua de formación y los gases, la cual queda en evidencia al graficar las relaciones  $^{84}\text{Kr}/^{20}\text{Ne}$  versus  $^{132}\text{Xe}/^{20}\text{Ne}$  (Figura 64) donde los pozos siguen una línea de tendencia que refleja la mezcla de los valores típicos del aire y del agua equilibrada con el agua (ASW por siglas en inglés) y según los autores parece indicar agua meteórica a temperaturas mayores ( $> 25^\circ\text{C}$ ) que la media de recarga (agua termal).

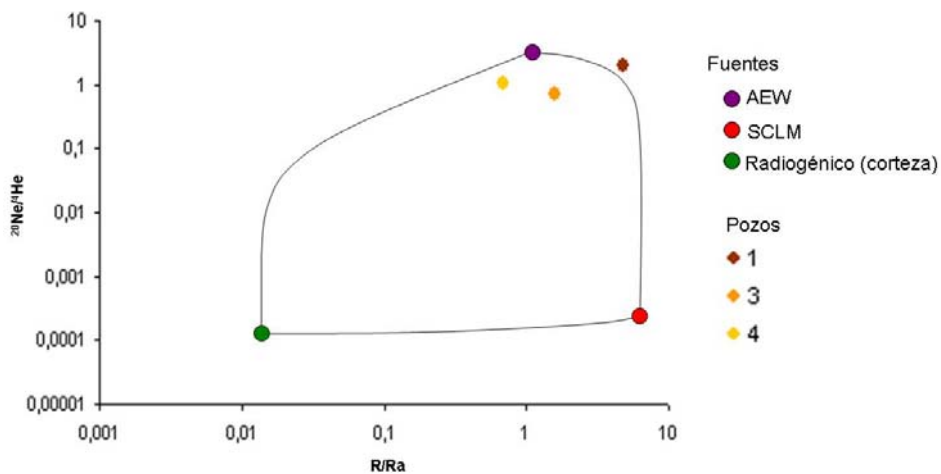


Figura 63. Principales fuentes de aporte de He para gases del Campo Cardón IV

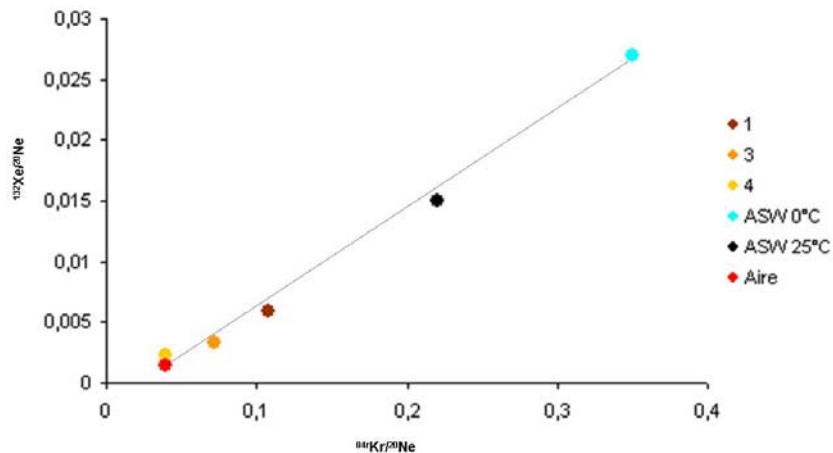


Figura 64.  $^{84}\text{Kr}/^{20}\text{Ne}$  versus  $^{132}\text{Xe}/^{20}\text{Ne}$  (Tomado de Valencia y d'Alterio, 2013)

## Identificación de posibles vías de migración

Prinzhofer *et al.* (2000); Márquez *et al.* (2013); Zhang y Kroos (2001) y Prinzhofer y Pernaton (1997) utilizan las relaciones isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  en la fracción gaseosa del condensado (metano, etano, propano, butano, isobutano y pentano) e información composicional (humedad, componentes no hidrocarburos, gases nobles), como parámetros fundamentales para la evaluación de las fuentes y orígenes del gas natural. Igualmente consideran que, aparte de los efectos de las fuentes de gas y los mecanismos de generación, los aspectos relacionados a la migración del gas natural y los fraccionamientos isotópicos y composicionales asociados, pueden ser usados para explicar e interpretar los sistemas del gas natural.

En el caso del Campo Cardón IV los gases según el diagrama Gastar (Figura 65) presentan similares grados de madurez de acuerdo a los valores menores o cercanos a la unidad en la mayoría de los parámetros normalizados además muestran una tendencia de más a menos maduro (Pozo 3 > Pozo 2 > Pozo 1 > Pozo 4) que coincide con la tendencia propuesta en la Figura 56 y Figura 66. Respecto a la Figura 66, Prinzhofer y Pernanton (1997) proponen que la tendencia mostrada por los gases sugiere además de un proceso de madurez, afectación por fraccionamiento difusivo desde el lugar donde se ubica la secuencia de roca madre con las características para la generación de condensados (cocina) hasta el yacimiento lo que se traduce en aumento de las concentraciones del isótopo liviano  $^{12}\text{C}$ , especialmente en el pozo 4. Consideran Pernanton *et al.* (1996) que el proceso de difusión de la fase gaseosa a través de una roca introduce significativo fraccionamiento, sin embargo en escala de tiempo parece ser corto comparado al tiempo geológico.

En la Figura 65 este último pozo (4) refleja un comportamiento relacionado con la eficiencia de acumulación del fluido lo cual, siendo un sistema abierto, obedece a efectos relacionados con el aislamiento de las moléculas producidas desde la fuente (Prinzhofer *et al.*, 2000) indicando mejores propiedades del yacimiento carbonático en el pozo 4 (altos valores de porosidad > 15% y permeabilidades entre 484 – 1,5 md; Palacios, 2013).

En conjunto con la representación de la fase gaseosa en el diagrama Gastar, fue aplicada estadística multivariada, específicamente análisis de componentes principales (ACP) para obtener los parámetros V1 y V2 los cuales representan vectores de auto valores asociados con madurez y migración de los gases, respectivamente (Prinzhofer *et al.*, 2000).

Asumiendo que la cartografía de las relaciones isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  en metano (Tabla 10, Figura 67a) junto con los valores obtenidos para V2 (Figura 67b) podrían caracterizar la historia y dirección de llenado a escala de yacimiento, los menores valores para V2 y mayores para  $\delta^{13}\text{C}_1$  indicarían mayor cercanía de la fuente de generación de los gases respecto a lugar de acumulación.

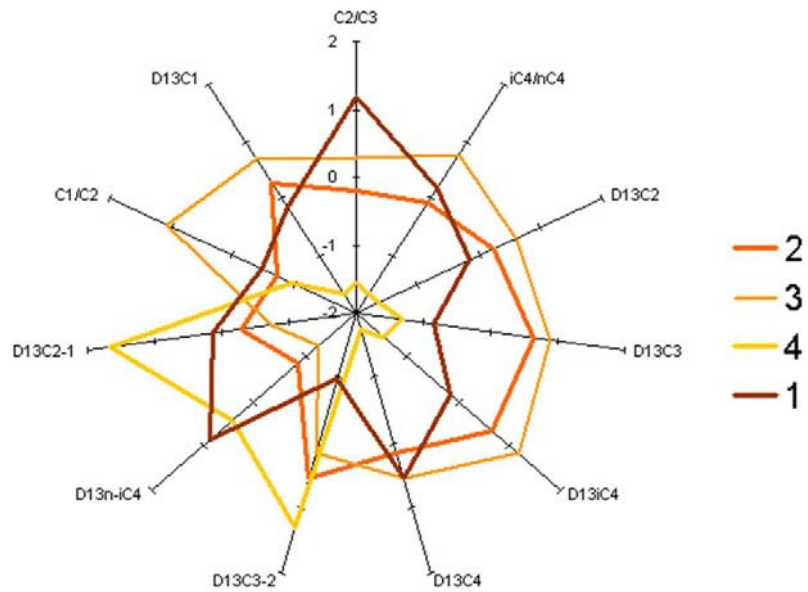


Figura 65. Diagrama Gostar para gases del Campo Cardón IV

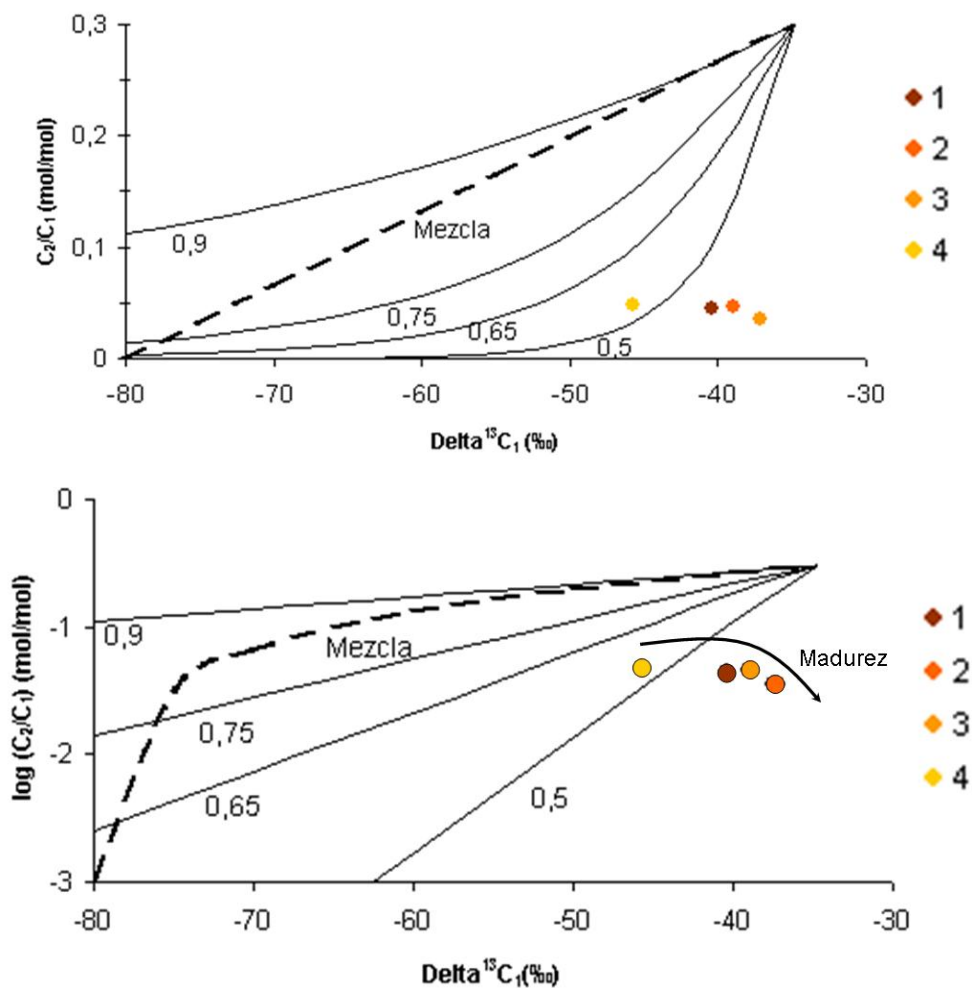


Figura 66. Cálculo de mezcla y difusión con escalas lineal y logarítmica para gases del Campo Cardón IV

El aumento en la concentración del isótopo liviano ( $^{12}\text{C}$ ) desde el pozo 3 en dirección al pozo 4 y asumiendo que son iguales la composición isotópica para los pozos 1 y 2 (según el error analítico  $\pm 0,5 \text{ ‰}$ ), sugiere una dirección de llenado del yacimiento en dirección noroeste (Figura 67a), esto considerando que los gases presentes en el Campo Cardón IV no han sido afectados por contaminación proveniente de gases producidos por bacterias y que además la zona de generación se encuentra en la parte más profunda del Surco de Urumaco (Figura 50).

De igual manera los valores obtenidos para V2 (Figura 67b) por la aplicación de ACP, reflejan un aumento (en el valor absoluto) desde el pozo 3 hacia el pozo 4. Respecto al valor obtenido para V2 en el pozo 1, que se traduce en un aumento desde el pozo 4 al pozo 1 y por lo tanto una dirección de llenado Sur Este, la mayor confiabilidad del dato obtenido mediante las relaciones isotópicas de  $^{13}\text{C}$  (Figura 67a) respecto a la aplicación de estadística multivariada, sumado a la baja madurez (hacia el noroeste) y ausencia de la secuencia SMa (hacia el Norte) del Campo Cardón IV (Figura 68), se presentan como elementos válidos para descartar dicho valor de V2 en el pozo 1. Considerando lo anterior, se asume un aumento sostenido desde el pozo 3 en dirección al pozo 4, resultando en dirección noroeste para el llenado preferencial del yacimiento.

Considerando los resultados previos respecto a la correlación positiva de la fuente de generación encontrada para los condensados y gases, los valores de madurez obtenidos para crudo (diamondoides, Figura 46) y gas (querógeno, Figura 56), la secuencia SMa como probable roca madre y además el mapa de madurez actual para dicha secuencia (Acosta, 2016), en conjunto estas sugieren que la ubicación de la cocina en la Provincia nororiental podría estar en la zona más profunda del Surco de Urumaco, específicamente en la zona sobremadura (gris) en la actualidad (Figura 68). Dicha zona sobremadura presenta coincidencia con la zona de generación propuesta por Acosta y Martínez (2015) a partir de modelado 2D de los pozos del Cuenca del Golfo de Venezuela.

Asumiendo la ubicación de la cocina en la zona más profunda de la cuenca (Surco de Urumaco, cercano al sistema de Falla de Lagarto) y un nivel de madurez superior a 1,3% Ro en la actualidad para la secuencia SMa, pueden ser graficados los valores V1 (madurez) y V2 (migración) respecto a la distancia desde la cocina hasta el Campo Cardón IV. La Figura 69 sustenta las aseveraciones anteriormente mencionadas en las cuales se destaca que el principal proceso que gobierna el comportamiento de los gases en el Campo Cardón IV es la madurez (Figura 69a) mientras que los valores relacionados a migración (Figura 69b), excluyendo al pozo 1, no muestran variaciones sistemáticas independientemente de la distancia desde la cocina a pesar de indicar claramente por las variaciones sostenida de  $\delta^{13}\text{C}$  (Figura 67a) entre los pozos una dirección preferencial de migración noroeste.

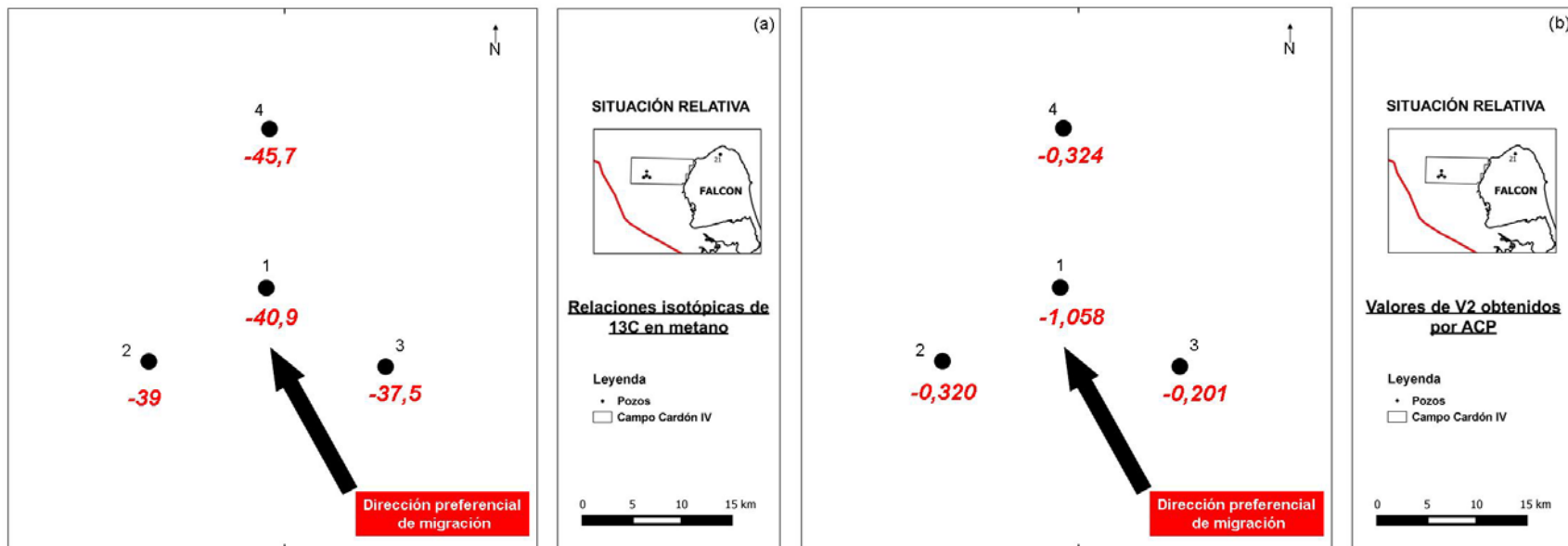


Figura 67. Indicadores de dirección preferencial de migración. (a) Valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CH}_4$  y (b) Parámetro V2



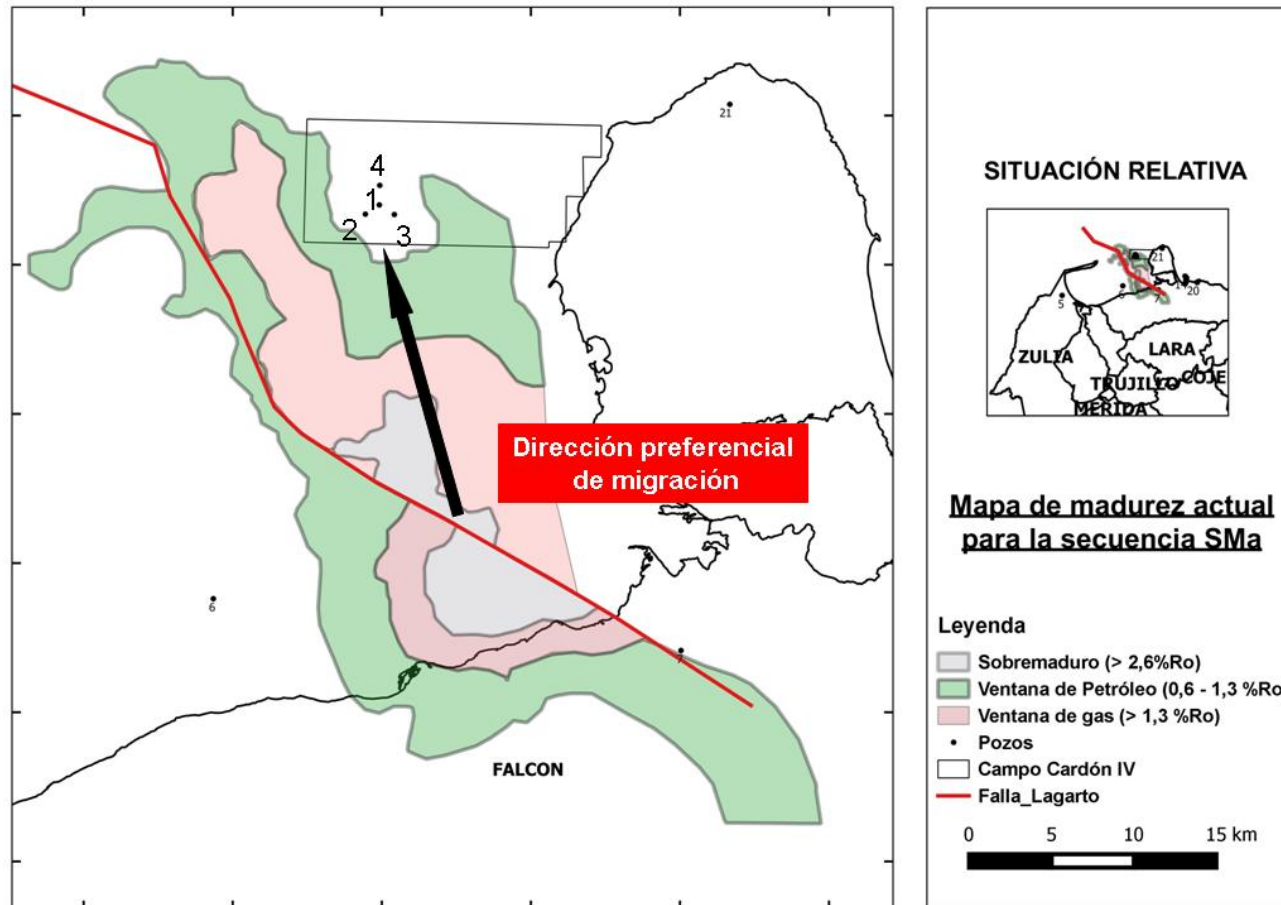


Figura 68. Propuesta de ubicación de cocina en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela  
Valores de madurez tomados de Acosta (2016)

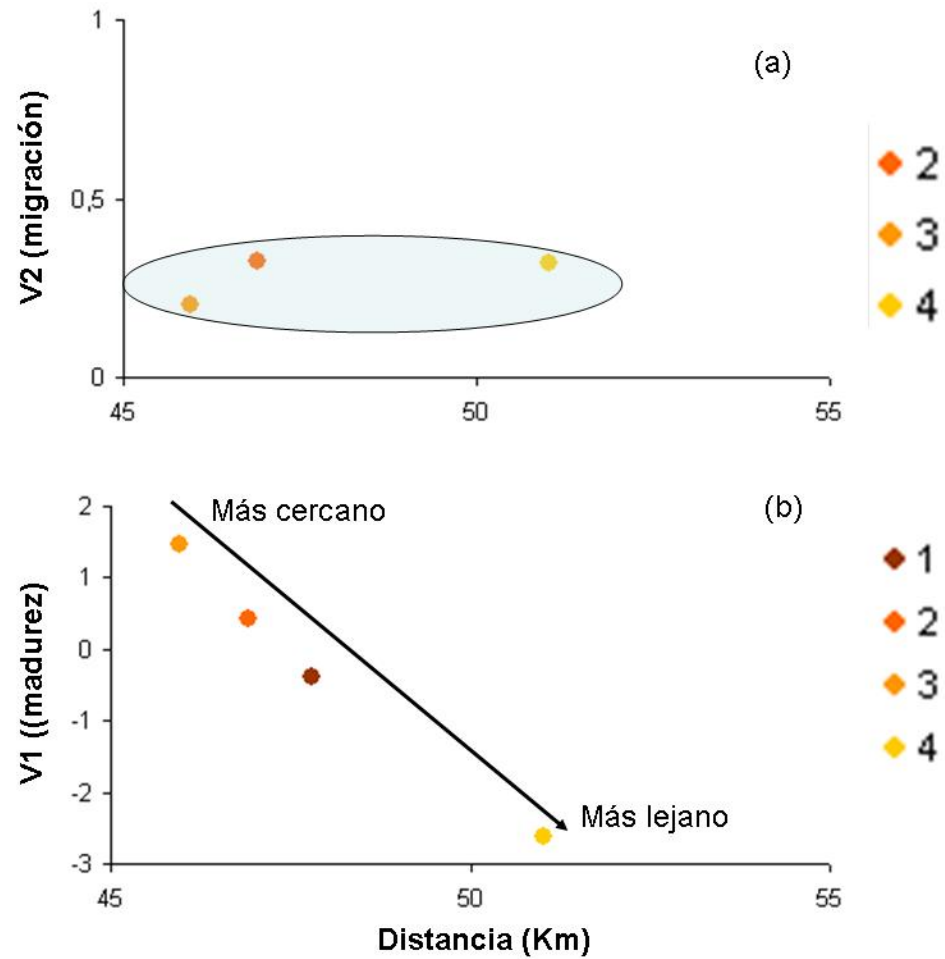


Figura 69. (a) Valores de V2 (migración) y (b) V1 (madurez), versus distancia desde la parte más profunda de la cocina (Surco de Urumaco) hasta los diferentes pozos del Campo Cardón IV en la Provincia nororiental

## CONCLUSIONES

- La caracterización de los hidrocarburos (líquido y gas) del Campo Cardón IV sugieren que han sido generados por roca madre con aporte de materia orgánica mixta (predominantemente terrestre), litología siliciclástica y edad Mioceno, dichas características muestran correlación positiva con la secuencia SMA (equivalente en edad a Formación Agua Clara) ubicada en la parte más profunda del Surco de Urumaco.

- Los resultados asociados con los procesos de alteración de los hidrocarburos (biodegradación, fraccionamiento evaporativo) reflejan el estable equilibrio termodinámico bajo el cual se encuentra el crudo en el yacimiento y a su vez indican que el principal proceso responsable de su formación fue la maduración de la materia orgánica hasta valores de %Ro (1,51 – 1,68; diamondoides) asociados con finales de la etapa de catagénesis (ventana de gas húmedo).

- La menor madurez de los gases (%Ro 0,8-1,3) respecto a los condensados (%Ro 1,51-1,68) parece indicar que fueron generados en distintos estadios de la etapa de catagénesis, sin embargo los resultados apuntan a la formación de ambos hidrocarburos por el proceso de craqueo primario de la materia orgánica.

- La correlación positiva entre los hidrocarburos caracterizados en el Campo Cardón IV así como su correlación negativa con otros hidrocarburos presentes en la Cuenca del Golfo de Venezuela hacen suponer la existencia de una nueva secuencia de roca madre (SMA equivalente en edad a la Formación Agua Clara) distinta a las conocidas tanto para la Provincia suroccidental (Formación La Luna) como para los campos La Vela (Formación Cerro Pelado?) y Cumarebo (Formación Castillo o Pecaya?).

- La dirección de llenado de yacimiento obtenida con los parámetros V2 y  $\delta^{13}\text{C}$  en metano en la fracción gaseosa (noroeste), sumado a la madurez actual de la secuencia SMA (sobremadura), ubican al lugar con las condiciones óptimas para la generación de los hidrocarburos acumulados en el Campo Cardón IV en la zona más profunda del Surco de Urumaco, cercano al sistema de falla de Lagarto.

- La caracterización precisa de las fracciones componentes del hidrocarburo acumulado en el Campo Cardón IV (crudo y gas) junto con la información reportada en trabajos previos mostraron fuertes evidencias que contribuyeron al esclarecimiento en la determinación de dos importantes elementos del “nuevo” sistema petrolero en la Provincia nororiental de la Cuenca del Golfo de Venezuela, como lo son la secuencia de roca generadora y las vías de migración seguidas por el hidrocarburo desde la cocina hasta su acumulación.

## RECOMENDACIONES

- Determinar el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  en el querógeno de la secuencia SMA en búsqueda de establecer la correlación con los valores reportados en este trabajo.
- Evaluar en el modelado de cuencas 1D en los pozos del Campo Cardón IV el gradiente de temperatura del yacimiento desde el momento de su llenado hasta la actualidad y establecer si en algún estadio de su historia existieron las condiciones para la biodegradación ( $T < 80^\circ\text{C}$ ) del fluido acumulado.
- Incorporar las nuevas evidencias de dirección de migración de los fluidos al modelado de cuencas 2D y 3D a fin de ajustar parámetros relacionados con volúmenes expulsados por la roca generadora y los acumulados en el yacimiento.

## BIBLIOGRAFIA

- Acosta, N. (2016) Potencial de generación de hidrocarburos en secuencias Terciarias a través de la caracterización y el modelado geoquímico 2D en el Golfo de Venezuela. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Postgrado en Ciencias Geológicas. Trabajo de Grado de Maestría 144 p.
- Acosta, N. y Martínez, A. (2015) Modelado 2D de generación de hidrocarburos en los transectos 1, 6 y 8 del Golfo de Venezuela, Costa Afuera. Documento interno PDVSA Intevep, INT-14970-2015.
- Aitken, T., Mann, P., Escalona, A., Christeson, G. (2010) Evolution of the Grenada and Tobago basins and implications for arc migration. *Marine and Petroleum Geology* 28 (1), 237–260.
- Alberdi, M. y López, L. (2000) Biomarker 18 $\alpha$ (H)-Oleanane: A geochemical tool assess Venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Science* 13: 751-760.
- Algar, S. T. y Pindell, J. (1993) Structure and deformation history of the Northern Range of Trinidad and adjacent areas. *Tectonics* 12, 814-829.
- Almarza, C. (1998) Campos Petrolíferos de Venezuela, Golfo de Venezuela y Golfo Triste. Código Geológico de Venezuela. PDVSA-Intevep. 240.
- Armanios, C., Alexander, R., Sosrowidjojo, I. (1994) Fractionation of sedimentary higher-plant derived pentacyclic triterpanes using molecular sieves. *Organic Geochemistry* 21, 531-543.
- Audemard, F. (1995) Evolution geodynamique de la façade nord Sud-Américaine nouveaux apports de l'histoire géologique du bassin de Falcon, Venezuela. XIV Caribbean Geological Conference, Port Spain, Trinidad and Tobago.
- Baquero, M., Grande, S., Urbani, F., Cordani, U., Hall, C. y Armstrong, R. (2015) New evidence for Putumayo crust in the basement of the Falcón Basin and Guajira Peninsula, northwestern Venezuela. En: Bertolini C. & P. Mann (Eds) *Petroleum Geology and Potential Hydrocarbon of Colombia-Venezuela Caribbean Margin*. AAPG, Memoir 108.
- Baquero, M., Valencia, A., Urbani, F., Pinto, J., Camposano, L., Brito, J., Grande S., Mendi, D., Quintero, F. y Centeno, J. (2013) Petrografía, geoquímica y geocronología U-Pb en zircón de rocas máficas de la península de Paraguaná, estado Falcón. Documento interno PDVSA Intevep, NTE-1735,2013.
- Baquero, M. (2013) Geocronología y geoquímica de rocas del basamento ígneo metamórfico de las cuencas de Falcón y Maracaibo: Historia tectónica de un posible fragmento Meso-Neoproterozoico del Orógeno Putumayo. Documento interno PDVSA Intevep, INT-14233, 2013.
- Baquero, M., Grande, S., Urbani, F., Cordani, U.G. K., Sato, P., Schaaf, C., Hall, D. y Mendi M. (2011) New LA-ICP-MS zircon dating, <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar and Sm-Nd model ages: Evidence of the Grenvillian event in the basement of the Falcón and Maracaibo Basins, northwestern Venezuela. *Memories of 14th Latin American Geological Congress, Symposium Tectonic evolution of Western Gondwana: Linking Precambrian basement architecture with terrane processes*. Medellín, Colombia, Abstract, v.1, pp. 320-321,

- Bernard B. B., Brooks J. M. and Sackett W. M. (1978) Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal Geophysics Research* 83, 4053-4061.
- Berner, U. y Faber, E. (1996) Empirical carbon isotope/maturity relationship for gases from algae kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. *Organic Geochemistry* 24: 947-955.
- Bird, D., Hall, S., Burke, K., Casey, J. y Sawyer, D. (2007) Early Central Atlantic Ocean seafloor spreading history. *Geosphere* 3 (5): 282-298.
- Bjoroy, M., Hall, P. y Moe, R. (1994) Variation in the isotopic composition of single components in the C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> fraction of oils and condensates. *Organic Geochemistry* 21: 761-776.
- Blanco, J., y Mann, P. (2015) La Vela Bay, offshore Falcon basin, western Venezuela: Eastern extension to the La Perla carbonate reservoir trend? American Association of Petroleum Geologist Annual Convention & Exhibition meeting, Denver.
- Bonini, W. E., Acker, C., Buzan, G. (1977) Gravity studies across the western Caribbean Mountains, Venezuela. Memoria, Congreso Latinoamericano de Geología, IV, Caracas, 1977. Ministerio de Minas e Hidrocarburos. Boletín de Geología, Publicación Especial (7), 4: 2300-2323.
- Boyd, S. (2001) Nitrogen in future biosphere studies. *Chemical Geology* 176: 1-30.
- Burnard, P. (2013) The noble gases as geochemical tracers. *Advances in Isotope Geochemistry*. 1<sup>st</sup> Edition. 391 p.
- Cardón IV (2009) Resultados operacionales, geológicos, pruebas y de abandono del pozo exploratorio Perla-1X. Informe Post Mortem. Ministerio del Poder Popular para el Petróleo. 108 pp.
- Cardona-Molina, A. Valencia, V., Bayona, G., Duque, J., Ducea, M., Gerhels, G., Jaramillo, C., Montes, C., Ojeda, G. y Ruiz, J. (2011) Early subduction orogeny in the northern Andes: Turonian to Eocene magmatic and provenance record in the Santa Ana massif and Rancheria Basin, northern Colombia. *Terranova* 23: 26-34.
- Cassani, F., Quijada, E. y Gómez, M. (1998) Geoquímica del pozo NOC-1X y modelado de generación de hidrocarburos en el norte de Oca-Zulia. Documento Interno. PDVSA. EP-014,98 nt.
- Cawood, P.A., McCausland, P.J.A., y Dunning, G.R. (2001) Opening lapetus: constraints from the Laurentia margin in new Foundland. *Geological Society of America Bulletin* 113: 443-453.
- Cawood, P.A. y Hawkesworth, C.J. (2014) Earth's middle age. *Geology* 42(6): 503-506.
- Chen, J., Fu, J., Sheng, G., Liu, D. y Zhang, J. (1996) Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils. *Organic Geochemistry* 25: 179-190.
- Chen, Z., Liu, X., Jin, H., Wang, Z., Zhang, L. (2008) Study on condensates maturity and type using methyladamantane parameter. *Acta Sedimentológica Sinica* 26: 705-708 (in Chinese with English Abstract).
- Chung, H., Gormly, J. y Squieres, R. (1988) Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environment: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology* 71: 97-103.

- Claypool, G. y Mancini, F. (1989) Geochemical relationships of petroleum in Mesozoic reservoirs to carbonate source rocks of Jurassic Smackover Formation, southwest Alabama. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 73, 904-924.
- Clayton, C. (1991) Carbon isotope fractionation during gas natural generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology* 8: 232-240.
- Clayton, C. y Bjoroy, M. (1994) Effect of maturity on  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of individual compounds in North Sea oils. *Organic Geochemistry* 21: 737-750.
- Connan, J. (1984) Biodegradation of crude oil in reservoirs. In *Advances in Petroleum Geochemistry I*. Brooks, J. y Welte, D. (Eds.) 299-335.
- Dai, J. (1992) Identification and distinction of various alkane gas. *Science in China: Series B*, 35(10): 1246-1257.
- Dahl, J., Moldowan, M., Peters, K., Claypool, G., Rooney, M., Michael, G., Mello, M. y Kohnen, M. (1999) Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature* 399: 51-57.
- Díaz, L. y Fernández, F. (2002) Procesamiento e Interpretación de datos potenciales en el estado Falcón. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Trabajo de Grado 63 pp.
- Díaz De Gamero, M. (1988) El Mioceno Temprano y Medio de Falcón Septentrional (The Early and Middle Miocene of Northern Falcón). *GEOS* 29, 25-35.
- Dilek, Y. (2003) Ophiolites pulses, mantle plumes and orogeny. *Ophiolites in Earth History*. Geological Society, London, Special Publication, 218: 9-19.
- Dunham, R. J. (1962) Classification of carbonate rocks according to depositional texture in classification of carbonate rocks. *American Association Petroleum Geology* 108-121.
- Escalona, A., Mann, P., Jaimes, M. (2010) Miocene to Recent Cariaco basin, offshore Venezuela: structure, tectonosequences, and basin-forming mechanisms. *Marine and Petroleum Geology* 28 (1): 33–155.
- Escalona, A. y Mann P. (2011) Tectonics, basin subsidence mechanisms, and paleogeography of the Caribbean-South American plate boundary zone. *Marine and Petroleum Geology* 28: 8-39.
- Feo Codecido, G. (1972) Breves ideas sobre la estructura de la Falla de Oca, Venezuela. *Memorias del VI Conferencia Geológica del Caribe*. Margarita, Venezuela 189-210.
- Galimov, E. (1974) Organic Geochemistry of carbon isotopes. In *Advances in Organic Geochemistry* Tissot, B. y Bienner, F (Eds.) 439-452.
- Gautheron, C. y Moreira, M. (2002) Helium signature of the subcontinental lithospheric mantle. *Earth Planetary Science Letter* 199: 39-47.
- Giunta, G., Beccaluva, L., Coltorti, M. y Siena, F. (2002) The peri-Caribbean ophiolites: structure, tectono-magmatic significance and geodynamic implications. *Caribbean Journal of Earth Science* 36: 1-20.
- Gonzalez-Penagos, F., Rouchon, V., Guichet, X. y Moretti, I. (2016) The distribution of thermogenic, bacterial and inorganic fluid sources in the petroleum systems in the petroleum systems of the Llanos Basin (Colombia) – Insights from the noble gases and carbon stable isotopes. *Marine Petroleum Geology* 71: 391-403.

- Gorney, D., Escalona, A., Mann, P., the Bolivar Group (2007) Chronology of Cenozoic tectonic events in western Venezuela and the Leeward Antilles based on integration of offshore seismic reflection data and land geology. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 91 653–684.
- Grande, S. (2013) Petrología de las rocas de alto grado metamórfico presentes en el Noroccidente de Venezuela. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Postgrado en Ciencias Geológicas. Trabajo de Grado de Maestría 263p.
- Guevara, E., Nicklas, L., Monsalve, O., Ochoa, R. (1977) Evaluación del potencial de hidrocarburos y recomendaciones de exploración. Informe Confidencial. *Petróleos de Venezuela* 133p.
- Gürgey, K., Philp, P., Clayton, C., Emiroglu, H. y Siyako, M. (2005) Geochemical and isotopic approach to maturity/source/mixing estimation for natural gas and associated condensates in the Thrace Basin, NW Turkey. *Applied Geochemistry* 20: 2017-2037.
- Guzmán, J., Fisher, W. (2006) Early and middle Miocene depositional history of the Maracaibo Basin, western Venezuela. *AAPG Bulletin* 90, 625–656.
- Halpern, H. (1995) Development and applications of light-hydrocarbon-based star diagrams. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 76(6): 801-805.
- Horner, D. R. (1951) Pressure build-up in wells, *Proc. Memories of the Third World Petroleum Congress*, 34, 316, The Hague.
- Huang, B., Xiao, X. y Li, X. (2003) Geochemistry and origins of natural gases in the Yinggehai and Qiongdongnan basins, offshore South China Sea. *Organic Geochemistry* 34: 1009-1025.
- Hunt, J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company, New York. 2nd Edition. 715 p.
- James, A. and Burns, B. (1984) Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bulletin* 68: 957-960.
- James, L. (2009) Evolution of Middle America and the in situ Caribbean plate model. The origin and evolution of the Caribbean plate, *Geological Society, London, Special Publications*, 328: 127-138.
- Johnson, J., Sánchez-Villagra, M. y Aguilera, O. (2009) The Oligocene-Miocene transition on coral reefs in the Falcón basin (NW Venezuela). *PALAIOS* 24: 59-69.
- Lara, M., Cardona, A., Monsalve, G., Yarce, C., Montes, C., Valencia, V., Weber, M., De La Parra, F., Espitia, D. y López-Martínez, M. (2013) Middle Miocene near trench volcanism in northern Colombia: A record of slab tearing due to the simultaneous subduction of the Caribbean Plate under South and Central America? *Journal of South American Earth Science* 45: 24-41.
- Lewan, M. (1984) Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2231-2238.
- *Léxico Estratigráfico de Venezuela* (2011) Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura (CIEN) PDVSA-INTEVEP [Documento en línea]. Disponible: <http://www.pdvsa.com/lexico/lexicoh.htm> [Consulta: 2014, mayo 6].



- López, L. (2013) Biomarcadores Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo Ediciones de la Biblioteca-EBUC, Universidad Central de Venezuela. 1era edición. 122 p.
- López, L. y Lo Mónaco, S. (2010) Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., Vol. 25, N° 2, pp. 41–50.
- Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F. y Huc, A. (1998) Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases. *Chemical Geology* 147: 249-264.
- Lugo J. y Mann, P. (1995) Jurassic–Eocene tectonic evolution of Maracaibo Basin, Venezuela. En: Tankard A.J., R. Suárez & H.J. Welsink (Eds.) *Petroleum Basins of South America*. American Association of Petroleum Geologists, *Memoirs* 62: 699–725.
- Malfait, B. y Dinkelman, M. (1972) Circum – Caribbean Tectonic and Igneous Activity and the Evolution of the Caribbean Plate. *Geological Society of American Bulletin* 83 (2): 251-272.
- Mango, F. (1987) An invariance in the isoheptanes of petroleum. *Science* 237: 514-517.
- Mango, F. (1990) The origin of light hydrocarbons in petroleum: A kinetic test of the steady-state catalytic hypothesis. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 54 (5): 1315-1323.
- Márquez, G., Escobar, M., Lorenzo, E., Gallego, J. y Tocco, R. (2013) Using gas geochemistry to delineate structural compartments and assess petroleum reservoir-filling directions: A Venezuelan case study. *Journal of South American Earth Letters* (43): 1-7.
- Márquez, K. (2014) Modelado 1D de generación y expulsión de secuencias Oligo-Miocenas en el área noroeste de la Cuenca de Falcón. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Trabajo Especial de Grado. 115 p.
- Meschede, M. (1998) The impossible Galapagos Connection: Geometric constraints for a Near-American Origin of the Caribbean Plate. *Geology Rundsch* (87): 200-205.
- Meschede, M. y Frish, W. (1998) A plate-tectonic model for the Mesozoic and early Cenozoic history of the Caribbean plate. *Tectonophysics* 296: 269-291.
- Meschede, M. y Frish, W. (2002) The evolution of the Caribbean plate and its relation to global plate motion vectors: geometric constants for an inter-American origin. En: Jackson, T. (Ed.) *Caribbean geology into the third millennium: transaction of the fifteenth Caribbean Conference*, Kingston, Jamaica, 1-14. University of the West Indies Publisher's Association.
- Mompert, L. (1995) Interpretación de resultados NOR-1S. Servicios Técnicos Especializados de Geología. Maraven Confidencial.
- Moulin M., Aslanian, D. y Unternehr, P. (2010) A new starting point for the South and Equatorial Atlantic Ocean. *Earth Science Reviews* 98 (1-2): 1-37.
- Murphy, J.B., Pisarevsky, S.A., Nance, R.D., y Keppie, J.D. (2004) Neoproterozoic-early Paleozoic configuration of peri-Gondwanan terranes: Implications for Laurentia-Gondwanan connection. *International Journal of Earth Sciences* 93: 659-682.

- Obermajer, M., Osadetz, K., Fowler, M. y Snowdon, L. (2000) Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: an example from Williston Basin. *Organic Geochemistry* 31: 959-976.
- Orihuela, N. (2012) Análisis de la placa Caribe a partir de modelos integrados de anomalías de campo potenciales. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería, Postgrado en Geofísica. Tesis Doctoral, 130 p.
- Ortega, S., Vásquez, J., Martínez, J., Medina, C., Cortes, S. y Bustamante, C. (2013) Estudio sedimentológico de los depósitos carbonáticos Oligo Mioceno en los pozos Perla-2St1, Perla-3X y COR-1XSt2, área del Golfo de Venezuela. Documento Interno. PDVSA Intevep INT-14179, 2013.
- Palacios, Y. (2013) Caracterización del sistema poroso en rocas carbonáticas mediante el análisis digital de imágenes de secciones delgadas en el golfo de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 127 pp.
- Peña, J. (2011) Estimación de la composición del fluido proveniente del yacimiento del Bloque Cardón IV. Documento Técnico. PDVSA Intevep. NTE-1107, 2011. 38 p.
- Pérez, A., Pirela, M., Berrios, I., Rivas, D., Rodríguez, C., Durán, J., Díaz, M., Contreras, Y. (2011)<sup>a</sup> Caracterización geoquímica de los fluidos (gas y crudo) producidos en el pozo Perla-3X, Costa Afuera, Venezuela. Informe Técnico. PDVSA Intevep. INT- 13695, 2011, 111p.
- Pérez, A., Pirela, M., Berrios, I., Rivas, D., Rodríguez, C., Durán, J., Díaz, M., Contreras, Y. (2011)<sup>b</sup> Caracterización geoquímica de los fluidos (gas y crudo) producidos en el pozo Perla-5X, Costa Afuera, Venezuela. Documento Técnico. PDVSA Intevep. INT- 13698, 2011, 78p.
- Pérez, A., Berrios, I., Rodríguez, C., Duran, J., Martínez, M. (2013) Estudios de correlación geoquímica entre los hidrocarburos producidos en el Golfo de Venezuela y los probados en tierra: Cuencas de Maracaibo y Falcón. Documento Técnico. PDVSA Intevep. INT- 14183, 2013, 43p.
- Pernaton, E., Prinzhofer, A. y Schneider, F. (1996) Reconsideration of methane signature as a criterion for the genesis of natural gas: influence of migration on isotopic signature. *Revue de l'Institut Francais du Petrol* 51: 635-651.
- Peters, K. (2000) Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 31 (6): 497-501.
- Peters, K. y Moldowan, M. (1993) *The Biomarker Guide, Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, New York, 1<sup>st</sup> Edition, 363p.
- Peters, K., Walters, D. y Moldowan, M. (2005) *The Biomarker Guide (Volume 2): Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth history*. Cambridge University Press, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, 475-1155 p.
- Philp, R. y Gilbert, T. (1985) Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry* 10: 73-84.

- Pindell, J., Cande, S., Pitman W., Rowley D., Dewey, J., LaBrecque, J. y Haxby, W. (1988) A plate-kinematic framework for models of Caribbean evolution: *Tectonophysics* 155: 121-138.
- Pindell, J. (1994) Evolution of the Gulf of Mexico and the Caribbean. En: Donovan S. y Jackson, T. (eds) *Caribbean geology: An introduction*, Kingston, Jamaica. University of the West Indies Publisher's Association, 13-40.
- Pindell, J., Higgs, R. y Dewey, J. (1998) Cenozoic palinspatic reconstruction, paleographic reconstruction, and hydrocarbon setting of the northern margin of South America. *Society for Sedimentary Geology* 58:45-85.
- Pindell, J. and Kennan, L. (2007) Cenozoic kinematics and dynamics of oblique collision between two convergent plate margins: The Caribbean-South America collision in Eastern Venezuela, Trinidad and Barbados. *Transactions of GCSSEPM, Memories of 27th Annual Bob F. Perkins Research Conference*, Houston, 458-553pp.
- Pinto, J., Ortega, S., Medina, C., León, L., Oropeza, H. y Rodríguez, I. (2009) Geología sedimentaria de la sucesión Barremiense-Cenomaniense, Grupo Cogollo-Basal La Luna, en la región central de la cuenca de Maracaibo. PDVSA Intevep. Documento Técnico. INT-13031, 2009.
- Pinto, J., Berrios, I., Pérez, A. y Pirela, M. (2011) Controls on the newly-discovered gas accumulations in the Miocene "Perla" carbonate bank, Gulf of Venezuela: A preliminary assessment". *Society of Petroleum Engineers SPE-WVS-036. Western Venezuela Section*. Maracaibo, Venezuela, 18-21 October.
- Pirela, M. y Berrios, I. (2015) Modelado 1D de generación, expulsión y carga de hidrocarburos del área Norte de Paria. Documento técnico. PDVSA Intevep. INT-14884, 2015, 43p.
- Pirela, M., Pérez, A., Berrios, I., Rivas, D., Rodríguez, C., Durán, J., Arenas, J. (2010) Caracterización geoquímica de los fluidos (gas y crudo) producidos en el pozo Perla-2X, Costa Afuera, Venezuela. Documento Técnico. PDVSA Intevep. INT- 13221, 2010, 125p.
- Pirela, M., Pérez, A., Berrios, I., Rivas, D., Rodríguez, C., Durán, J., Arenas, J. (2011) Caracterización geoquímica de los fluidos (gas y crudo) producidos en el pozo Perla-4X, Costa Afuera, Venezuela. Documento Técnico. PDVSA Intevep, INT- 13696, 2011, 111p.
- Pirela, M., Pérez, A., Berrios, I., Rojas, S., Pirela, M., Martínez, A., Rodríguez, C., Durán, J. (2012) Evaluación geoquímica de rocas en pozos perforados en el Golfo de Venezuela y áreas adyacentes. Documento Técnico PDVSA Intevep. INT- 14044, 2012, 94p.
- Pirela, M. y Berrios, I. (2013) Geochemical characterization of discovery new gas-condensates reservoir on Golfo de Venezuela, Basin, offshore, Venezuela. 26<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry. Tenerife, España.
- Pisarevsky, S.A., Murphy, J.B., Cawood, P.A., y Collins, A.S. (2008) Late Neoproterozoic and early Cambrian paleogeography: models and problems. In: Pankhurst R.J., Trouw, R.A.J., Brito-Neves, B.B., and De Wit, M.J. (eds) *West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic region*, Geological Society London, Special Publication, 294: 9-31.

- Porcelli, D., Ballentine, C. y Wieler, R. (2002) An overview of noble gas geochemistry and cosmochemistry. In noble gases in geochemistry and cosmochemistry. *Reviews Mineral Geochemistry* 47: 1-20.
- Porras, L. (2000) Evolución tectónica y estilos estructurales de la región costa afuera en las Cuencas Subandinas de las cuencas de Falcón y Bonaire, Simposio Bolivariano Exploración Petrolera 279–292.
- Prinzhofer, A. y Pernaton, E. (1997) Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or segregative migration? *Chemical Geology* 142: 193-200.
- Prinzhofer, A., Rocha Mello, M. y Takaki, Tikae (2000) Geochemical characterization of natural gas: A physical multivariable approach and its applications in maturity estimates. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 84 (8) 1152-1172.
- Proyecto de Generación de Oportunidades (PGO) Golfo de Venezuela (2013). Propuesta técnica y potencial exploratorio. PDVSA Exploración Oriente. 258p.
- Rodríguez, J. y Sousa, J. (2003) Estudio geológico-estructural y geofísico de la sección Cabo San Román-Barquisimeto. Estados Lara y Falcón. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Geología, Minas y Geofísica Trabajo Especial de Grado. 322 p.
- Rodríguez. I. (1974) Investigación gravimétrica en la región Noroccidental de Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Geología, Minas y Geofísica. Trabajo especial de grado.
- Romero, F. (2013) Caracterización geoquímica de crudos provenientes de rocas Terciarias de la cuenca norte de Falcón Oriental: Relación entre composición y ambientes depositacionales de posibles rocas madre. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. Tesis de Maestría. 217p.
- Saavedra, C. (2010). 3D Seismic Interpretation of an early Miocene Succession, Offshore Northwestern Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Institut Français du Petrole School and Petróleos de Venezuela Exploration Management.
- Schubert, C., 1984. Basin formation along the Bocono´ -Moron-El Pilar fault system Venezuela. *Journal of Geophysical Research* 89, 5711–5718.
- Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *AAPG* 67: 2225-2238.
- Sofer, Z. (1984) Stable carbon isotope composition of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bulletin* 68: 31-49.
- Seifert, W. y Moldowan, J. (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 43 (1): 111-126.
- Shipeng, H., Zecheng, W., Zonggang, L., Deyu, G., Cong, Y. y Wei, W. (2014) Geochemical identification of marine and terrigenous condensates – A case study from the Sichuan Basin, SW China. *Organic Geochemistry* 74: 44-58.
- Shipeng, H., Dan, L., Zechen, W., Ziqi, F. y Tongfei, H. (2015) Genetic origin of gas condensate in Permian and Triassic strata in the southern Sichuan Basin, SW China. *Organic Geochemistry* 85: 54-85.

- Sofer, Z. (1984) Stable carbon isotope composition of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG Bulletin* 68: 31-49.
- Sztrakos, K., Bastos, P., Medina, D., Rivas, Y. y Solorzano, V. (2011) Elementos para la estratigrafía de los estados Zulia, Falcón occidental, de la Península de Guajira y del Golfo de Venezuela. Documento Interno. Informe Técnico. PDVSA-Exploración Oriente. p. 143.
- Tardáguila, P. (2008) Marco crono estratigráfico integrado del margen norte costa afuera de Venezuela, a partir del análisis de la información geológica publicada. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Geología, Minas y Geofísica Trabajo Especial de Grado. 306p.
- ten Haven, H. (1996) Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Organic Geochemistry* 24: 957-976.
- Thompson, K. (1983) Classification and thermal history of petroleum based on light hydrocarbons. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 47 (2): 303-316.
- Thompson, K. (1987) Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. *Marine and Petroleum Geology* 5: 237-246.
- Tissot, B. y Welte, D. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New York. Second Edition, 699 p.
- Valencia, F. y d'Alterio, F. (2014) Aplicaciones de la geoquímica isotópica para la determinación del origen de los gases no hidrocarburos del campo Perla, sub bloque Cardón IV-Oeste. Memorias del I Congreso de Gas Natural ICVGAS. Porlamar, Venezuela.
- Visión Integrada del Potencial Petrolífero de Venezuela VIPA (2000) Caracas. Base de Datos Geoquímicos, PDVSA Exploración Oriente.
- Von Der Dick, H., Wyman, R. E. and Bosman, D. A. (1994) Unmixing of complex soil gas hydrocarbons: concepts and application for hydrocarbon (asbtr). AAPG Hedberg Research Conference, Near-Surface Expression of Hydrocarbon Migration, Vancouver, B. C., Proceedings.
- Wei, Z., Moldowan, M. y Zhang, S. (2007) Diamondoid hydrocarbons as a molecular proxy for thermal maturity and oil cracking: geochemical models from hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* 38: 227-249
- Welte, D., Horsfield, B. y Barker, D. (1997) *Petroleum and Basin Evolution*. Springer, New York.
- Wheeler (1960) Estratigrafía del Oligoceno y Mioceno inferior de Falcón occidental y nororiental, III Congr. Geol. Venez., Mem., 1: 407-465.
- Wilhelms, A., Larter, S., Head, I., Farrimond, P., di-Primio, R. y Zwach, C. (2001) Biodegradation of oil in uplifted basins prevented by deep-burial sterilization. *Nature* 411: 1034-1037.
- Whitar, M. (1994) Correlation of natural gases with their sources. *AAPG Memoir* 60: 261-283.
- Yuenian, Z., Buqing, S. y Chaobin, F. (2000) The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations. *Chemical Geology* 164: 321-330.
- Zambrano, E., Vásquez, E., Duval, B., Latreille, M., Coffinieres, B. (1971) Síntesis paleogeográfica y petrolera del occidente de Venezuela. IV Congreso Geológico Venezolano, Caracas. Boletín de Geología, Publicación Especial. 5, I. 483-545.

- Zhang, S., Su, J., Wang, X., Zhu, G., Yang, H., Liu, K., Li, Z. (2012) Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 3. Thermal cracking of liquid hydrocarbons and gas washing as the major mechanism for deep gas condensates accumulation. *Organic Geochemistry* 42: 1394-1410.
- Zhang, T. y Kroos, B. (2001) Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65 (16): 2723-2742.
- Zhou, Y., Sheng, G., Fu, J., Geng, A., Chen, J., Xiong, Y. y Zhang, Q. (2003) Triterpane and sterane biomarkers in the YA13-1 condensates from Qiongdongnan Basin, South China Sea. *Chemical Geology* 199, 343-359.
- Zumberge, J. (1984) Source rocks of the La Luna Formation (Upper Cretaceous) in Middle Magdalena valley, Colombia. In: Palacas, J. (Ed) *Petroleum Geochemistry and Source rock Potential of Carbonate Rocks*, v. 18. AAPG Studies in Geology. 127-133.

# ANEXOS

**Anexo A. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los terpanos en el cromatograma de masas m/z 191 (López, 2013)**

Compuesto	Nomenclatura	Símbolo
Terpanos Tricíclicos	C <sub>19-3</sub>	TA
	C <sub>20-3</sub>	TB
	C <sub>21-3</sub>	TC
	C <sub>23-3</sub>	TD
	C <sub>24-3</sub>	TE
	C <sub>25-3</sub>	TF
Terpanos Tetracíclicos	C <sub>24-4</sub>	TGO
Terpanos Tricíclicos	C <sub>26-3</sub> (22R)	TG1
	C <sub>26-3</sub> (22S)	TG2
	C <sub>27-3</sub> (22R)	TH
	C <sub>27-3</sub> (22S)	TI
	C <sub>28-3</sub> (22R)	TJ
	C <sub>28-3</sub> (22S)	TK
Terpanos Pentacíclicos	C <sub>27</sub> 18 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorneohopano	Ts
	C <sub>27</sub> 18 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorhopano	Tm
	C <sub>28</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -28,30-Bisnorhopano	T2A
	C <sub>29</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -30-Bisnorhopano	T3A
	C <sub>30</sub> 18 $\alpha$ -(H)-Oleanano	O
	C <sub>30</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Hopano	T4A
	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Homohopano (22S)	T5A
	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Homohopano (22R)	T5B
	C <sub>30</sub> Gammacerano	G
	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22S)	T6A
	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22R)	T6B
	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22S)	T7A
	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22R)	T7B
	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22S)	T8A
	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22R)	T8B
	C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22S)	T9A
C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -Bishomohopano (22R)	T9B	

**Anexo B. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los esteranos en el cromatograma de masas m/z 218 (López, 2013)**

Compuesto	Nomenclatura	Símbolo
Esteranos Regulares	C <sub>21</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$	ER1A
	C <sub>21</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$	ER1B
	C <sub>22</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$	ER2A
	C <sub>22</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$	ER2B
Terpanos Tricíclicos	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20R)	E27-1
	C <sub>27</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20S)	E27-2
	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20R)	E28-1
	C <sub>28</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20S)	E28-2
	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20R)	E29-1
	C <sub>29</sub> 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ (20S)	E29-2



**Anexo C. Resultados de biomarcadores identificados en fragmentograma de masas m/z 191 de los hidrocarburos saturados**

Biomarcador	Pozo 1		Pozo 2		Pozo 3	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
TA	2.060.000	342.000	708.000	90.000	7.317.000	805.000
TB	9.431.000	2.039.000	1.494.000	287.000	37.356.000	8.453.000
TC	4.750.000	1.034.000	714.000	168.000	16.703.000	2.168.000
TD	4.948.000	1.082.000	880.000	191.000	12.534.000	2.389.000
TE	3.533.000	734.000	550.000	101.000	9.574.000	1.462.000
TF	4.262.000	2377000	605.000	339.000	15.378.000	7.983.000
TGO			397.000	35.000	4.445.000	515.000
TG1	1.595.000	358.000	169.000	30.000	4.091.000	476.000
TG2	1.056.000	231.000	322.000	52.000	3.136.000	514.000
TH						
TI						
TJ	1.038.000	222.000	1.036.000	110.000	5.880.000	1.000.000
TK	678.000	163.000	1.454.000	81.000	9.939.000	1.577.000
Ts	5.445.000	676.000	376.000	33.000	10.777.000	1.244.000
Tm	3.941.000	431.000	1.434.000	161.000	30.852.000	4.836.000
T2A						
T3A	6.249.000	938.000	2.271.000	247.000	58.244.000	5.357.000
O	17.733.000	1.586.000			6.636.000	845.000
T4A	13.268.000	1.517.000			1.424.000	288.000
T5A	2.711.000	308.000				
T5B	1.846.000	206.000				
G						
T6A	1.601.000	159.000				
T6B	1.332.000	123.000				
T7A	1.380.000	110.000				
T7B	327.000	71.000				
T8A						
T8B						
T9A						
T9B						

Biomarcador	Pozo 4		Pozo 9		Pozo 10	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
TA	7.399.000	171.000	19.471.000	3.994.000	11.298.000	2.237.000
TB	8.262.000	1.975.000	44.841.000	10.216.000	9.532.000	1.432.000
TC	4.573.000	1.030.000	4.974.000	1.147.000	3.124.000	634.000
TD	5.573.000	1.351.000	6.785.000	1.318.000	5.440.000	1.073.000
TE	3.546.000	1.000.000	5.245.000	1.024.000	4.245.000	863.000
TF	1.636.000	1.255.000	28.776.000	8.861.000	15.482.000	10.905.000
TGO	1.601.000	726.000	6.666.000	1.260.000	10.315.000	2.050.000
TG1	1.748.000	799.000	1.003.000	170.000	1.479.000	243.000
TG2	2.319.000	220.000	1.070.000	220.000	1.046.000	211.000
TH						
TI						
TJ	3.717.000	1.461.000	1.283.000	243.000	2.388.000	399.000
TK	3.447.000	474.000	2.495.000	421.000	3.664.000	595.000
Ts			14.470.000	1.376.000	20.710.000	3.030.000
Tm			30.383.000	4.454.000	39.597.000	6.329.000
T2A					219.352.000	25.971.000
T3A			85.572.000	8.044.000	78.755.000	11.246.000
O			53.393.000	4.564.000	249.320.000	20.433.000
T4A			71.723.000	7.652.000	222.415.000	21.889.000
T5A			26.386.000	2.590.000	60.089.000	5.979.000
T5B			23.015.000	2.135.000	42.878.000	3.827.000
G			2.504.000	342.000	6.583.000	612.000
T6A			14.026.000	1.144.000	36.230.000	3.113.000
T6B			14.245.000	952.000	34.634.000	2.366.000
T7A			5.251.000	374.000	18.265.000	1.429.000
T7B			2.432.000	327.000	14.914.000	1.026.000
T8A			1.205.000	172.000	5.913.000	633.000
T8B			845.000	220.000	9.165.000	535.000
T9A					6.575.000	455.000
T9B					838.000	278.000

Biomarcador	Pozo 11		Pozo 16		Pozo 17	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
TA	12.006.000	2.425.000			4.615.000	661.000
TB	9.048.000	1.293.000			5.141.000	689.000
TC	3.284.000	744.000			3.911.000	779.000
TD	5.861.000	1.115.000			3.868.000	775.000
TE	4.311.000	888.000			3.153.000	599.000
TF	13.687.000	10.391.000			3.196.000	2.416.000
TGO	10.449.000	1.957.000			3.306.000	654.000
TG1	1.486.000	256.000			1.517.000	281.000
TG2	286.000	49.000			1.308.000	234.000
TH						
TI						
TJ	2.484.000	422.000				
TK	3.232.000	544.000			2.507.000	311.000
Ts	21.274.000	2.906.000	27.606.000	3.884.000	51.212.000	4.266.000
Tm	72.985.000	10.888.000	17.567.000	2.092.000	31.995.000	3.974.000
T2A	247.834.000	29.430.000	63.035.000	6.289.000	56.432.000	5.069.000
T3A	76.833.000	11.400.000	64.406.000	8.252.000	47.283.000	6.236.000
O	256.544.000	22.267.000	47.145.000	5.289.000	65.294.000	4.815.000
T4A	234.355.000	22.857.000	137.015.000	13.735.000	108.021.000	10.236.000
T5A	57.574.000	5.713.000	21.092.000	2.223.000	16.114.000	1.816.000
T5B	40.266.000	3.661.000	15.526.000	1.575.000	11.672.000	1.247.000
G	5.356.000	479.000	6.699.000	556.000	2.473.000	273.000
T6A	37.243.000	3.305.000	42.178.000	2.168.000	24.574.000	1.381.000
T6B	33.476.000	2.410.000	3.966.000	910.000	22.692.000	982.000
T7A	19.653.000	1.617.000	17.014.000	1.409.000	6.628.000	438.000
T7B	15.144.000	1.059.000	9.037.000	646.000	5.894.000	351.000
T8A	10.947.000	760.000	4.540.000	356.000	1.432.000	257.000
T8B	8.192.000	594.000			2.318.000	211.000
T9A	8.261.000	468.000			250.000	61.000
T9B	1.573.000	306.000			521.000	95.000

### Pozo 19

Biomarcador	Área	Altura
TA	11.898.000	1.832.000
TB	14.034.000	1.710.000
TC	10.640.000	2.143.000
TD	10.590.000	2.072.000
TE	8.668.000	1.673.000
TF	6.257.000	4.485.000
TGO	8.382.000	1.617.000
TG1	3.183.000	711.000
TG2	4.216.000	632.000
TH		
TI		
TJ	2.321.000	323.000
TK	3.821.000	554.000
Ts	58.833.000	8.587.000
Tm	57.903.000	6.243.000
T2A	36.080.000	2.834.000
T3A	100.358.000	13.859.000
O	82.952.000	7.006.000
T4A	205.305.000	22.434.000
T5A	41.489.000	4.007.000
T5B	33.638.000	2.937.000
G	11.150.000	1.086.000
T6A	26.842.000	2.067.000
T6B	22.475.000	1.544.000
T7A	14.297.000	1.033.000
T7B	12.678.000	733.000
T8A	5.699.000	391.000
T8B	5.189.000	302.000
T9A	377.000	67.000
T9B	1.354.000	199.000

**Anexo D. Resultados de biomarcadores identificados en fragmentograma de masas m/z 218 de los hidrocarburos saturados**

Biomarcador	Pozo 1		Pozo 2		Pozo 3	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
ER1A	3.525.000	568.000	486.000	68.000	9.403.000	1.130.000
ER1B	4.938.000	1.072.000	1.016.000	181.000	16.319.000	2.733.000
ER2A	826.000	149.000	125.000	18.000	2.261.000	338.000
ER2B	2.279.000	453.000	176.000	78.000	5.284.000	1.102.000
E27-1	4.244.000	840.000	467.000	92.000	10.216.000	1.772.000
E27-2	3.342.000	670.000	319.000	66.000	7.519.000	1.460.000
E28-1	2.776.000	452.000	281.000	44.000	7.624.000	1.055.000
E28-2	2.762.000	515.000	238.000	35.000	6.573.000	1.236.000
E29-1	2.690.000	440.000	265.000	41.000	6.758.000	1.293.000
E29-2	2.669.000	397.000	229.000	94.000	8.012.000	1.166.000

Biomarcador	Pozo 4		Pozo 9		Pozo 10	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
ER1A	2.389.000	313.000	1.784.000	265.000	1.200.000	177.000
ER1B	4.120.000	563.000	4.318.000	583.000	1.955.000	381.000
ER2A	620.000	83.000			389.000	49.000
ER2B	1.598.000	224.000	1.293.000	174.000	1.083.000	158.000
E27-1	2.927.000	472.000	6.580.000	695.000	8.332.000	1.211.000
E27-2	2.769.000	435.000	1.764.000	271.000	2.671.000	377.000
E28-1	2.342.000	341.000	4.424.000	557.000	5.553.000	765.000
E28-2	2.519.000	384.000	6.784.000	824.000	8.901.000	1.321.000
E29-1	2.094.000	357.000	13.971.000	1.596.000	24.570.000	3.459.000
E29-2	3.567.000	396.000	9.313.000	977.000	19.981.000	2.750.000

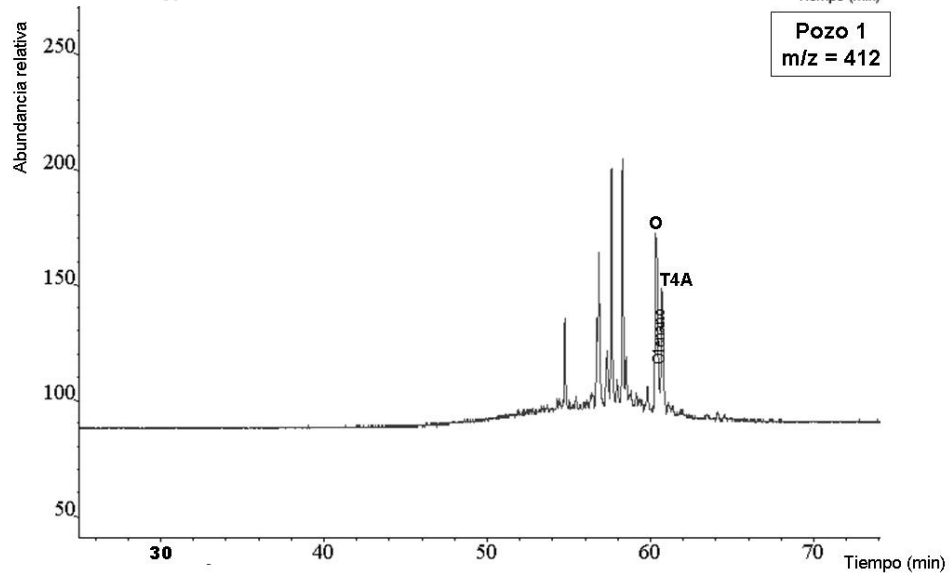
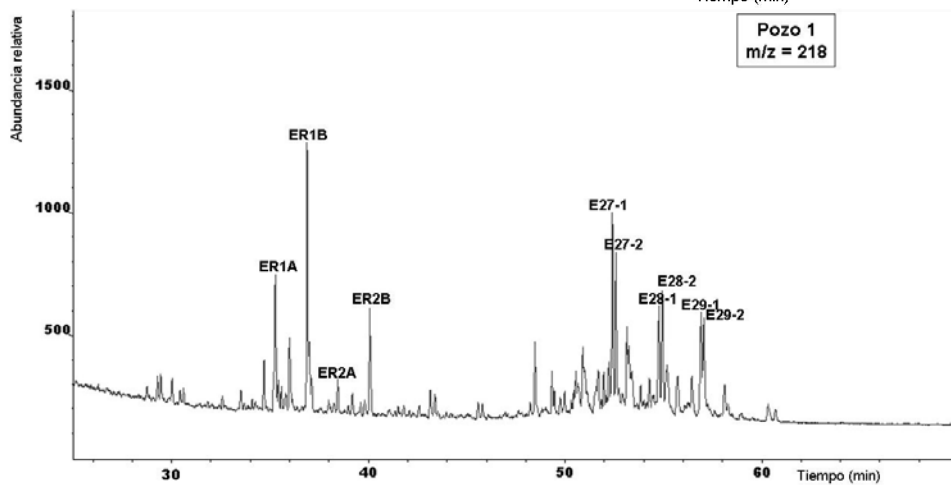
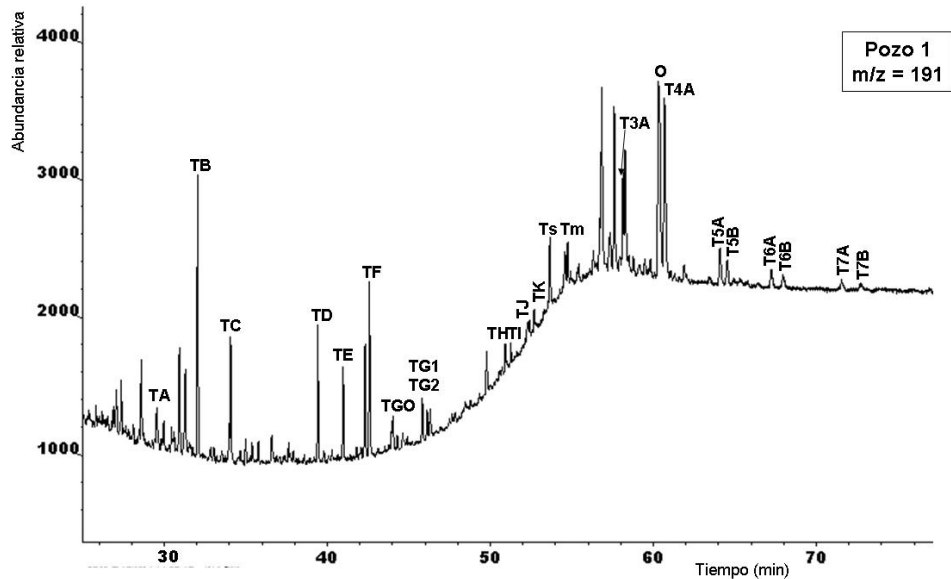
Biomarcador	Pozo 11		Pozo 16		Pozo 17	
	Área	Altura	Área	Altura	Área	Altura
ER1A	1.374.000	194.000	1.693.000	259.000	2.431.000	351.000
ER1B	3.408.000	472.000	4.261.000	550.000	3.731.000	762.000
ER2A	415.000	56.000	462.000	58.000	657.000	100.000
ER2B	1.159.000	177.000	1.431.000	206.000	1.979.000	317.000
E27-1	10.007.000	1.478.000	5.286.000	793.000	5.631.000	954.000
E27-2	3.903.000	497.000	4.253.000	615.000	4.859.000	793.000
E28-1	7.886.000	993.000	5.642.000	796.000	5.446.000	772.000
E28-2	10.980.000	1.505.000	7.009.000	999.000	5.838.000	962.000
E29-1	32.010.000	4.310.000	10.585.000	1.100.000	6.016.000	899.000
E29-2	25.598.000	3.647.000	8.767.000	786.000	6.514.000	798.000

### Pozo 19

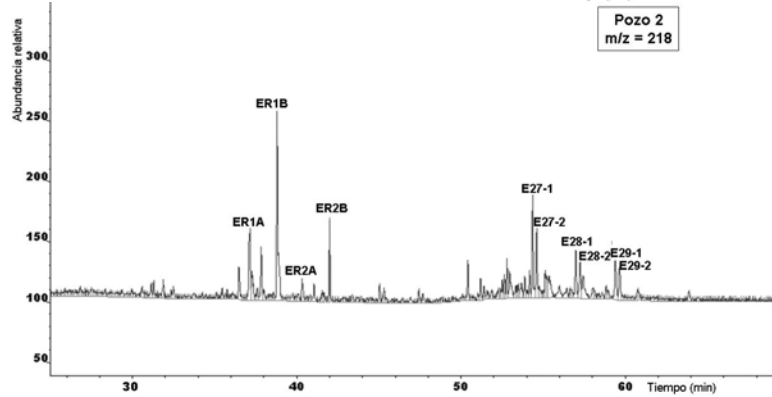
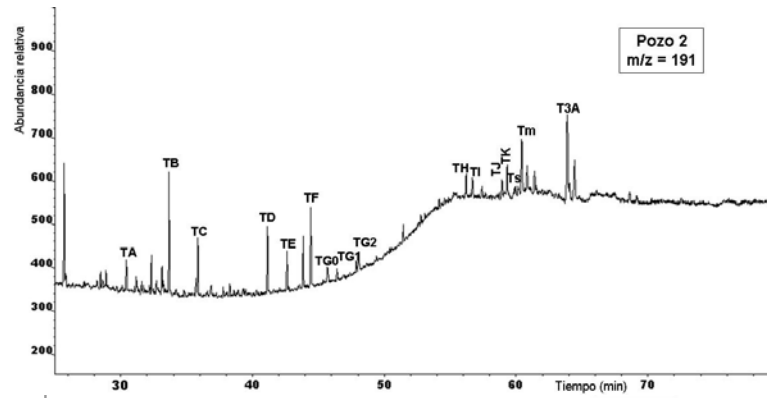
Biomarcador	Área	Altura
ER1A	7.346.000	1.086.000
ER1B	11.307.000	2.397.000
ER2A	1.954.000	296.000
ER2B	5.882.000	900.000
E27-1	13.531.000	2.518.000
E27-2	11.909.000	2.138.000
E28-1	14.321.000	2.123.000
E28-2	13.984.000	2.264.000
E29-1	10.703.000	1.727.000
E29-2	12.001.000	1.654.000

## Anexo D. Fragmentograma de masas de los hidrocarburos saturados

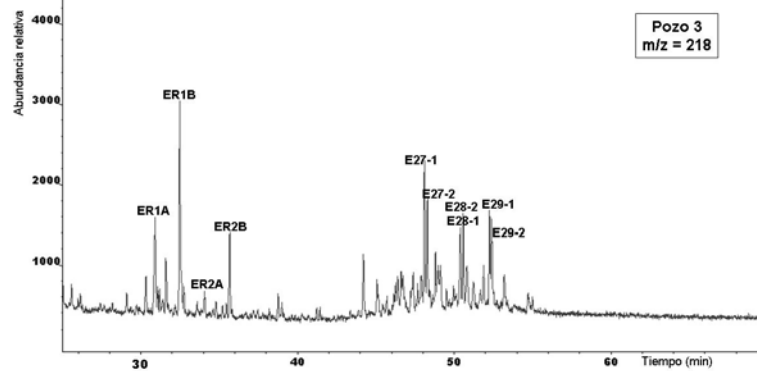
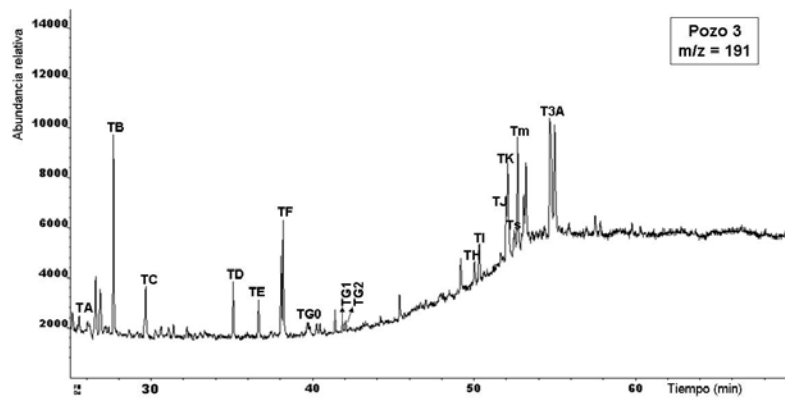
Pozo 1



## Pozo 2

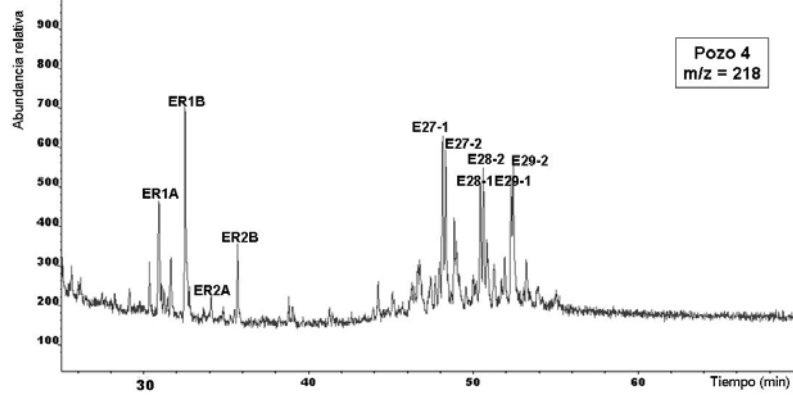
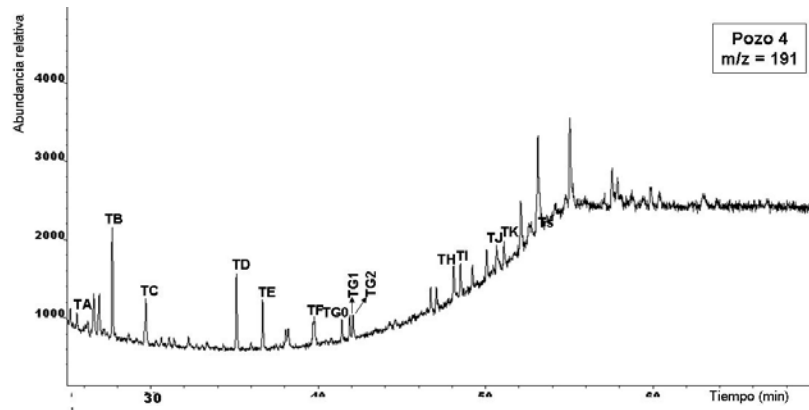


## Pozo 3

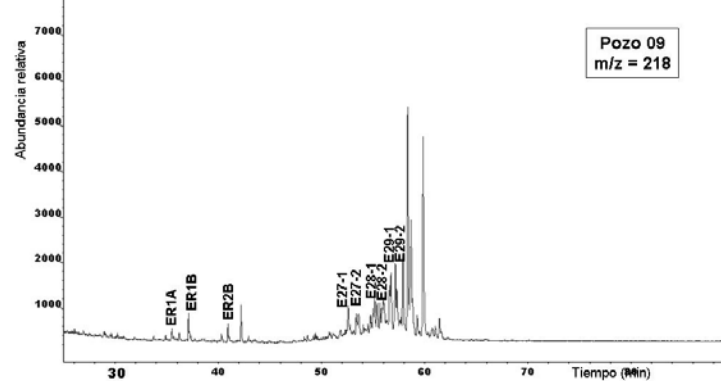
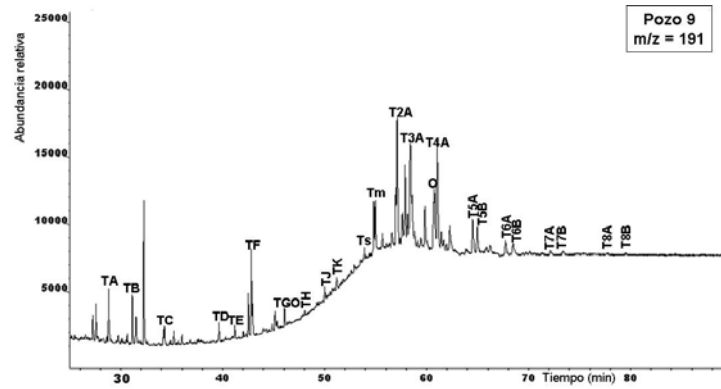




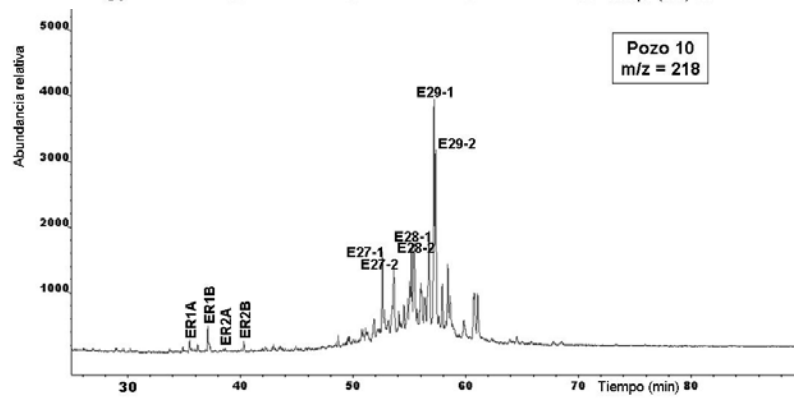
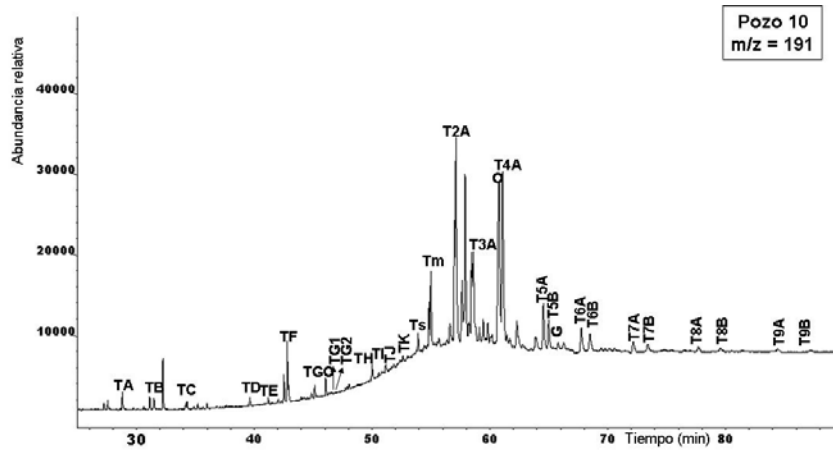
Pozo 4



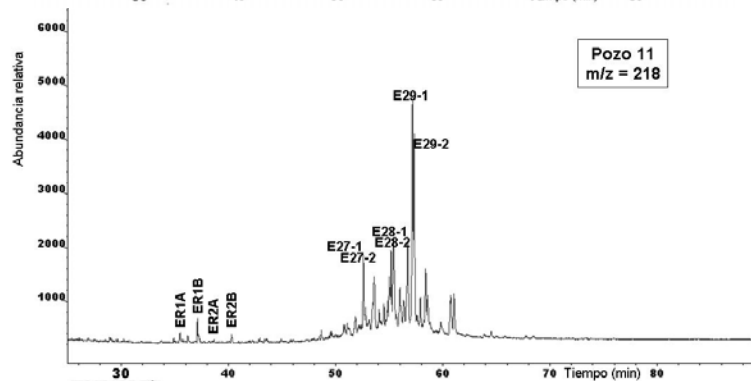
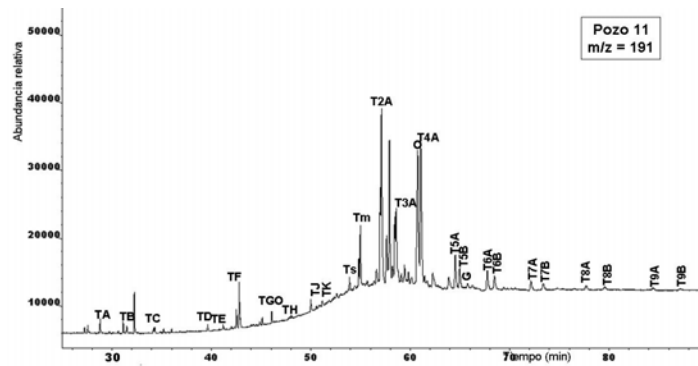
Pozo 9

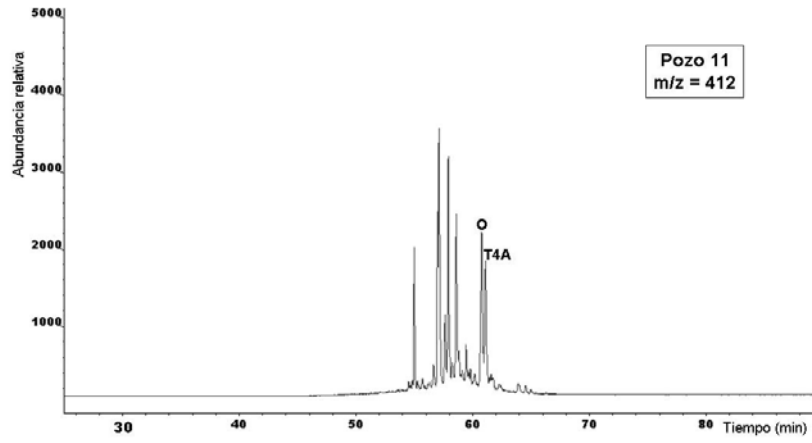


# Pozo 10

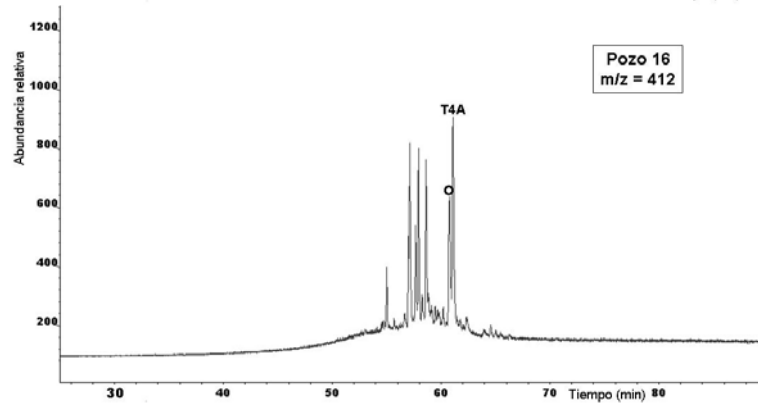
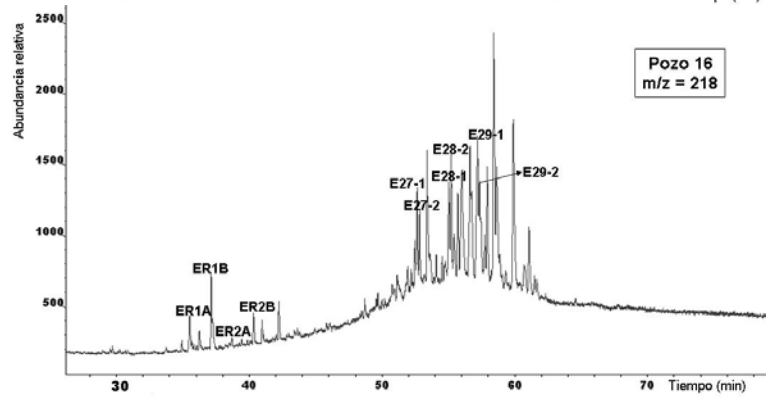
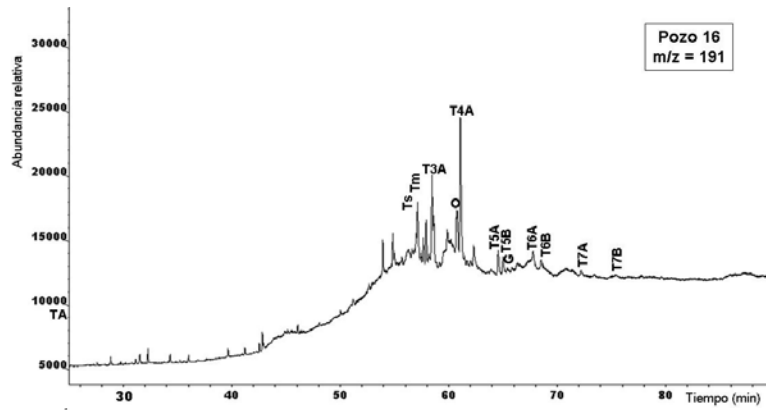


# Pozo 11

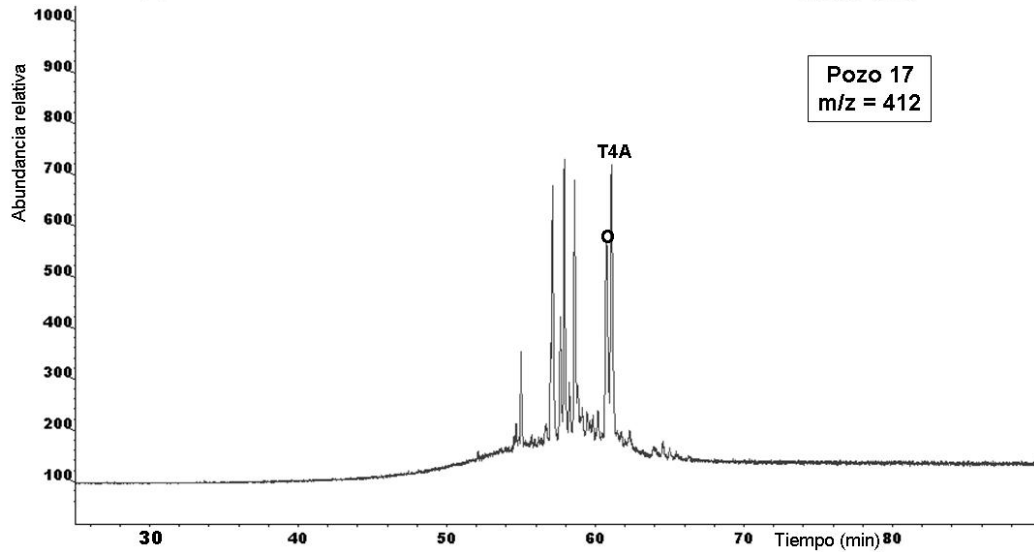
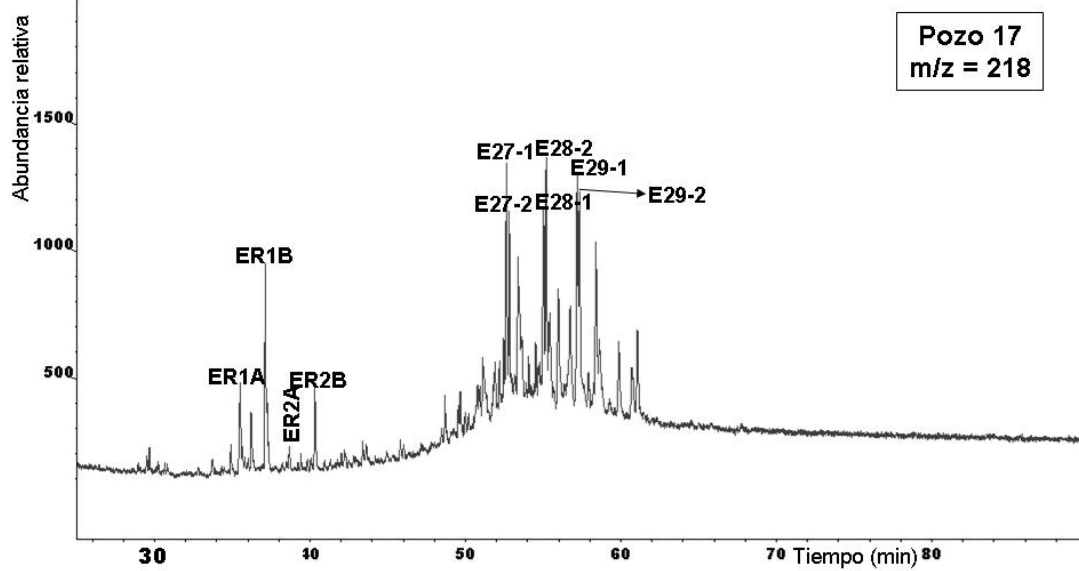
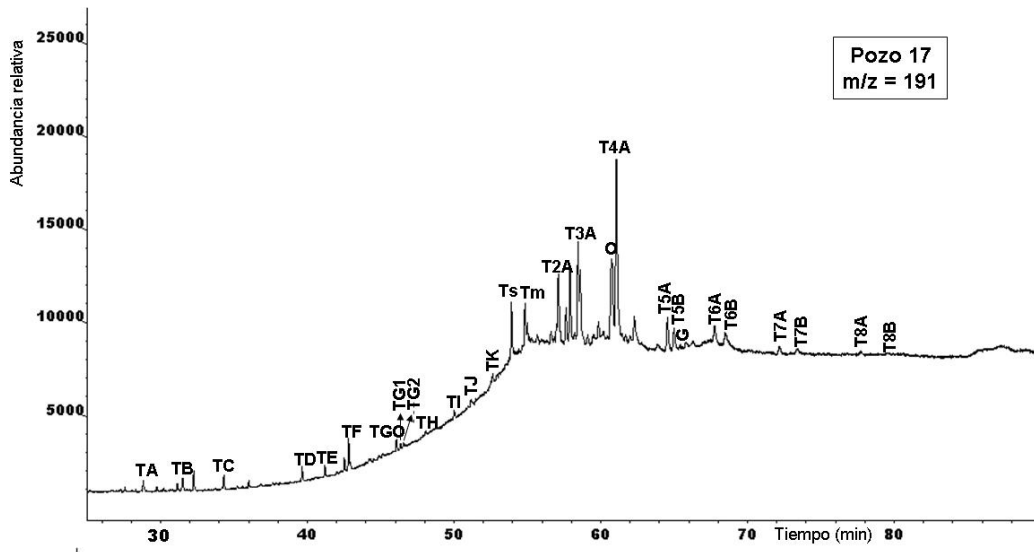




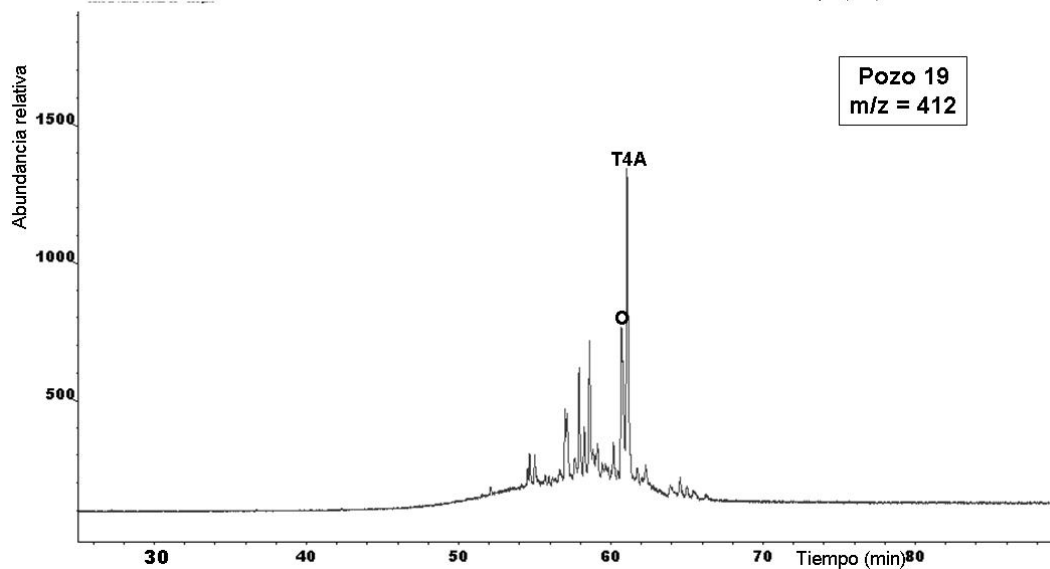
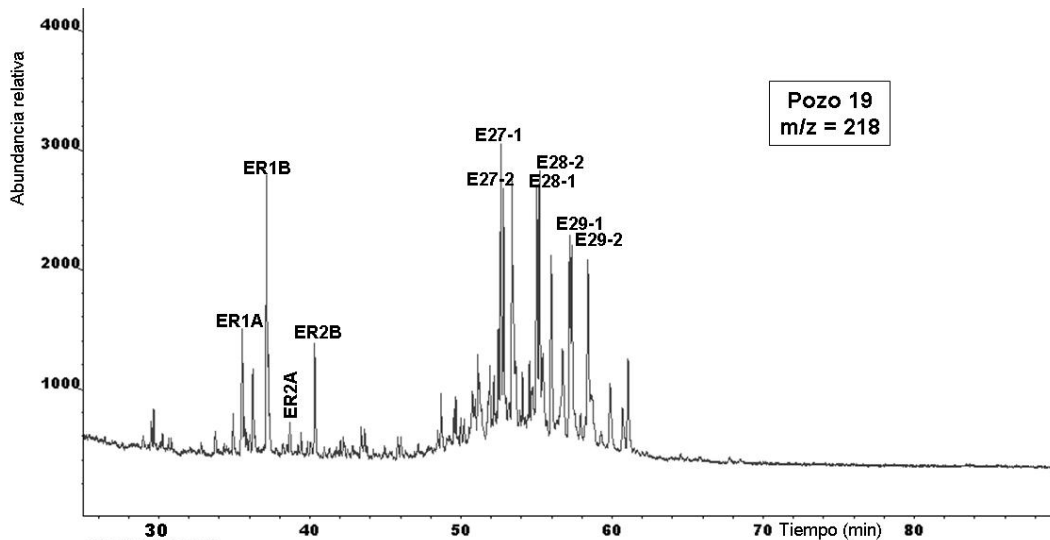
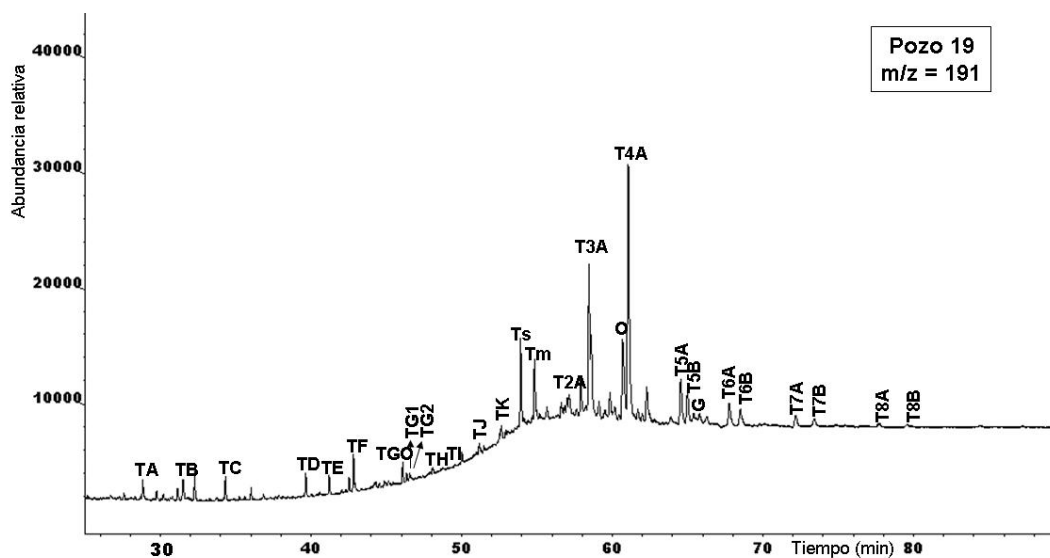
Pozo 16



Pozo 17



# Pozo 19



**Anexo D. Nomenclatura para identificación de señales correspondientes a los marcadores aromáticos**

<b>Compuesto</b>	<b>Símbolo</b>
Fenantreno	Fenantreno
Dibenzotiofeno	DBT
1-metilfenantreno	1MP
2-metilfenantreno	2MP
3-metilfenantreno	3MP
9-metilfenantreno	9MP
1-metildibenzotiofeno	1MDBT
2,3-metildibenzotiofeno	23MDBT
4-metildibenzotiofeno	4MDBT

**Anexo E. Resultados para marcadores aromáticos m/z 178**

	<b>Pozo 1</b>		<b>Pozo 4</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
Fenantreno	3.885.805.000	732.289.000	392.799.000	63.866.000

	<b>Pozo 9</b>		<b>Pozo 10</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
Fenantreno	441.400.000	37.958.000	1.419.636.000	131.423.000

	<b>Pozo 11</b>		<b>Pozo 16</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
Fenantreno	4.888.156.000	533.448.000	574.506.000	51.528.000

	<b>Pozo 17</b>		<b>Pozo 19</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
Fenantreno	1.292.973.000	130.209.000	2.442.562.000	252.828.000

**Anexo F. Resultados para marcadores aromáticos m/z 184**

	<b>Pozo 1</b>		<b>Pozo 9</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
DBT	471.829.000	85.712.000	733.500.000	92.472.000

	<b>Pozo 10</b>		<b>Pozo 16</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
DBT	720.636.633	106.567.099	600.380.000	98.372.000

	<b>Pozo 17</b>		<b>Pozo 19</b>	
Marcador	Área	Altura	Área	Altura
DBT	587.564.000	100.400.000	882.369.827	140.863.547

## Anexo G. Resultados para marcadores aromáticos m/z 192

Marcador	Pozo 1		Pozo 3	
	Área	Altura	Área	Altura
3MP	1.744.524.000	335.988.000	4.540.000	1.129.000
2MP	1.998.290.000	378.542.000	5.522.000	1.281.000
9MP	1.568.099.000	286.810.000	4.359.000	1.071.000
1MP	1.188.561.000	218.901.000	3.367.000	879.000

Marcador	Pozo 4		Pozo 9	
	Área	Altura	Área	Altura
3MP	154.817.000	26.978.000	60.089.709	9.398.279
2MP	166.536.000	27.595.000	126.139.995	11.197.345
9MP	150.240.000	24.150.000	79.017.940	12.317.272
1MP	107.689.000	17.030.000	152.916.487	13.168.932

Marcador	Pozo 10		Pozo 16	
	Área	Altura	Área	Altura
3MP	369.385.441	58.578.598	144.882.000	25.135.000
2MP	802.026.561	73.394.720	303.116.000	27.734.000
9MP	433.319.878	70.905.508	186.622.000	31.015.000
1MP	820.644.977	68.776.939	338.608.000	29.960.000

Marcador	Pozo 17		Pozo 19	
	Área	Altura	Área	Altura
3MP	446.818.118	67.236.287	902.393.691	127.919.133
2MP	921.089.250	90.613.765	1.771.940.804	180.008.435
9MP	525.320.143	79.883.657	1.025.436.721	153.901.634
1MP	964.042.161	84.325.124	1.856.401.507	167.102.936

## Anexo H. Resultados para marcadores aromáticos m/z 198

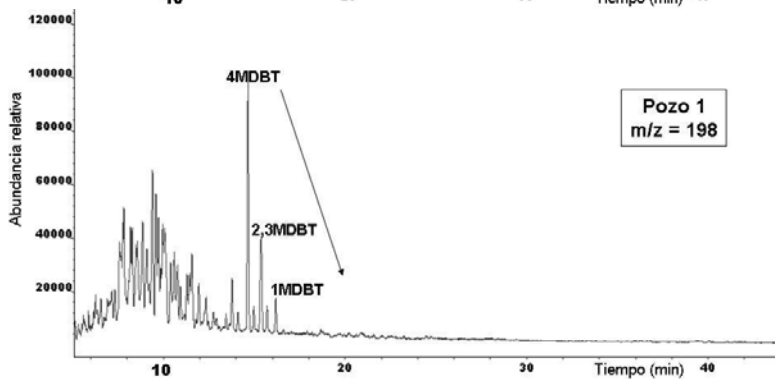
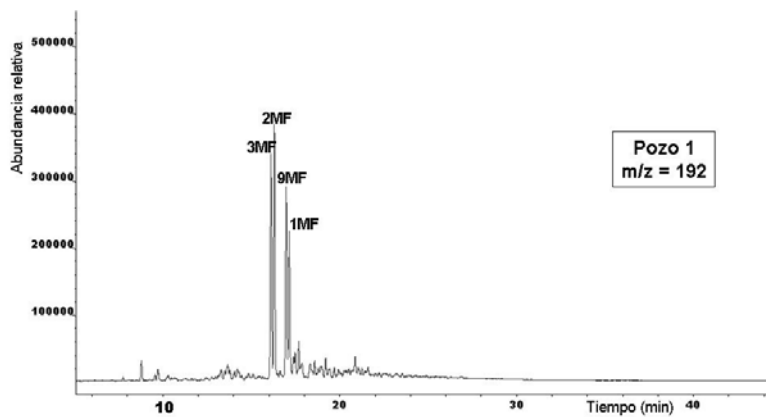
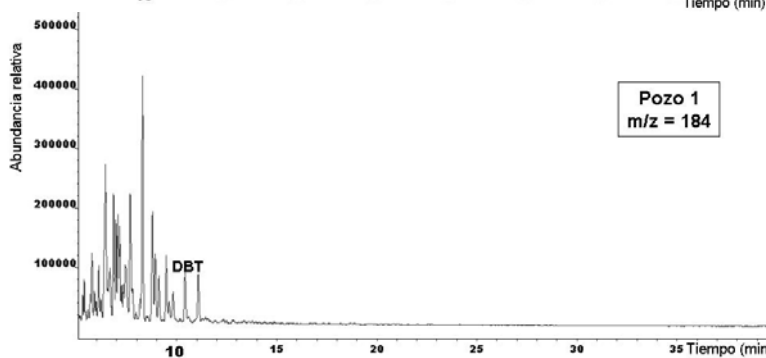
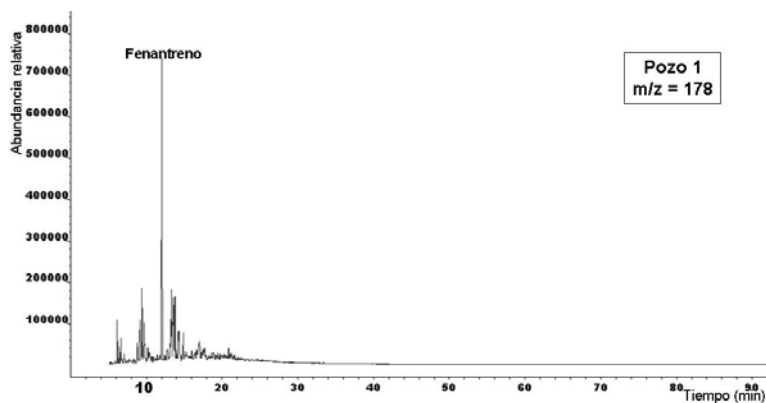
Marcador	Pozo 1		Pozo 9	
	Área	Altura	Área	Altura
4MDBT	486.905.000	92.727.000	73.397.000	6.495.000
23MDBT	261.668.000	36.122.000	85.399.000	8.454.000
1MDBT	75.425.000	13.292.000	163.679.000	17.357.000

Marcador	Pozo 10		Pozo 16	
	Área	Altura	Área	Altura
4MDBT	353.924.000	33.049.000	97.060.000	9.111.000
23MDBT	261.024.000	27.584.000	119.795.000	11.220.000
1MDBT	306.561.000	26.912.000	195.586.000	18.352.000

Marcador	Pozo 17		Pozo 19	
	Área	Altura	Área	Altura
4MDBT	141.510.000	13.541.000	392.318.000	40.106.000
23MDBT	145.746.000	14.333.000	410.616.000	37.282.000
1MDBT	183.425.000	18.248.000	303.730.000	23.648.000

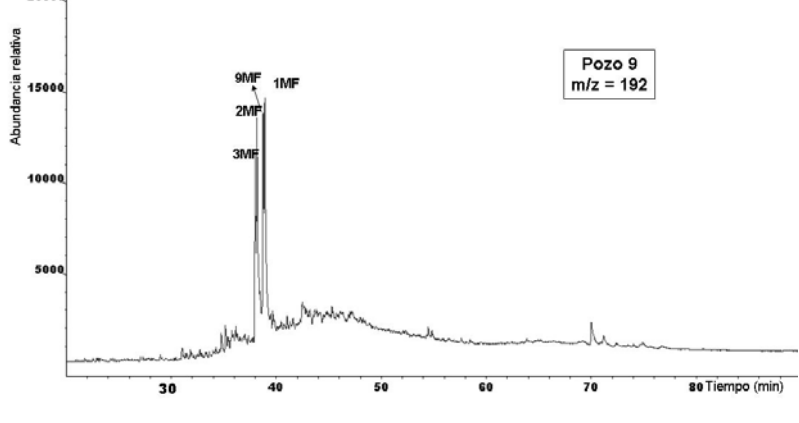
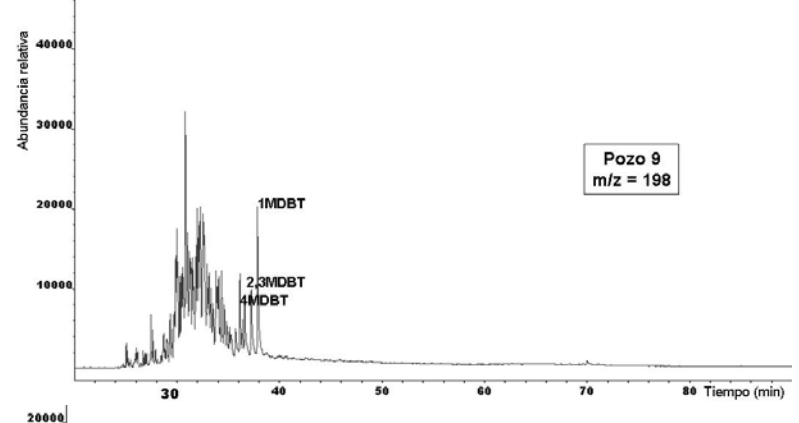
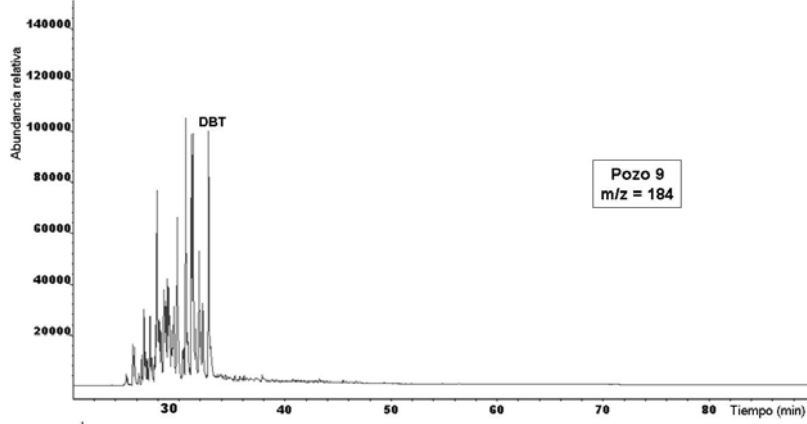
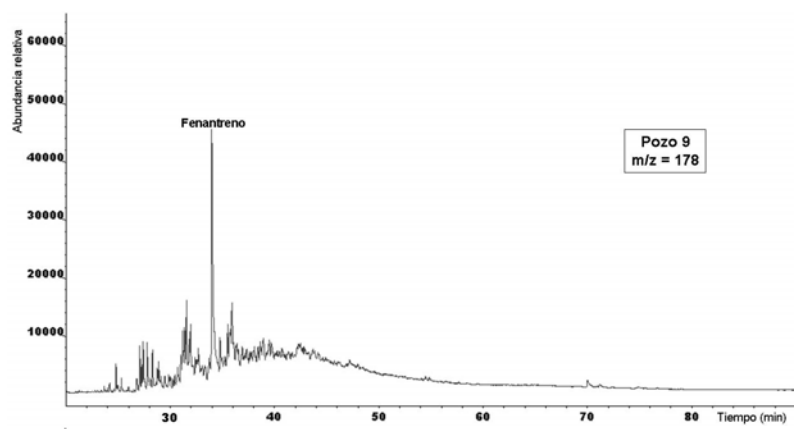
# Anexo I. Fragmentograma de masas de los hidrocarburos aromáticos

Pozo 1

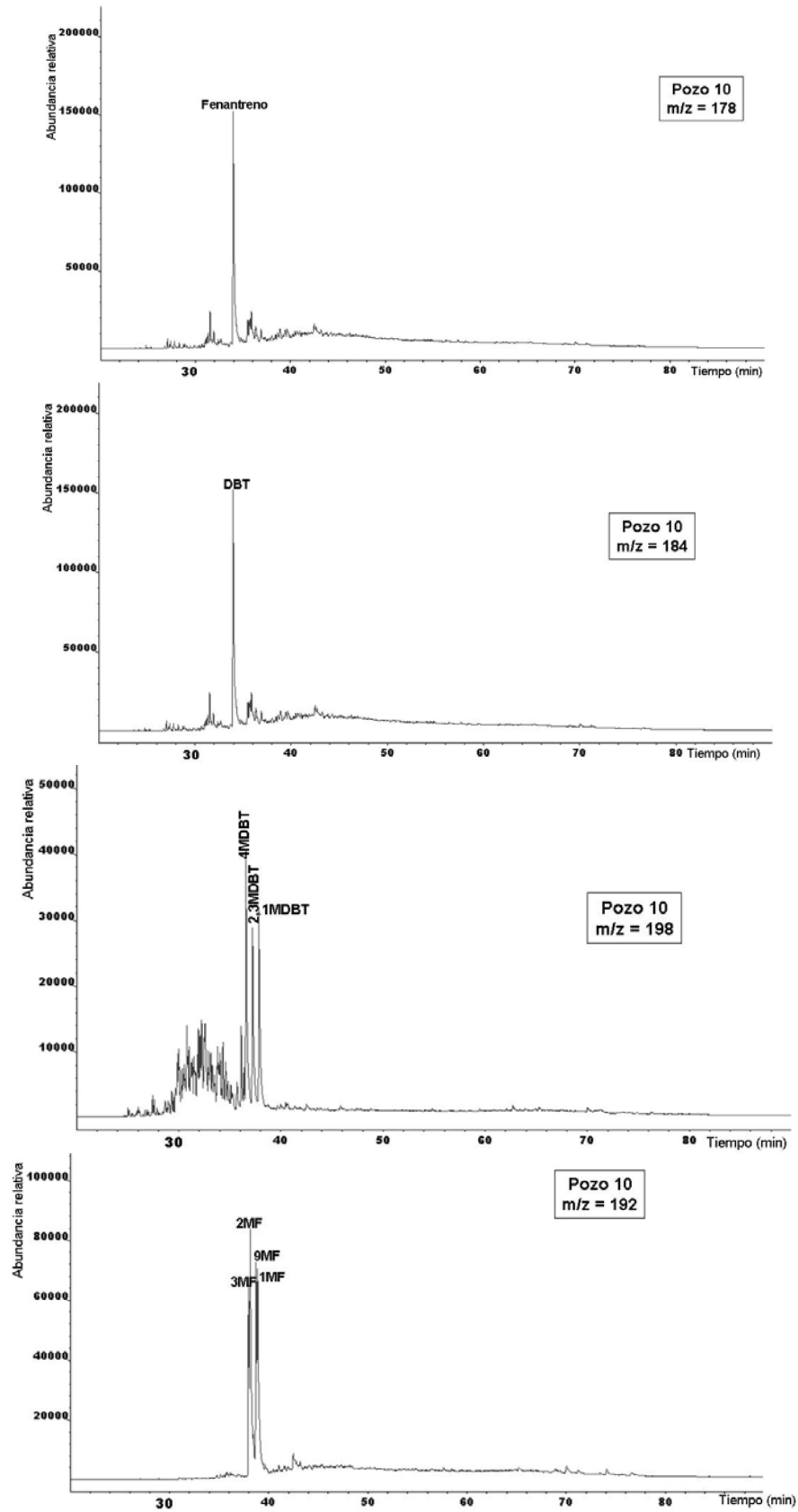




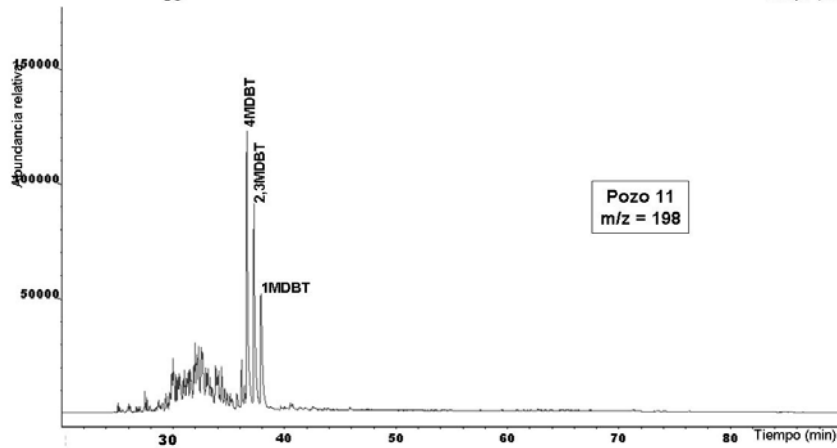
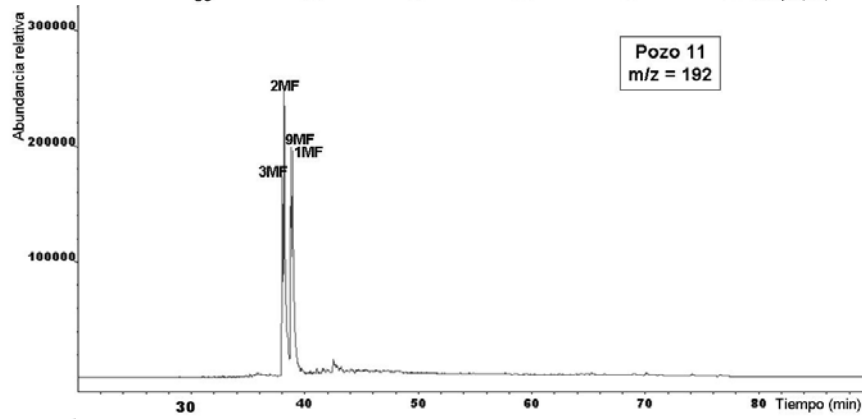
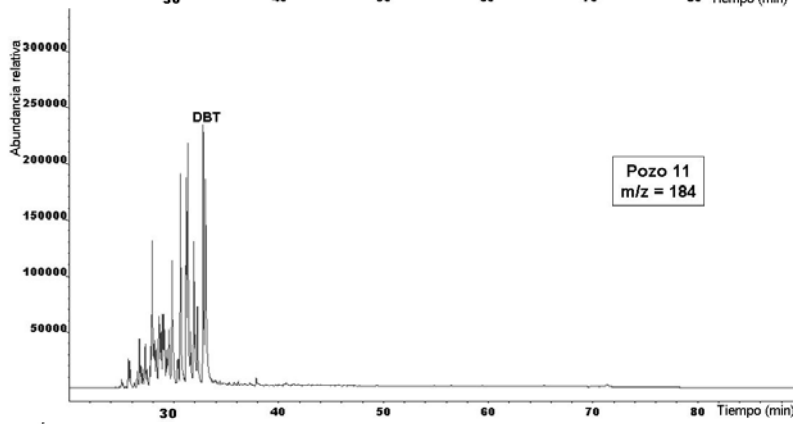
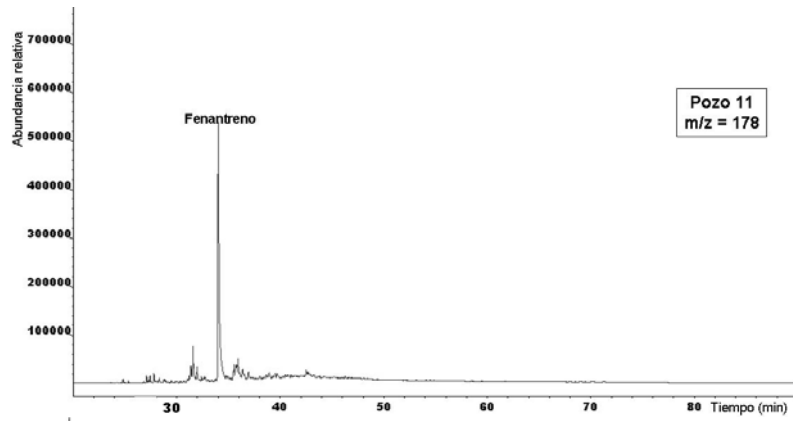
# Pozo 9



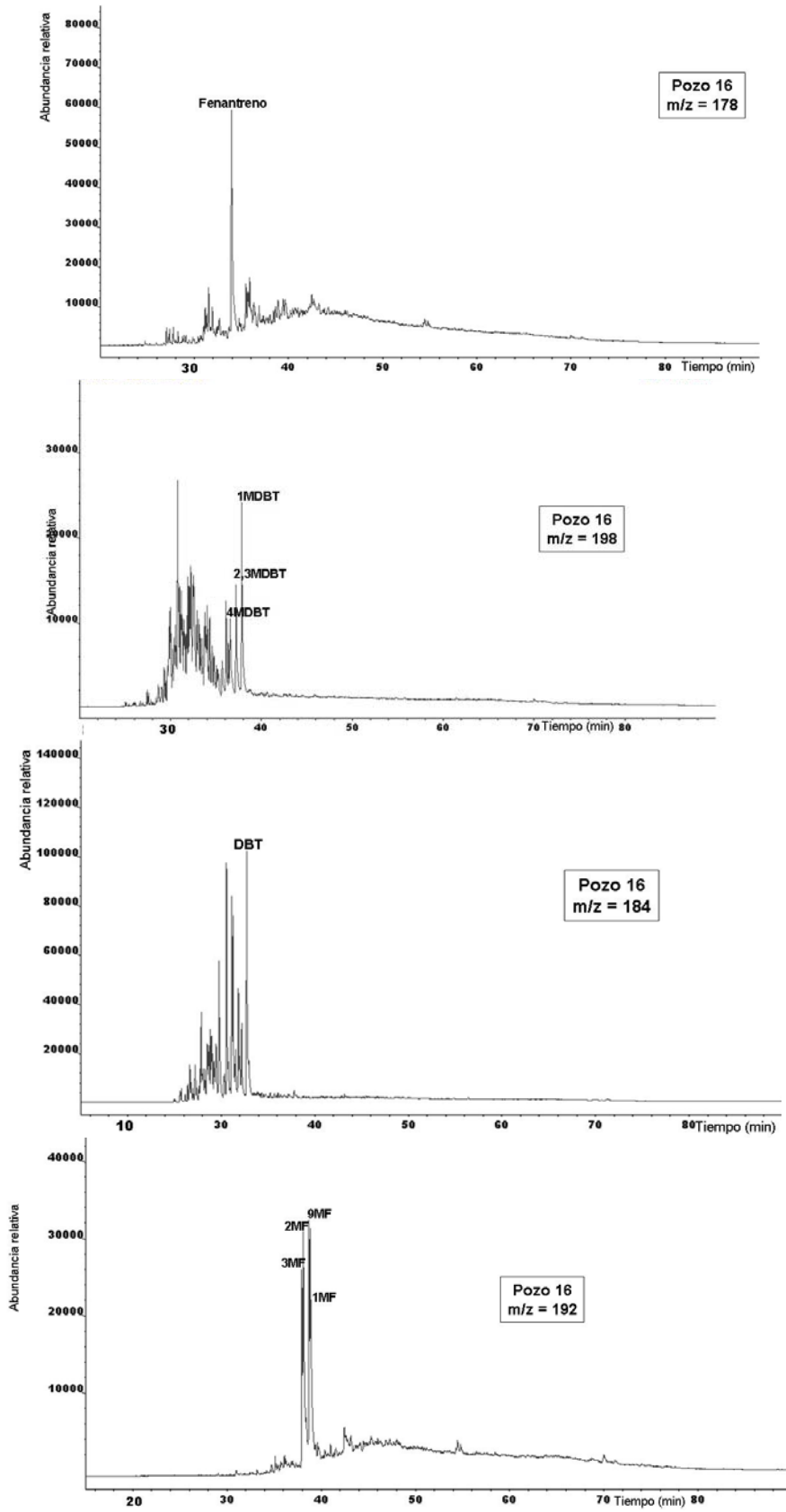
Pozo 10



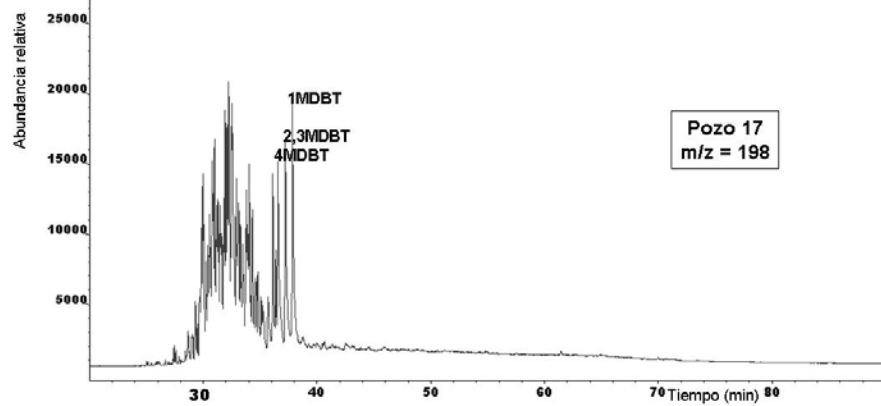
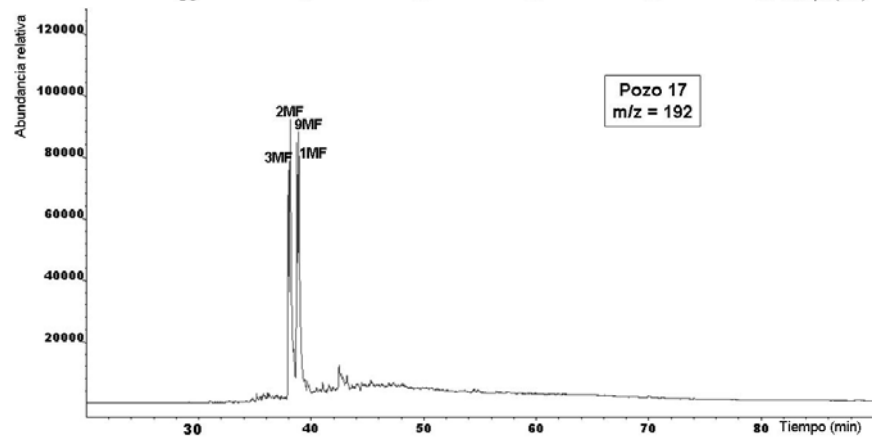
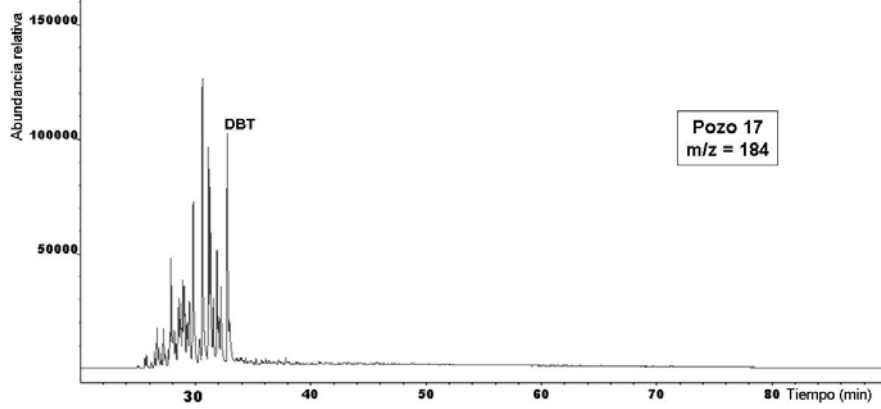
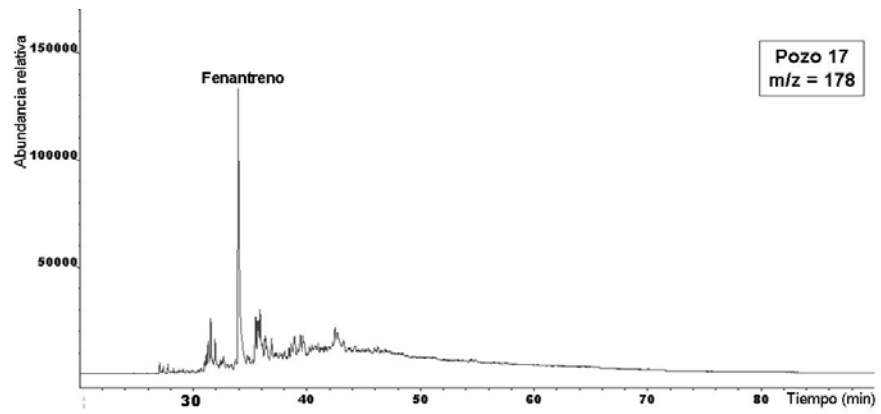
Pozo 11



Pozo 16



Pozo 17



Pozo 19

