

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ROCAS EN UNA SECUENCIA CRETÁCICA DE LA CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO

EVELYN AZUAJE¹, ALESSIA BASTIANONI², LILIANA LÓPEZ², SALVADOR LO MÓNACO², GASTÓN ESCOBAR³, WOLFGANG KALKREUTH⁴, MARÍA RUARO⁵, NOELIA FRANCO⁴

¹Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo. e-mail: evelyn.azuaje@ucv.ve

²Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas. Venezuela

³Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas. Venezuela

⁴Universidad Federal Do Rio Grande Do Sul. Instituto Geociencias. Do Rio Grande Do Sul. Brasil

⁵Universidad Federal Do Rio Grande Do Sul. Instituto de Química.

Rua General Lima e Silva, 707, AP 201, CEP 90050-10, Porto Alegre. Brasil

Recibido: octubre de 2008

Recibido en forma final revisado: enero de 2010

RESUMEN

La cuenca petrolífera del Lago de Maracaibo, ubicada al noroeste de Venezuela ha sido catalogada como una de las más importantes a nivel mundial, siendo la Formación La Luna (FLL) su roca madre por excelencia. Sin embargo, las formaciones Apón y Maraca incluidas en el grupo Cogollo, han sido definidas como rocas madre de cierta importancia. El objetivo del trabajo consistió en determinar y comparar parámetros geoquímicos para caracterizar la secuencia Cretácica representada en el núcleo 26D-2. Para esto fue realizado en primer lugar la descripción de las muestras de mano y análisis mineralógico, la determinación de las concentraciones de carbono total, inorgánico (carbonático) y carbono orgánico total (COT), además de realizar pirólisis Rock-Eval, para obtener información acerca del tipo de kerógeno y el grado de madurez térmica. A continuación fue extraído el bitumen, para separarlo en maltenos y asfaltenos. Los maltenos fueron separados a su vez, en hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas. Los biomarcadores presentes en los hidrocarburos saturados y los marcadores aromáticos fueron identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM). A los asfaltenos se les determinaron los pesos moleculares en número (Mn) y en peso (Mw) por cromatografía de permeación de gel. En base a los resultados obtenidos pudo concluirse que en la secuencia Cretácica evaluada, el aporte de materia orgánica resultó ser mixta y se sugieren facies sedimentarias marinas, carbonáticas y siliciclásticas. Las muestras presentan una madurez térmica que va de temprana a intermedia de acuerdo tanto a los biomarcadores y marcadores aromáticos como a los resultados obtenidos a través de pirólisis Rock-Eval y de los asfaltenos.

Palabras clave: Geoquímica, Carbono, Asfaltenos del Bitumen, Biomarcadores, La Luna, Apón, Lisure, Maraca.

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF ROCKS IN A CRETACEOUS SEQUENCE IN LAGO DE MARACAIBO BASIN

ABSTRACT

The Maracaibo basin has been catalogued as one of the most important basins worldwide, the La Luna Formation (FLL) being the main source rock. Nonetheless, other formations have been defined as source rocks of secondary importance. This is the case of some of the formations included in the Cogollo group (Apón and Maraca formations). The purpose of this study was to determine and compare geochemical parameters in order to characterize the Cretaceous sequence represented in the well core 26D-2. In order to do that, first a physical description of the samples was made, together with mineralogical analyses and the determination of the total carbon, inorganic (carbonate) and total organic carbon (TOC). Rock-Eval pyrolysis analyses were also made to determine the type of kerogen and the maturity range of the samples. The bitumen was extracted and separated into maltenes and asphaltenes. The maltene fraction was then separated in saturate and aromatic hydrocarbons and resins. To obtain both biomarkers and aromatic markers, a gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS) analysis was done. Lastly the asphaltene fraction was analyzed using gel permeation chromatography to determine the molecular weight in number (Mw) and in weight (Mw). Considering the results obtained through pyrolysis, biomarkers and aromatic markers, the Cretaceous sequence analyzed presented a mixed organic matter input, the sedimentary facies were marine, carbonatic and siliciclastic and the samples show an early to intermediate maturity range.

Keywords: Geochemistry, Carbon, Asphaltenes of bitumen, Biomarkers, La Luna, Apón, Lisure, Maraca.

INTRODUCCIÓN

La Cuenca Occidental de Venezuela, se compone de las cuencas Maracaibo, Falcón, Barinas y Los Llanos. La cuenca de Maracaibo es la primera en importancia en Suramérica y es una de las más importantes a escala mundial (González de Juana *et al.* 1980), debido a la magnitud de sus campos petrolíferos, la cantidad de barriles diarios producidos y el número de yacimientos que se encuentran en producción activa, siendo su principal roca fuente la FLL. Sin embargo, la literatura sugiere, la presencia de otras rocas fuente, dentro de las cuales se incluyen las formaciones carbonáticas que constituyen al Grupo Cogollo (formaciones Apón y Maraca), de edad Aptiense-Albiense. Esto es consecuencia de la evolución de la cuenca durante el Cretácico donde, de acuerdo a González de Juana *et al.* (1980) y Bartok *et al.* (1981) entre otros, la región Noroccidental de Venezuela, se vio afectada por una serie de variaciones del nivel del mar, permitiendo la depositación de distintos tipos de litologías. Entonces, la energía del ambiente de sedimentación y la posición de la línea de costa fueron modificadas a lo largo de este período, afectándose de esta forma tanto el aporte de materia orgánica que sufrió la cuenca, como las condiciones redox desarrolladas en la misma. Dentro de la geoquímica orgánica, se tienen herramientas como los biomarcadores que permiten conocer o sugerir tanto el aporte de materia orgánica como la madurez térmica y las condiciones redox desarrolladas. Esto se debe a que los biomarcadores son compuestos orgánicos heredados de los organismos vivos, y se encuentran asociados a la materia orgánica, que es depositada en una cuenca, lo que lleva a que los biomarcadores se vean afectados por los mismos procesos que sufre la materia orgánica presente en la roca. Adicionalmente, para sugerir etapas de madurez térmica suelen usarse los marcadores aromáticos. Éste último parámetro puede ser corroborado a través de la aplicación del método de pirólisis Rock-Eval.

Otra fracción del crudo que también resulta de notable interés para los estudios geoquímicos por su similitud al kerógeno y su poca alteración durante los procesos de generación, migración y acumulación de los hidrocarburos, son los asfaltenos, los cuales son definidos operacionalmente, como un constituyente del crudo que precipita luego de agregarles 40-60 volúmenes de una parafina de bajo peso molecular (n-heptano). De hecho, recientemente determinar los parámetros fisicoquímicos y de composición elemental de los asfaltenos presentes en el crudo, ha permitido establecer correlaciones crudo-crudo, crudo-roca madre y establecer relaciones con las condiciones del ambiente de sedimentación, acumulación, preservación, fuente y madurez alcanzada por la materia orgánica (González, 2005).

Bajo los criterios y parámetros antes expuestos se realizó una caracterización geoquímica de las rocas de una secuencia Cretácica de la Cuenca del Lago de Maracaibo constituida por las FLL, Apón, Lisure y Maraca, que revisten importancia como rocas generadoras y yacimiento de hidrocarburos.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para realizar la caracterización geoquímica en rocas se evaluaron diferentes parámetros en diez (10) muestras, señaladas en la tabla 1 ordenadas en relación a la profundidad en pies, correspondientes al núcleo del pozo 26D-2 de la Cuenca del Lago de Maracaibo.

Pulverización de muestras. Las muestras fueron fragmentadas con una mandarina en trozos aproximadamente menores a 2 cm, para su posterior pulverización en un equipo SHATERBOX (modelo 5540).

Caracterización de muestras de mano y análisis mineralógico. Las muestras de roca fueron evaluadas cualitativamente en relación a sus características físicas y mineralógicas. Asimismo, fueron sometidas a un análisis de difracción de rayos-X (DRX) para determinar su mineralogía, haciendo uso de un equipo modelo Broker AXS *Siemens* (D-8 Advanced), empleando como fuente la λ de señal $\text{K}\alpha$ de Cu.

Tabla 1. Muestras del núcleo 26-D2.

Muestra	Profundidad (pies)	Formación
LL01	9957-9969	LA LUNA
LL02	9969-9999	LA LUNA
LL03	10245-10302	LA LUNA BASE
LL04	10245-10302	LA LUNA TOPE
LL05	10302-10357	LA LUNA
MR01	10414-10430	MARACA
LI01	10472-10501	LISURE TOPE
LI02	10906-10962	LISURE BASE
AM01	11823-11857	APÓN-MACHIQUES
AP01	11929-11940	APÓN

Determinación de las concentraciones de carbono. Se obtuvo la concentración de carbono inorgánico o carbonático empleando el Calcímetro de Bernard (Hesse, 1971).

La concentración de carbono total en la roca se determinó con un equipo LECO modelo C-144, construyéndose una curva de calibración con patrones LECO con concentraciones de carbono de 0,91%; 2%; 4,8% y 12%. Se pesaron

aproximadamente 100 mg de roca pulverizada y se agregaron 100 mg de acelerador, en una celda de cuarzo-mullita, posteriormente se introdujo en el horno del equipo a una temperatura de 1200°C, sometiéndola a combustión en una atmósfera de oxígeno. Siendo la lectura del equipo relación directa al peso de la muestra se determinó la concentración de carbono total en %p/p.

La concentración de carbono orgánico total (%m/m) se determinó conociendo que este debe ser igual a la diferencia entre las concentraciones de carbono total e inorgánico.

Pirólisis Rock-Eval. Los análisis fueron realizados en un pirolizador Rock-Eval 6, obteniéndose los registros geoquímicos de carbono orgánico total, potencial remanente (S_2), tipo de kerógeno (IH), contenido de bitumen normalizado y reflectancia a la vitrinita calculada. Así como también, los resultados de madurez basados en temperatura máxima de generación ($T_{máx}$).

Extracción de materia orgánica soluble. La materia orgánica soluble se extrajo de la roca pulverizada. Aproximadamente 30g fueron colocados en equipos soxhlets, empleando como solvente diclorometano (CH_2Cl_2), por períodos de tiempo promedio de seis (6) horas. El bitumen obtenido fue rotaevaporado para eliminar el solvente y transvasado a viales.

SEPARACIÓN SARA

Fracción de asfaltenos. Los asfaltenos fueron precipitados con n-heptano en una relación 1:40 v/v, separando así a los maltenos que permanecen en solución. Los maltenos obtenidos por precipitación y que constituían el líquido sobrenadante, fueron transvasados, y posteriormente almacenados en contenedores parcialmente tapados añadiendo CH_2Cl_2 . Posteriormente, los asfaltenos fueron purificados por lavado en caliente con n-heptano y filtrados empleando filtro milipore de 0.45µm.

Fracción de maltenos. Los máltenos obtenidos previamente, fueron separados en las fracciones correspondientes a hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, mediante la técnica de cromatografía de adsorción en columna.

Esta cromatografía se efectuó utilizando columnas de aproximadamente 25 cm de longitud, las cuales fueron empacadas con alúmina activada suspendida en n-hexano. Para obtener la fracción de hidrocarburos saturados, se utilizó n-hexano como eluyente; la fracción de hidrocarburos aromáticos se obtuvo por adición de tolueno y la fracción de resinas fue separada añadiendo una mezcla de tolueno-metanol en una proporción 70:30 v/v. Para garantizar la pu-

reza de las fracciones, se realizó una doble cromatografía. Este procedimiento involucraba eluir nuevamente con el mismo solvente a cada fracción extraída. Para esta segunda cromatografía se utilizaron columnas de 10 cm de longitud. El exceso de solvente fue eliminado por rotaevaporación.

Análisis de los biomarcadores. Tanto los biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados como los marcadores presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos fueron obtenidos mediante CG/EM, para ambas fracciones. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases de Agilent Technologies, modelo 6890N Network DCSsystem, acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. Para este análisis se inyectaron aproximadamente 2µL de muestra, en el equipo.

Mediante esta técnica se obtuvieron los fragmentogramas de interés para este estudio, es decir: m/z 113, m/z 191, m/z 217 y m/z 218 para la fracción de hidrocarburos saturados y m/z 178, m/z 192 y m/z 231 para la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Peso molecular de asfaltenos. La determinación de los pesos moleculares se llevó a cabo empleando un equipo de cromatografía líquida de alta presión (HPLC), marca Perkin Elmer, equipado con una bomba con gradiente isocrático (LC pump), y un detector Waters a 484 nm, con un sistema PE Nelson 900 de adquisición de datos.

RESULTADOS

La composición mineralógica determinada a partir de los análisis de DRX, para las rocas de FLL, corresponde a calcita, cuarzo, anquerita, caolinita y moscovita. Por otra parte en algunas de las muestras fue detectada piritita, lo que podría deberse a altas concentraciones de azufre como consecuencia del desarrollo de un ambiente fuertemente reductor, durante la sedimentación. Para la Formación Maraca, hay presencia de calcita y cuarzo. Por otra parte, la muestra evaluada para la Formación Lisure, presenta cuarzo y algunos minerales de arcilla como la caolinita. En la muestra de la Formación Apón, se observa calcita y cuarzo y en el caso donde están presentes secciones de del Miembro Machiques, hay presencia de dolomita y cuarzo. Los resultados sugieren, como lo señalan González de Juana *et al.* (1980), que el grupo Cogollo constituido por las formaciones Apón, Lisure y Maraca, es de tipo predominantemente calcáreo. Mientras que FLL está compuesta mayoritariamente por una combinación de calizas y lutitas.

La **concentración de carbono carbonático** ($CaCO_3$) varía de 2,0% a 77,9% (tabla 2) relacionada a la presencia de cal-

cita precipitada en ciertas muestras. Las mayores concentraciones se observan en la muestra de Maraca y en la muestra de arenisca de Lisure con menor profundidad (LI01), mientras que la muestra más profunda de Lisure (LI02) exhibe la menor concentración de carbono carbonático. Correlacionando estos valores con la litología correspondiente, es posible establecer que la concentración de CaCO_3 aumenta en las muestras relacionadas con las calizas y disminuye en las zonas asociadas a las lutitas.

Tabla 2. Concentración de COT, CaCO_3 y Cinorg.

Muestra	% CaCO_3	%Cinorg	COT
LL01	35,5	4,8	3,2
LL02	57,8	8,1	ND
LL03	68,3	9,6	4,3
LL04	41,6	5,7	9,4
LL05	35,3	4,8	8,3
MR01	76,9	10,9	1,4
LI01	77,9	11,0	2,6
LI02	2,0	---	4,5
AM01	58,1	8,1	4,9
AP01	62,1	8,7	2,4

--- No hay valor disponible ND: No detectado.

Las figuras 1 y 2 muestran gráficamente los resultados obtenidos para **Cinorg** y **COT** (tabla 2). Se observa que las mayores concentraciones de carbono carbonático las exhiben las formaciones más profundas, con un promedio de 8,4%; aunque las muestras de FLL presentan una alta concentración de Cinorg (superior al 4,8% con un promedio de 6,6%). No se consideró para la evaluación la muestra LI02, en vista de que no se dispuso de un valor adecuado del parámetro.

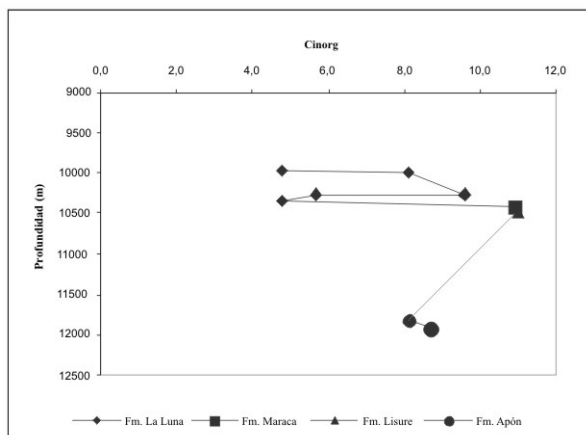


Figura 1. Cinorg vs profundidad.

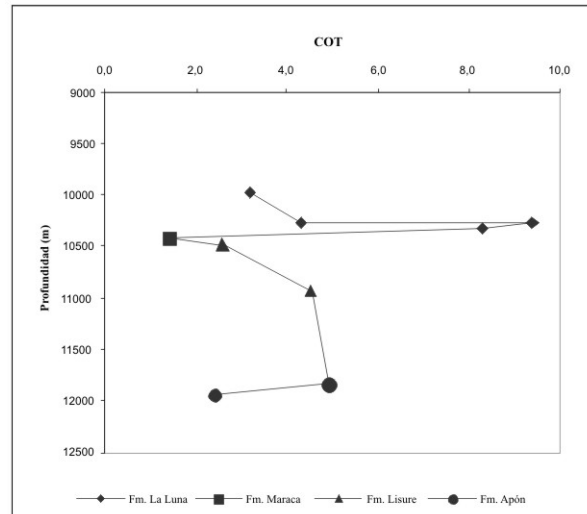


Figura 2. COT vs. profundidad.

En cuanto a las concentraciones de COT, las máximas concentraciones son alcanzadas por las muestras de la FLL, en un rango de 3,2 a 9,4% con un promedio de 6,3%, resultados que sugieren una alta preservación y concentración de materia orgánica y permiten caracterizar a FLL como una roca fuente que, dependiendo tanto del grado de madurez como del tipo de materia orgánica, podría ser “excelente”. Estos resultados coinciden con los presentados por Ascue (2007) que señala que las altas concentraciones de tales parámetros (COT, Cinorg y azufre total), además de indicar un alto aporte de materia orgánica, describen el decaimiento de la misma en la columna de agua y el establecimiento de condiciones de $Eh < 0$, en el momento de la sedimentación, lo cual es característico de un ambiente de sedimentación marino con condiciones euxínicas. Igualmente, los resultados concuerdan con valores encontrados por Talukdar *et al.* (1986), los cuales indican que la concentración de carbono orgánico total (COT) varía entre 1,5 y 9,6% con promedio en 3,8%.

El máximo valor de COT es alcanzado por la muestra LL04 de FLL (figura 2), disminuyendo el valor con la profundidad aunque no de forma progresiva. La Formación Maraca, muestra el menor valor de COT en comparación con La Luna, seguida por Apón. Aspecto contrario al caso de Cinorg, donde las muestras del grupo Cogollo tienen mayor concentración de Cinorg y menor COT, lo que sugiere un menor aporte de materia orgánica o un menor grado de preservación debido a los cambios en el ambiente de sedimentación. Se observa también, al correlacionar el Cinorg con el COT, que existe una relación inversa entre ambos parámetros, a mayor Cinorg menor COT, presentando las calizas los mayores valores del primer parámetro y los menores del segundo. Las lutitas, exhiben variabilidad, pero en general presentan los más altos valores de COT.

Tipo de kerógeno. Para determinar el tipo de kerógeno presente en las muestras se relacionó el índice de hidrógeno (IH) con el índice de oxígeno (IO). En los resultados obtenidos, se observa que el kerógeno en cuatro de las muestras de FLL, es de tipo mixto (II - III) y la restante de tipo II. Sin embargo, la mayoría de las muestras de esta formación, presentan IH superior a 250, parámetro que les imprime una mayor presencia de materia orgánica marina. Diversos autores, como Talukdar *et al.* (1985) y Talukdar & Marcano (1994), coinciden en señalar que la materia orgánica de la FLL está constituida predominantemente por material marino, amorfo de kerógeno tipo II.

Debido a que la Formación Lisure es considerada como una roca yacimiento y no como una roca fuente, no fueron obtenidos resultados para estas muestras a través de pirólisis Rock-Eval.

Para la Formación Maraca, contrario a lo indicado en la literatura, que señala a esta Formación como importante horizonte productor de hidrocarburo, la única muestra analizada indica presencia de materia orgánica asociada a un kerógeno tipo III. Esta materia orgánica retrabajada no generaría hidrocarburo líquido como en el caso de La Luna, sino únicamente pequeñas cantidades de CH₄ y otros compuestos gaseosos. No obstante, la muestra AM01, donde se presenta el Miembro Machiques de la Formación Apón, la materia orgánica es claramente marina (kerógeno tipo II).

Madurez. El rango de madurez para las muestras en función del parámetro de T_{máx}, está comprendido entre 411 – 439°C con un promedio de 430°C, lo que ubica a las muestras en la condición límite entre la etapa inmadura y madura, de acuerdo a los intervalos de madurez propuestos en la literatura.

Para FLL, la muestra LL04 presenta el máximo valor de madurez (439°C) y el promedio de temperatura máxima está ubicado en 434°C, otorgándole estos valores a ésta sección del núcleo una categoría de madura, resultados coincidentes con los hallados por Talukdar *et al.* (1985). Sin embargo, la FLL en toda su amplitud no tiene un único nivel de madurez, se estima que este nivel varía en la cuenca de inmaduro a sobremaduro en una dirección aproximada de noroeste a suroeste.

La muestra de la Formación Maraca y la Formación Apón son las únicas evidentemente inmaduras (T_{máx} = 426°C y 411°C, respectivamente), considerado este resultado en base a los valores de S₂ poco confiables.

La mayoría de las muestras están en condición de inicio de ventana de petróleo. Los estados de madurez de las mues-

tras en términos de un equivalente a la reflectancia de vitrinita calculada, con un promedio de 0,87%, indican que la mayoría de las muestras se encuentran en la principal zona de generación de hidrocarburos líquidos, conocida como ventana del petróleo. Sólo una muestra de La Luna (LL02), la de Apón y la muestra de Maraca están en etapa de diagénesis.

Calidad y potencial de generación. Estos parámetros están determinados por el índice de producción (IP), S₁+S₂, S₁/COT, S₂/S₃, IH e IO. En cuanto al IP el promedio para todas las muestras es de 0,171; para las muestras de FLL, Maraca y Apón son 0,104; 0,400 y 0,225, respectivamente. Considerando, que el índice de producción en un valor de 0,100 es indicativo del inicio de la ventana del petróleo y en 0,400 significa el fin de este período (Hunt, 1995), es posible señalar que las muestras se encuentran en la zona de generación de hidrocarburo líquido. Sin embargo, el análisis puntual de las muestras revela condiciones diferentes a la general establecida, ubicando este rango de manera estricta únicamente a la muestra LL01, mientras que tres muestras (LL02, MR01 y AP01) están en la zona inmadura de generación. La relación entre el índice de producción vs. la madurez determinada a través de T_{máx} indica que las muestras de la FLL están ubicadas dentro de la zona de bajo nivel de conversión, aunque cuatro de cinco entran en la zona de generación. Condición que se cumple igualmente para la muestra AM01. Encontrándose solamente en condición absolutamente inmadura la muestra AP01.

Según Hunt (1995), la relación S₁/COT en el máximo de generación (rocas en etapa de expulsión), exhibe valores entre 0,10 y 0,20. Las muestras analizadas presentan un valor promedio de 0,23. En FLL, la mayoría de los resultados están ligeramente por encima de estos valores a excepción de la muestra LL04, esto indica que las muestras aún tienen capacidad de generación y expulsión. Para las formaciones Maraca y Apón (AP01) el valor de la relación señala que ya han expulsado la mayoría del hidrocarburo existente. Al graficar el potencial residual de hidrocarburos (pico S₂) versus el carbono orgánico total, se observa que las muestras presentan mayor potencial en el siguiente orden LL04, LL05, LL03, LL01 y LL02 con kerógenos entre tipo II y III. De las muestras restantes la única de la Formación Maraca y la muestra de Apón AP01 no exhiben prácticamente ningún potencial.

Análisis de los biomarcadores. Aporte de materia orgánica. Al identificar las distintas señales correspondientes a los n-alcanos (m/z 113) se observó, una distribución unimodal, con máximos entre C₂₀ y C₂₄, y con una disminución progresiva en la abundancia de los n-alcanos de mayor peso molecular. Esto permite proponer un aporte de materia or-

gánica predominantemente marina (figura 3). Sin embargo, puede distinguirse un desplazamiento en el máximo de la curva a medida que aumenta la profundidad de las muestras, la muestra menos profunda (LL01) exhibe un máximo de distribución en C_{17} mientras que la más profunda (AP01) lo presenta en el C_{24} . Tal efecto podría deberse a una mayor contribución de materia orgánica de origen continental para las muestras más profundas, como consecuencia de las condiciones desarrolladas durante la sedimentación de las formaciones asociadas a las mismas.

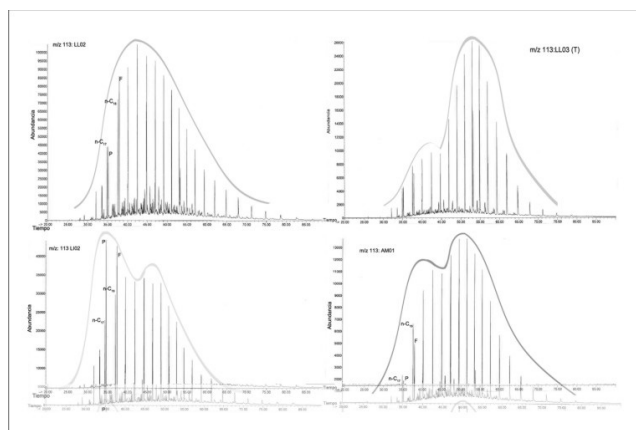


Figura 3. Distribución n-alcenos para las muestras LL02, LL05, LI02 y AM01.

Por otra parte, las distribuciones bimodales, podrían ser consecuencia de un aporte mixto de materia orgánica, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Tissot & Welte, 1984) o de procesos de migración “intra roca madre” (figura 3), que llevaran a la pérdida del patrón original de las distribuciones de los n-alcenos. Sin embargo, la suposición de un aporte de materia orgánica mixta para las muestras analizadas, concuerda con lo reportado en este trabajo, a partir de los datos de pirólisis Rock-Eval.

En cuanto a los ambientes de sedimentación, han sido reportados por Bartok *et al.* (1981) y Mendoza (2005), ambientes costeros, transicionales y netamente marinos para las distintas formaciones asociadas al grupo Cogollo. Es en base a los modelos de sedimentación sugeridos por dichos autores que puede explicarse porque la muestra AP01 presentó el mayor aporte de materia orgánica continental, mientras que la muestra MR01 presentó el menor aporte de materia orgánica continental dentro del grupo Cogollo, ya que la disponibilidad de materia orgánica marina estuvo condicionada a la proximidad a la línea de costa del ambiente de sedimentación.

Así mismo, Talukdar *et al.* (1988), Quintero (1990) y Alberdi *et al.* (1999) establecen el carácter marino de la materia orgánica presente en FLL, que puede observarse a partir de las distribuciones de los n-alcenos para las muestras correspondientes a la formación (LL01, LL02, LL03, LL04 y LL05) y en los resultados obtenidos a partir de pirólisis

Rock-Eval.

Además, fueron identificados los terpanos tri tetra y pentacíclicos presentes en el ión m/z 191. A partir de los resultados obtenidos para la relación C_{24-4}/C_{23-3} (tabla 3), se propone que las muestras analizadas no presentan un aporte considerable de materia orgánica continental o proveniente de plantas superiores. Adicionalmente, puede observarse como las muestras que presentan un mayor valor de la relación C_{24-4}/C_{23-3} , corresponden a aquellas donde se observan mayores valores para la relación pristano/gitano (tabla 4). Por lo tanto, en las zonas donde se desarrollaron ambientes con condiciones redox ligeramente oxidantes, ocurrió el mayor aporte de materia orgánica continental. Estas condiciones redox, suelen alcanzarse en ambientes transicionales o costeros, con una circulación de agua continua. Paralelamente, las muestras asociadas a ambientes de sedimentación marinos de aguas tranquilas y con baja circulación en la columna de agua, poseen la menor relación P/F y la menor relación C_{24-4}/C_{23-3} .

Tabla 3. Parámetros calculados de los hopanos presentes en el ión 191.

Muestra	C_{24-4}/C_{23-3}	$C_{35}S/C_{34}S$	C_{29}/C_{30}
LL01	0,30	0,13	0,82
LL02	0,12	0,83	0,96
LL03	0,16	0,81	1,14
LL04	0,14	0,72	1,33
LL05	0,18	0,87	0,87
MR01	0,08	0,79	0,95
LI01	0,25	0,89	0,30
LI02	0,13	0,59	0,49
AM01	0,22	1,86	0,76
AP01	0,23	1,12	0,87

Tabla 4. Relación entre isoprenoides e isoprenoides y n-alcenos.

Muestra	P/F	P/n- C_{17}	F/n- C_{18}
LL01	1,40	3,11	1,30
LL02	0,45	1,20	1,46
LL03	0,68	1,41	1,13
LL04	0,63	1,00	0,89
LL05	0,86	1,33	1,04
MR01	0,77	1,41	1,33
LI01	0,68	1,19	1,33
LI02	0,98	2,45	2,03
AM01	0,37	1,05	1,08
AP01	0,33	1,15	1,20

P: pristano F: fitano n- C_{17} : alcano normal de C_{17}
n- C_{18} : alcano normal de C_{18} .

Finalmente, fueron identificados los esteranos regulares de 27, 28 y 29 átomos de carbono, que permiten en función de su abundancia relativa (figura 4) determinar la fuente de materia orgánica. De acuerdo a este diagrama se sugiere un ambiente de sedimentación predominantemente marino, con una litología carbonática o lutítica, la cual es característica de las formaciones estudiadas.

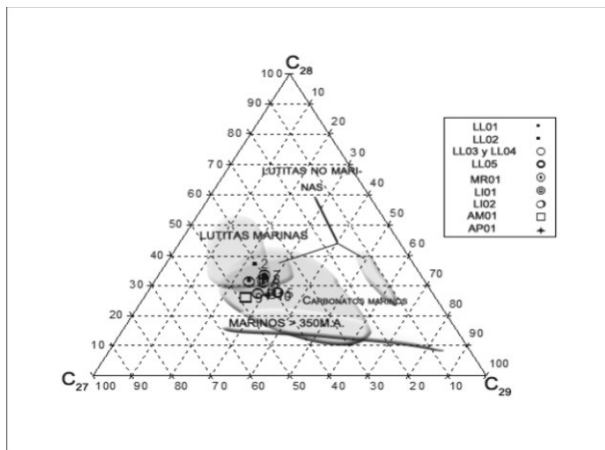


Figura 4. Abundancia relativa de los esteranos.

Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación). De acuerdo a los resultados obtenidos para la relación P/F, podría sugerirse una variación en las condiciones redox (Didyk *et al.* 1978 citado por Hughes *et al.* 1995) que pudo involucrar modificaciones en la posición del límite óxico-anóxico de la columna de agua desarrollada en el ambiente de sedimentación, permitiendo la transición de un ambiente ligeramente oxidante a uno más reductor, donde predominaba el fitano, sobre el pristano (tabla 4). Las muestras que presentan los menores valores de la relación P/F (LL02, AM01 y AP01), corresponden a aquellas que fueron sedimentadas en un ambiente reductor (posiblemente anóxico-euxínico), el cual normalmente se desarrolla en ambientes de aguas tranquilas, someras, con baja energía y circulación restringida. Tales condiciones fueron, de acuerdo a la literatura, alcanzadas durante la sedimentación de dichas formaciones (La Luna y Apón). Asimismo, las muestras LL01 y LI02, poseen los valores más elevados para la relación P/F, lo que podría sugerir que no se desarrollaron condiciones reductoras lo suficientemente “fuertes” como para favorecer la preservación del fitano frente al pristano.

Esta variación podría ser una consecuencia de un ambiente de sedimentación con mayor energía y por lo tanto, con mayor circulación de la columna de agua. La muestra LL01, que corresponde a la menor profundidad dentro de la secuencia para la FLL, también muestra un valor elevado de la relación P/F. Esto permitiría sugerir que la muestra en cuestión corresponde a las últimas etapas de sedimentación de la FLL, donde comenzó a disminuir el nivel del mar en

la cuenca, y a aumentar la recirculación de las aguas, desarrollándose un ambiente más oxidante.

A partir de la figura 5, puede apreciarse que las muestras LL01 y LI01, se encuentran en el campo de los kerógenos tipo III o continentales, y fueron sedimentadas bajo ambientes más oxidantes, tal como se indicó a partir de la relación P/F. Las muestras restantes (LL02, LL03, LL04, LL05, MR01, AM01 y AP01) fueron sedimentadas bajo ambientes más reductores y, se asocian a kerógenos tipo II-III, lo que también concuerda con las observaciones realizadas anteriormente utilizando la relación P/F y con lo reportado a partir de los datos de pirólisis Rock-Eval, que indican una mezcla de kerógenos tipo II-III para las muestras LL03, LL05, AM01 y un kerógeno netamente tipo III para la muestra LL01. Como se mencionó anteriormente, la Formación Lisure no presenta características de roca fuente, sino de roca yacimiento, por lo que las observaciones realizadas acerca del tipo de kerógeno para esta Formación, corresponden a las características asociadas al kerógeno que generó el crudo acumulado en la misma.

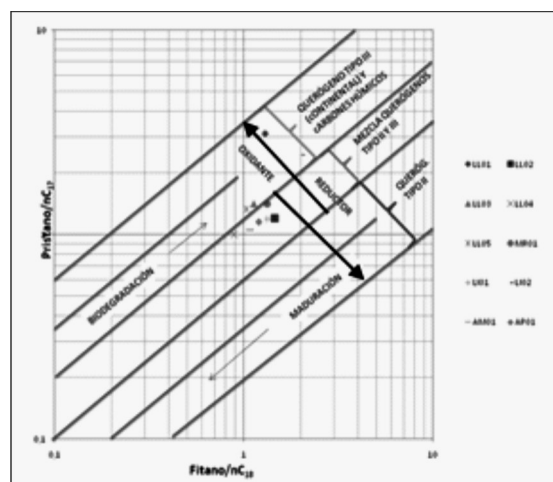


Figura 5. Comparación entre las relaciones isoprenoides/n-alcenos observadas en las muestras bajo estudio.

De la misma forma, para confirmar las sugerencias realizadas en cuanto a las condiciones paleoambientales, fueron identificados algunos de los biomarcadores presentes en el ión m/z 191. En base a los valores obtenidos para los distintos índices (tabla 3) asociados a los hopanos se corrobora el ambiente de sedimentación principalmente marino, donde ocurrió la depositación de calizas o lutitas de acuerdo a Peters *et al.* (2005), que concuerda con la litología observada en las rocas estudiadas.

En función de los valores observados en la tabla 3, para la relación $C_{35}S/C_{34}S$, se corrobora que la sedimentación de las muestras ocurrió en un ambiente donde el límite óxico-anóxico de la columna de agua, presentó posiciones variables a lo largo del período de sedimentación.

Bajo condiciones fuertemente reductoras dominan los homopanos de 35 átomos de carbono, pues se ve favorecida su preservación, frente a sus homólogos de 34 átomos de carbono (Peters *et al.* 2005). Tales condiciones, generan valores mayores que 1 para la relación $C_{35}S/C_{34}S$, como los observados en las muestras AM01 y AP01 (tabla 3). En cambio, las muestras LL01, LL02, LL03, LL04, LL05, MR01, LI0 y LI02 presentan valores menores a 1, que podrían indicar condiciones anóxicas-subóxicas. Dicha variación, podría ser una consecuencia, de ambiente de sedimentación desarrollado en la cuenca y reportado en la literatura (Mendoza, 2005). Además, de acuerdo a Peters *et al.* (2005), la relación $C_{35}S/C_{34}S$ puede usarse en combinación con la relación entre el C_{29} Norhopano y el C_{30} Hopano, para definir la facies sedimentaria de la roca fuente, debido a que para poder definir una facie carbonática, se requieren valores de la relación $C_{35}S/C_{34}S > 0,8$ y valores de la relación C_{29} Norhopano/ C_{30} Hopano $> 0,6$. Por lo tanto, los valores de la tabla 3, están acordes con la litología carbonática que presentan las formaciones estudiadas. Las muestras correspondientes a la Formación Lisure, no siguen dicho patrón, debido a las características litológicas asociadas a la misma.

Adicionalmente, se presentan las distribuciones de los homohopanos para las muestras MR01, LI01 y LI02 (figura 6), evidenciándose una distribución en escalera o descendente para la mayoría de las muestras. Esto implicaría condiciones reductoras más no anóxicas-euxínicas en el ambiente de sedimentación.

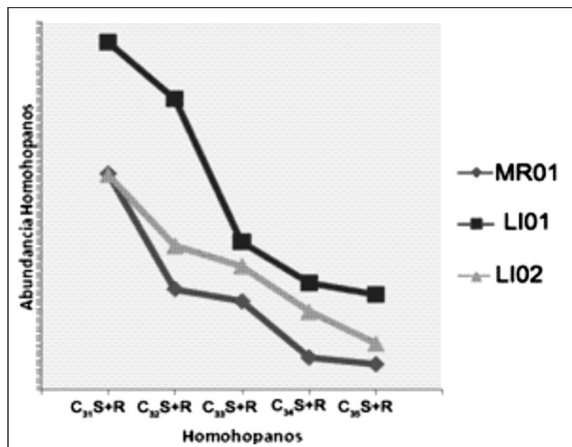


Figura 6. Distribución homohopanos, presentes en las muestras MR01, LI01 y LI02.

Para las muestras MR01 y LI02, se observó una mayor abundancia de los homólogos intermedios (C_{32} - C_{33}), como consecuencia de condiciones moderadamente subóxicas durante la depositación, seguidas de una oxidación parcial de la cadena lateral del bacteriohopanetetrol. Por otra parte, la muestra LI01 (Formación Lisure), presenta una distribución similar a la observada tanto para la FLL como para la Formación Apón (figura 7), permitiendo esto sugerir condi-

ciones más anóxicas que las observadas para las muestras MR01 y LI02 y por lo tanto, una alternancia en cuanto a las mismas dentro del ambiente de sedimentación.

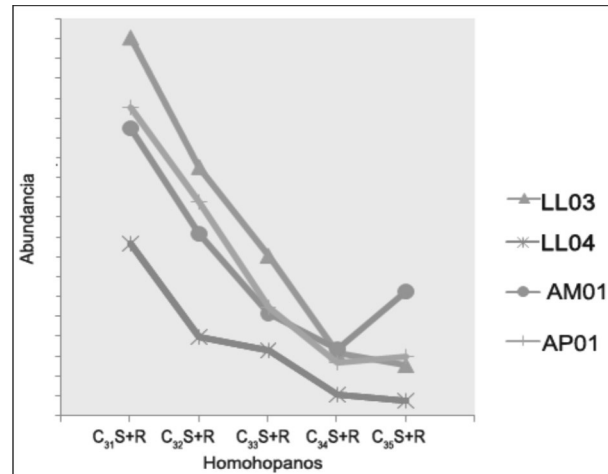


Figura 7. Distribución homohopanos, presentes en las muestras LL03, LL04, AM01 y AP01.

Para el contraste en las distribuciones entre las distintas muestras estudiadas, fue elaborada la misma gráfica, incluyendo solamente a las muestras LL03, LL04, AM01 y AP01 (figura 7). De esta forma, se observa una distribución en forma de "V", únicamente para las dos muestras provenientes de la Formación Apón (AM01 y AP01), indicando condiciones anóxicas-euxínicas dentro de su ambiente de sedimentación. Cabe destacar que las condiciones redox observadas a partir de esta distribución, coinciden con aquellas deducidas mediante el uso de la relación P/F (tabla 4).

Las variaciones en el nivel de mar, y por lo tanto en la circulación de la columna de agua, podrían ser la causa de las diferencias observadas tanto para la distribución de los homohopanos, como para los otros parámetros utilizados para sugerir condiciones redox del ambiente de sedimentación (relación P/F, relación $C_{35}S/C_{34}S$).

Por lo tanto, las interpretaciones realizadas concuerdan con el modelo de sedimentación planteado para la Cuenca de Maracaibo por González de Juana *et al.* (1980), Bartok *et al.* (1981) y Mendoza (2005). De acuerdo a este modelo de sedimentación, la Formación Lisure se depositó en un ambiente principalmente regresivo, con trasgresiones pequeñas, donde pudieron desarrollarse condiciones redox ligeramente oxidantes (disóxicas-subóxicas). En cambio, las formaciones Apón, Maraca y La Luna fueron depositadas bajo un régimen transgresivo, en ambientes de aguas tranquilas y con poca circulación donde pudo resultar favorecida la formación de un ambiente con un carácter reductor (anóxico-subóxico o anóxico-euxínico).

Madurez térmica. Para determinar este parámetro fueron utilizadas inicialmente, las relaciones de los biomarcadores presentes en el ión m/z 113 (CPI; OEP, P/n-C₁₇ y F/n-C₁₈). Las muestras analizadas poseen valores tanto del índice de carbono preferencial (CPI, por sus siglas en inglés) como de la preferencia par impar (OEP, por sus siglas en inglés) cercanos a 1 (tabla 5), lo que puede alcanzarse como consecuencia de una madurez térmica avanzada de las muestras, de acuerdo a Tissot & Welte (1984).

Tabla 5. Parámetros de madurez calculados a partir del ión m/z 113.

Muestra	CPI (1)	CPI (2)	OEP	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈
LL01	1,06	0,96	0,99	3,11	1,30
LL02	0,96	1,00	0,94	1,20	1,46
LL03	1,05	1,07	1,03	1,41	1,13
LL04	1,72	1,07	1,33	1,00	0,89
LL05	1,05	1,05	0,97	1,33	1,04
MR01	1,27	1,19	1,08	1,41	1,33
LI01	0,93	0,98	0,92	1,19	1,33
LI02	0,95	0,95	0,96	2,45	2,03
AM01	0,98	1,09	0,96	1,05	1,08
AP01	1,02	1,16	0,97	1,15	1,20

CPI (1): calculado de acuerdo a la fórmula de Brey y Evans (1961).

CPI (2): calculado de acuerdo a la fórmula de Philippi (1965).

Por otra parte, la muestra LL04 presenta un CPI y un OEP mayor a 1, que podría relacionarse a lo mencionado anteriormente acerca de la ocurrencia de un fenómeno de migración “intra-roca madre” que permitiera la disminución en las cantidades de los n-alcanos presentes originalmente dentro de esta muestra, tal diferencia puede apreciarse en la distribución de los n-alcanos para la muestra en cuestión (figura 3). Esta última suposición, pareciera más probable para justificar los valores de CPI y OEP observados, que las diferencias en el tipo y cantidad de n-alcanos nuevos generados, ya que para esta formación ha sido sugerido un aporte uniforme de materia orgánica, como puede verse por el tipo de kerógeno reportado para esta formación de acuerdo a los datos obtenidos a partir de pirólisis rock-eval.

En la tabla 5, también se presentan las relaciones P/n-C₁₇, y F/n-C₁₈, donde éstas muestran valores mayores a 1, lo que permite sugerir una madurez térmica incipiente (etapa inicial de catagénesis, posiblemente) ya que las concentraciones de isoprenoides (tanto pristano como fitano) son mayores que las de los n-alcanos asociados a éstos, siendo LL01 la muestra menos madura y AP01, la que presenta mayor madurez. Entonces, podría decirse que la madurez aumenta con la profundidad de la secuencia. Si además, se comparan los datos obtenidos a partir de estos parámetros con aquellos obtenidos a partir de Pirólisis Rock-Eval y que son

definidos como “confiables”, se observa una coincidencia de ambos métodos, en cuanto a la etapa de madurez térmica definida (etapa inicial de catagénesis o entrando a “ventana de petróleo”).

Cabe destacar, el valor obtenido para la relación P/n-C₁₇ en la muestra LI02, el cual es uno de los valores más altos para toda la secuencia analizada, a pesar de su ubicación en la misma. Tal valor, podría ser una consecuencia del tipo de kerógeno, del grado de expulsión o la poca madurez térmica (Leythauser & Schwarzkopf, 1986) para la muestra en cuestión. Sin embargo, debido a la profundidad a la que se encuentra la muestra (10906-10962 pies), sus características litológicas (arenisca de grano medio) y a que tanto la madurez como el tipo de materia orgánica aparentan presentar un comportamiento fijo, es lícito suponer que el valor sea consecuencia del efecto de redistribución de los hidrocarburos asociados a los procesos de migración. En efecto durante la generación de hidrocarburos, el n-C₁₇ es expulsado más eficientemente que el pristano, generándose un aumento brusco de la relación P/n-C₁₇ (Leythauser & Schwarzkopf, 1986). Esta expulsión preferencial del n-C₁₇, también permitiría explicar la fuerte variación en los valores de la relación P/n-C₁₇ que se observa para las muestras LL03 y LL04. Bajo tales argumentos, se refuerza la sugerencia relativa al fenómeno de migración intra-roca madre planteada inicialmente para estas muestras.

En la tabla 6 se presentan la relación Ts/(Ts+Tm), utilizada como indicador de madurez térmica, aplicable a muestras que se encuentren en cualquier etapa de madurez, de acuerdo a Peters *et al.* (2005). Sin embargo, esta relación está afectada por la litología y las condiciones del ambiente de sedimentación de la roca fuente. De esta forma se generan valores extremadamente bajos para la relación Ts/(Ts+Tm), en rocas carbonáticas con una madurez térmica similar a rocas siliciclásticas (lutitas) o valores altos de esta relación en ambientes fuertemente reductores (Fan Pu *et al.* 1987 citado por Peters *et al.* 2005).

Tabla 6. Relación Ts/Ts+Tm.

Muestra	Ts/Ts+Tm
LL01	0,38
LL02	0,77
LL03	0,15
LL04	0,13
LL05	0,07
MR01	0,16
LI01	0,28
LI02	0,36
AM01	0,29
AP01	0,37

Los valores obtenidos para este parámetro sugieren un incremento de la madurez con la profundidad para las muestras bajo estudio, por lo que la muestra AP01 se encontraría en una etapa de mayor madurez respecto a las muestras LL03 y LL04. Sin embargo, en las muestras LL01 y LL02 se observan valores extremos, (0,38 y 0,77, respectivamente), que podrían ser consecuencia de cambios en las condiciones redox (variaciones en Eh); mientras que, el valor asociado a la muestra LL05 (0,07) podría ser consecuencia de las características litológicas de la muestra (figura 8).

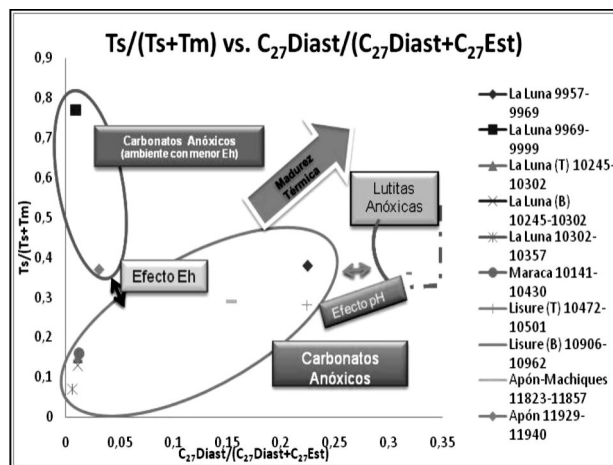


Figura 8. Diagrama de los distintos parámetros que afectan a la relación $Ts/(Ts+Tm)$.

Ambas suposiciones, se ven respaldadas por la composición mineralógica de las muestras LL01 y LL02 en los espectros de difracción de rayos X, donde se observa la presencia de minerales ricos en Fe (II), como pirita y anquerita, que requieren condiciones reductoras para su formación. Sin embargo, de acuerdo a las relaciones P/F (tabla 4) para ambas muestras, puede decirse que LL01 fue sedimentada en un ambiente menos reductor que la muestra LL02, lo que además coincide con la presencia de anquerita en la muestra LL01. Adicionalmente, la muestra LL05, presenta una litología netamente carbonática (cuarzo y calcita) lo que evidencia la influencia de la litología y explica los bajos valores obtenidos para la relación $Ts/(Ts+Tm)$ en esta muestra.

El efecto contrario, puede ser observado en la muestra LI02, donde se obtuvo un valor para $Ts/(Ts+Tm)$ relativamente alto (0,36), a pesar de su menor profundidad respecto a AM01 y AP01. Esto podría ser consecuencia de la litología de la muestra, que está constituida principalmente por cuarzo, caolinita, moscovita y yeso, donde la reacción de transformación del Tm pudo haber sido catalizada por las arcillas presentes, aumentando por lo tanto, la proporción del isómero más estable termodinámicamente (Ts).

Los esteranos (iones m/z 217 y 218) también proporcionan información útil en la determinación de las etapas de madurez del bitumen analizado, ya que estas sustancias presentan isomerías tanto ópticas (S y R) como geométricas ($\alpha\alpha$ y $\beta\beta$). El principio bajo el cual se utilizan los isómeros ópticos, como indicadores de la etapa de madurez, está basado en que los precursores de los esteranos presentes en los organismos vivos (esteroides) poseen únicamente la configuración R en el C_{20} , y por tanto los esteranos generados a partir de la alteración de la materia orgánica durante su sedimentación, mantienen su configuración inicial. A medida que se produce la maduración de la materia orgánica, los esteranos pasan gradualmente a una configuración S, generándose una mezcla de los dos isómeros hasta que se alcanza el equilibrio, el cual se asocia a valores para la relación entre 0,52 y 0,55 según Peters *et al.* (2005). Análogamente, la conversión de los esteranos con configuración $\alpha\alpha$ a sus isómeros $\beta\beta$, es llevada a cabo hasta que se alcanzan valores de $\sim 0,7$ (Peters *et al.* 2005). Los resultados obtenidos para ambas relaciones se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Índice de isomerización de esteranos para las muestras.

Muestra	$C_{29}20S/(20S+20R)$	$C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$
LL01	0,34	0,23
LL02	0,60	0,58
LL03	0,50	0,53
LL04	0,54	0,56
LL05	0,58	0,55
MR01	0,43	0,54
LI01	0,49	0,51
LI02	0,40	0,40
AM01	0,48	0,55
AP01	0,50	0,53

Considerando lo anteriormente expuesto, podría sugerirse que las muestras se encuentran en una etapa madura, pues los valores de la tabla 7 se encuentran cercanos al equilibrio para la isomería óptica. El valor correspondiente a la muestra LL02, se encuentra por encima del límite superior del intervalo reportado en la literatura como el valor de equilibrio, lo que podría deberse a diferencias locales en las organofacies.

Debido a que la relación $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$ resulta poco afectada por variaciones en el aporte de materia orgánica y alcanza el equilibrio de conversión a mayores temperaturas respecto a los isómeros ópticos, ésta fue calculada, obteniéndose que, de acuerdo a los valores de la tabla 7 se trata de muestras con una madurez térmica suficiente como para permitir

el inicio de generación de crudo (incipiente), de acuerdo al límite de isomerización (~0,70) establecido en la literatura (Peters *et al.* 2005). Tal etapa de madurez coincide con la tendencia general observada a partir de pirólisis Rock-Eval para la secuencia estudiada.

Al realizar un gráfico de correlación entre ambos parámetros de madurez térmica (figura 9) basados en la isomerización de los esteranos de 29 átomos de carbono, se aprecia más claramente, que la mayor parte de las muestras se encuentran cerca del equilibrio para el índice de isomerización óptico, pero poseen valores alejados del intervalo establecido en la literatura para el equilibrio de isomerización conformacional, lo que sustentaría que la secuencia estudiada se encuentra en una etapa de madurez térmica temprana (finales de diagénesis-principios de catagénesis). Coincidiendo nuevamente con lo obtenido a partir de pirólisis Rock-Eval.

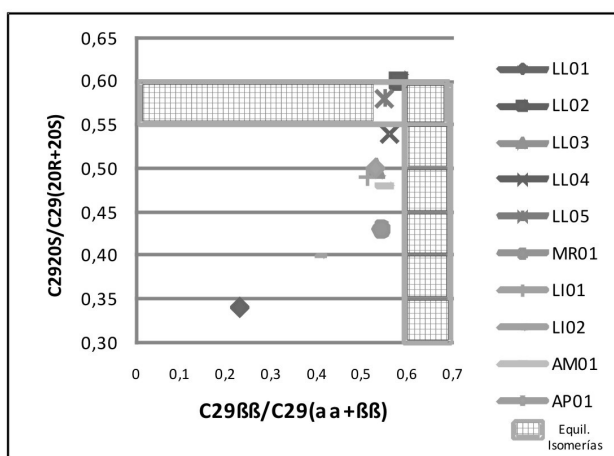


Figura 9. Correlación de los parámetros de madurez térmica basados en la isomerización de los esteranos.

Marcadores presentes en hidrocarburos aromáticos. En el ión m/z 231, fueron identificados los esteroides triaromáticos de 20, 21 (TA I), 26, 27 y 28 (TA II) átomos de carbono, y sus respectivos isómeros ópticos (20S y 20R) para aquellos de 26 átomos de carbono en adelante. Dichos compuestos se utilizaron para calcular las relaciones TA(I)/TA(II) y TA(I)/TA(I+II) que indican etapas de madurez térmica. Los valores asociados a estas relaciones para las muestras bajo estudio, se presentan en la tabla 8.

En base a los cálculos obtenidos, podría decirse que las muestras presentan una madurez relativamente baja o incipiente, ya que los valores correspondientes a todas las muestras no superan el 44% o el 35%, de acuerdo a las respectivas ecuaciones de Mackenzie *et al.* (citado por Peters *et al.* 2005) y Peters *et al.* (2005). Esto coincide con las etapas de madurez establecidas, en función de los biomar-

cadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados (relación de isomerización geométrica de los esteranos) y a partir de la pirólisis Rock-Eval para estas muestras.

Tabla 8. Relación entre los esteroides Triaromáticos.

Muestra	TA(I)/TA(II) (Según Mackenzie <i>et al.</i> 1981)	TA(I)/(TA(I)+TA (II)) (Según Peters <i>et al.</i> 2005)
LL01	21,71	4,37
LL02	28,01	ND
LL03	41,95	33,9
LL04	43,64	20,41
LL05	26,68	22,1
MR01	39,19	10,34
LI01	23,25	10,3
LI02	ND	ND
AM01	37,28	10,34
AP01	35,53	12,06

ND: no determinado

Debido a que las concentraciones del fenantreno (P) y sus homólogos metilados, están controladas por la evolución térmica de la cuenca (Peters *et al.* 2005) utilizando el índice de metil fenantreno (MPI-1) planteado por Radke (1987), puede establecerse la madurez térmica de las muestras.

Los resultados obtenidos para el MPI-1, nuevamente indican una etapa de madurez incipiente. Cabe destacar que este índice puede verse afectado por variaciones en el tipo de materia orgánica y/o en la litología de la roca fuente, razón por la cual podrían obtenerse valores más elevados generando, en algunos casos, sobrestimaciones en la etapa de madurez de la muestra.

Bajo este contexto, pueden explicarse las diferencias en las estimaciones realizadas acerca de la etapa de madurez de las muestras, a partir de los biomarcadores analizados en los puntos anteriores. En este sentido, los valores de MPI-1 obtenidos para las muestras LL01, LL02, LL03, LL04, LL05 y MR01 (tabla 9), no involucran una mayor madurez para estas muestras, sino que son una consecuencia del alto contenido de carbonatos asociado a las formaciones La Luna y Maraca, como plantean Cassani *et al.* (citado por Peters *et al.* 2005).

Al comparar los valores de %Rc obtenidos a partir del MPI-1 con los valores de %Ro, obtenidos mediante pirólisis Rock-Eval (tabla 9), pueden justificarse los altos valores de MPI-1 obtenidos para las muestras ubicadas a menores profundidades como consecuencia de lo descrito anteriormente.

Tabla 9. Índice de metilfenantreno y reflectancia de la vitrinita calculada.

Muestra	MPI-1	MPR	%Rc	%Ro
LL01	0,84	0,8	0,90	0,62
LL02	0,82	1,0	0,89	0,51
LL03	0,85	0,9	0,91	0,65
LL04	0,70	1,0	0,82	0,74
LL05	0,80	1,1	0,88	0,72
MR01	0,86	1,1	0,92	0,51
LI01	0,84	1,1	0,91	ND
LI02	0,78	1,0	0,87	ND
AM01	0,56	0,9	0,73	0,71
AP01	0,82	1,0	0,89	0,24*

Además Radke *et al.* (citado por Peters *et al.* 2005) obtuvieron que el MPI-1, presenta una fuerte correlación con pendiente positiva para muestras con valores de reflectancia de la vitrinita entre 0,65 y 1,35% y una correlación negativa para muestras cuya reflectancia de la vitrinita se encuentra entre 1,35 y 2,00%, tal como se muestra en la figura 10. A partir de las ecuaciones de las rectas correspondientes y mediante el MPI-1, puede determinarse la reflectancia de la vitrinita calculada (%Rc) y sugerirse la etapa de generación en que se encuentra la muestra, observándose que la mayoría se encuentra en la etapa de “Generación de Crudo” coincidiendo con lo obtenido a partir de pirólisis Rock-Eval (tabla 9).

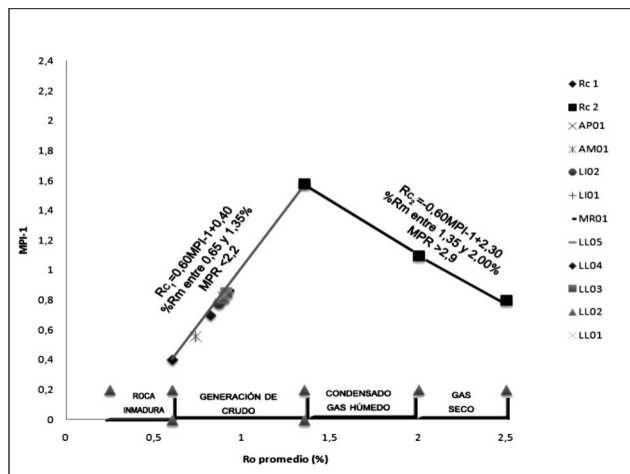


Figura 10. Relación entre MPI-1 y reflectancia de la vitrinita.

Pesos Moleculares promedio en peso (Mw) y en número (Mn) para los asfaltenos. En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos únicamente para cinco de las muestras del núcleo 26D-2, considerándose al menos una muestra por formación, estos resultados son reportados estimando un error del 10% por encima de los datos suministrados por la cromatografía de permeación de gel.

Tabla 10. Resultados de peso molecular promedio en peso (Mw), en número (Mn) y polidispersidad (Mw/Mn).

Muestra	Mn	Mw	Mw/Mn
LL01	1500	4700	3,2
LL05	1600	6200	4,0
MR01	2000	4700	2,4
LI02	1900	3800	2,1
AP01	1800	3600	2,0

El peso molecular promedio en número se presenta en un intervalo de 1500 a 2000 Dalton con un promedio de 1760, mientras que el peso molecular promedio en peso varía de 3600 a 6200 Dalton con un promedio de 4457. Los resultados sugieren un grado de polimerización intermedio con tendencia a presentar una alta complejidad. Los valores Mn, se mantienen ligeramente similares a lo largo del núcleo, aspecto que sugiere que las partículas de asfalteno son muy parecidas en términos de estructura.

Por otra parte, los valores de polidispersidad para el núcleo están entre 2,0 y 4,0, mientras que para las muestras de FLL se encuentra en 3,2 y 4,0 con madurez de 432 y 426 °C respectivamente, señalada anteriormente en la pirólisis Rock Eval. Los resultados son similares a los hallados por Escobar *et al.* (2004), quienes señalan que los valores de polidispersidad de la molécula promedio de asfalteno para la Formación La Luna están entre 2 y 3 en un intervalo de madurez obtenido por pirólisis entre 437°C y 450°C e igualmente se observa que hay poca variación de la polidispersidad con la madurez. Pero sí, los resultados sugieren que las muestras son muy polidispersas, lo que indica un alto grado de variación en el peso molecular promedio de la estructura de los asfaltenos para los diferentes bitúmenes.

La figura 11 muestra la polidispersidad en las muestras analizadas, observándose en primer lugar que, las muestras de las FLL y Maraca exhiben mayor peso molecular en peso que las muestras de Apón y Lisure. En segundo lugar, las muestras de las formaciones Maraca, Lisure y Apón muestran mayor peso molecular en número que las muestras de FLL. Y finalmente, para la muestra de Lisure (Arenisca) las medidas de peso molecular en número y en peso de los asfaltenos expulsados de la roca fuente sugieren que no existió variación de estos parámetros con los fenómenos de expulsión y migración. Ahora bien, es posible que si se dispusieran de más muestras analizadas para una misma formación y no varias formaciones, entonces la correlación sea óptima como igualmente lo demuestran Escobar *et al.* (2004) para asfaltenos en rocas de la FLL, crudos de la Cuenca del Lago de Maracaibo y crudos de la Cuenca Oriental.

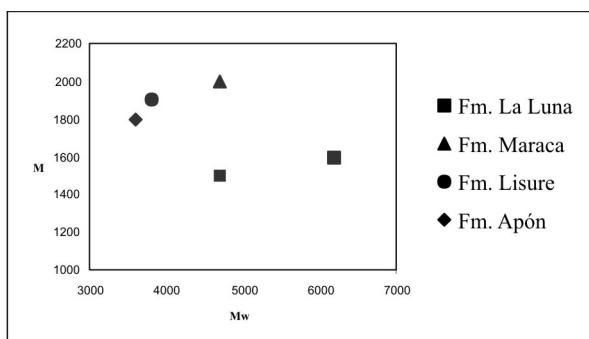


Figura 11. Polidispersidad para el núcleo 26D-2.

No se consideraría válido en este caso establecer una tendencia lineal entre dos puntos, como en el caso de los datos disponibles para La Luna, pues la correlación indicaría un $R^2 = 1$, producto no del ajuste lineal sino de la generación de una recta a partir de dos puntos.

Correlación de parámetros fisicoquímicos de los asfaltenos con parámetros geoquímicos. Se presentan seguidamente las correlaciones de los parámetros fisicoquímicos de los asfaltenos del bitumen con parámetros geoquímicas de las rocas contentivas de estos, con la finalidad de establecer utilidades como indicadores de madurez. En la tabla 11 se resumen en conjunto los resultados de propiedades de asfaltenos y de roca.

Tabla 11. Resultados de pesos moleculares promedio en peso, en número y $T_{m\acute{a}x}$.

Muestra	Mn	Mw	Mw/Mn
LL01	1500	4700	432
LL05	1600	6200	438
MR01	2000	4700	426
LI02	1900	3800	429
AP01	1800	3600	411

En la figura 12 se presenta la correlación del peso molecular en peso versus la temperatura máxima determinada por pirólisis Rock-Eval, se observa que la línea de tendencia indica que el incremento de temperatura se traduce en un incremento de peso molecular en peso si se evalúan en conjunto las muestras del núcleo. Si se observa únicamente el comportamiento para las muestras de FLL, el comportamiento es similar, resultado contrario a lo encontrado por Escobar *et al.* (2004) y González (2000), en el que se señala para asfaltenos de la misma Formación que el peso molecular en peso de los asfaltenos del bitumen disminuye con el incremento de la madurez relacionado al craqueo térmico de dichas moléculas.

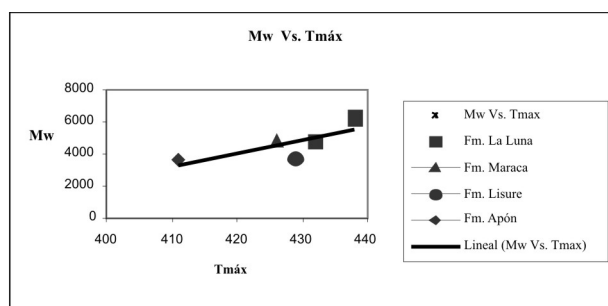


Figura 12. Correlación de Mw con $T_{m\acute{a}x}$.

No obstante, es importante destacar que para las muestras evaluadas los valores de $T_{m\acute{a}x}$ son relativamente cercanos entre las muestras, para una misma formación o diferentes, técnicamente ubicándose todas en el inicio de catagénesis. Asimismo, el valor de R^2 poco ajustado a una correlación lineal perfecta, es el resultado de la graficación de un mismo parámetro para diferentes formaciones.

Finalmente la figura 13 muestra la correlación de peso molecular en número con la temperatura máxima de pirólisis, la relación se observa una tendencia casi constante, pudiendo estos resultados ser indicadores de cambio estructural de los asfaltenos con la madurez.

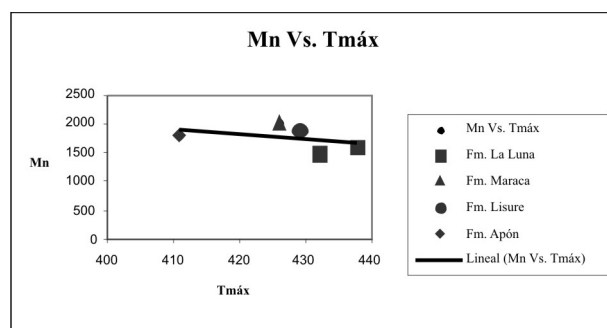


Figura 13. Correlación de Mn con $T_{m\acute{a}x}$.

CONCLUSIONES

El potencial generador de hidrocarburos asociado a las Formación La Luna es mayor que el correspondiente al Grupo Cogollo, debido a las características de la materia orgánica acumulada, las condiciones paleoambientales desarrolladas durante su sedimentación y la madurez térmica alcanzada.

El aporte de materia orgánica para la secuencia Cretácica del Lago de Maracaibo, representada en el núcleo 26D-2, resultó ser mixto con un predominio de materia orgánica de origen marino.

Las condiciones redox desarrolladas durante la sedimentación de las formaciones, presentaron variaciones como con-

secuencia de las fluctuaciones en el nivel del mar.

Las muestras bajo estudio presentan una madurez térmica que va de temprana a intermedia (entrando a “Ventana de Petróleo”), mostrando una menor evolución térmica aquellas muestras que corresponden a FLL al compararlas con las correspondientes a la Formación Apón.

En base tanto al tipo de materia orgánica como a la concentración de COT y a la madurez térmica obtenida para las muestras correspondientes a FLL, puede decirse que ésta presenta una excelente calidad como roca fuente.

El peso molecular en peso (Mw) se incrementa ligeramente con el incremento de la madurez en inicio de la ventana del petróleo, no evidenciándose en esta etapa un fuerte craqueo térmico de las moléculas.

El peso molecular en número (Mn) en relación con el incremento de la madurez, se mantiene relativamente constante, indicando que no hay cambios notables en la estructura de los asfaltenos con la madurez.

La disminución del peso molecular en número (Mn) en relación a la profundidad para la muestra de la Formación Lisure (Arenisca), sugiere que este parámetro no se afecta con la expulsión y migración.

AGRADECIMIENTOS

A TOTAL – LOCTI / TOTAL – REPSOL y al FONACIT: PI – 2006000213.

REFERENCIAS

ASCUE, C. (2007) Aplicación de parámetros geoquímicos y fisicoquímicos en correlación crudo-roca fuente. Formación La Luna. Crudos Centro Lago. T.E.G. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

ALBERDI M. & TOCCO, R. (1999). Trace metals and organic geochemistry of the Machiques Member (Aptian-Albian) and La Luna Formation (Cenomanian -Campanian), Venezuela. *Chemical Geology* 160. pp. 19-38.

BARTOK, P., REIJERS, T.J.A., JUHASZ, I. (1981). Lower Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo Basin, Venezuela: sedimentology, diagenesis and petrophysics. *American Association of Petroleum Geologists Journal*. 65. pp. 1110- 1134.

ESCOBAR, G., GONZÁLEZ, C., GARCÍA, J.A., LO MÓNACO, S.,

LÓPEZ, L., ROJAS, C., LUGO, P. (2004). Uso de asfaltenos de crudos y bitumen como herramienta de correlación Crudo-Crudo y Crudo-Roca Fuente. 9no Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Mérida-México. s/n.

GONZÁLEZ, C. (2000). Estudio geoquímico de maduración de la materia orgánica contenida en la Formación La Luna, Cuenca del Lago de Maracaibo. T.E.G. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. s/n.

GONZÁLEZ, C. (2005). Estudio de las propiedades fisicoquímicas de asfaltenos en la localidad tipo de la Formación Querequal y su posible relación con parámetros indicadores de madurez. T.E.G. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado Geoquímica. s/n.

GONZÁLEZ DE JUANA, C.J., ITURRALDE DE AROZENA, M., PICARD CADILLAT, Y.X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Primera edición. Ediciones Foninves. Caracas. p. 1031.

HESSE, P.R. (1971). *A text book of soil chemical analysis*. John Murray Publishers. Londres. p. 579.

HUGHES, W. (1984). The use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic source rocks. *AAPG Studies in Geology*. 18. pp. 181-196.

HUNT, J.M. (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company. New York. p. 743.

LEYTHAUSER, D., SCHWARZKOPF, T. (1986). The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Advances in Organic Geochemistry*. 10, pp. 191-197.

LÉXICO ESTRATIGRÁFICO DE VENEZUELA (1997). *Comité Interfiliar de Estratigrafía y Nomenclatura*. Venezuela. PDVSA-Intevep. Tercera Edición. Recuperado el 22 de julio de 2008 en: <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm>

MENDOZA, V. (2005). *Geología de Venezuela*. Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias de la Tierra. Ciudad Bolívar. p. 785.

RADKE, M. (1987). *Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons*. *Advances in Petroleum Geochemistry*. Vol.2. pp. 141-207.

- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., RUGGIERO, Y.A. (1985). Formación La Luna y Querecual de Venezuela. Rocas Madres de Petróleo. VI Congreso Geológico Venezolano. pp. 3608-3642.
- TALUKDAR, S., GALLANGO, O., CHIN - A - LIEN, Y.M. (1986). Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: an integrated basin study. *Organic Geochemistry*. V. 10. pp. 261-279.
- TALUKDAR, S., GALLANGO O., VALLEJOS, C., RUGGIERO, A. (1988). Observations on the primary migration of oil in the La Luna source rocks of the Maracaibo Basin, Venezuela. *Revue de l'institute français du pétrole*. 43 (3). pp. 357-370.
- TALUKDAR, S. & MARCANO, F. (1994). Petroleum system of the Maracaibo Basin, Venezuela. En: Magoon, L.B. and W.G. Dow (eds). *The Petroleum System – from Source to Tramp: AAPG Memoir 60*, pp. 463-479.
- TISSOT, B.P., WELTE, D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag. Nueva York. Segunda Edición. p. 669.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. Segunda Edición. Cambridge University Press. Cambridge. Vol. 2. p. 1155.
- QUINTERO, E. (1990). Estudio geoquímico de la Formación La Luna y el Miembro Machiques de la Formación Apón en núcleos de perforación del pozo 26D-2x, Campo La Villa, Cuenca del Lago de Maracaibo. T.E.G. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. s/n.