

## GEOQUÍMICA DE CRUDOS DE LA FAJA PETROLÍFERA DEL ORINOCO, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA

LILIANA LÓPEZ, SALVADOR LO MÓNACO

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra.  
Apdo. 3895. Caracas. e-mail: liliana.lopez@ciens.ucv.ve

Recibido: octubre de 2008

Recibido en forma final revisado: junio de 2009

### RESUMEN

Se presenta el estudio de biomarcadores S y los elementos traza V, Ni, Mo, Cr en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO), Venezuela. Los resultados son interpretados en relación a su origen, correlación y procesos secundarios en los yacimientos. Todos los crudos están biodegradados, con pérdida de n-alcenos y los isoprenoides pristano y fitano. Se pueden distinguir tres grupos en base al grado de biodegradación: Grupo A, nivel de biodegradación 4, presentan abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), sin evidencias de alteración de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), y ausencia de hopanos demetilados. Grupo B, nivel de biodegradación entre 6 y 7, con abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), presencia de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), y hopanos demetilados. Grupo C, nivel de biodegradación 7, presenta abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), alteración de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), y presencia de hopanos demetilados. Basado en el patrón de distribución de los isómeros del metil-dibenzotiofeno, se deduce que los crudos fueron generados por una roca fuente de litología carbonática, a excepción de los del área de Carabobo, que presentan evidencias de rocas fuente siliciclásticas. El índice metilfenantreno y el cálculo de la reflectancia de la vitrinita (Rc), sugiere una roca fuente madura. Las relaciones V/Ni y Mo/(Mo + Cr) y las concentraciones de S indican la presencia de tres familias de crudos (Grupos I, II, y III). Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que estos crudos hayan sido generados por una roca fuente que se sedimentó bajo condiciones redox (Eh) variables en el ambiente de sedimentación.

*Palabras clave:* Crudos, Biomarcadores, Elementos traza, Alteración, Yacimiento, Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela.

## GEOCHEMISTRY OF CRUDE OILS FROM THE ORINOCO OIL BELT, VENEZUELA

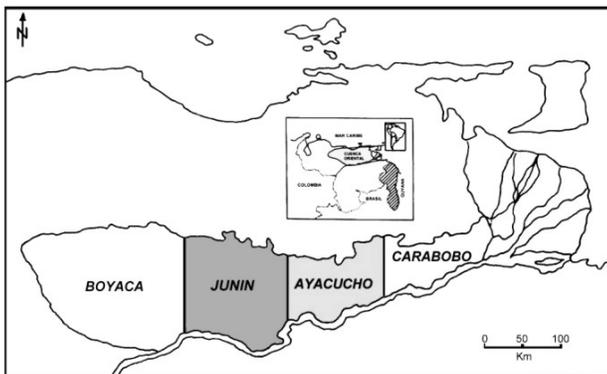
### ABSTRACT

This work presents the study of biomarkers, sulfur and trace elements V, Ni, Mo, Cr in crude oils from the Orinoco Oil Belt, Venezuela. The results are interpreted based on the identification of the origin of the oils, their correlation and secondary processes in the reservoir. All oils are biodegraded, with the absence of n-alkanes and isoprenoids phytane and pristane. Based on the scale of biodegradation, three oil groups can be distinguished: Group A: level of biodegradation 4 with abundance of tricyclic terpane ( $C_{23-3}$ ), without evidence of alteration of hopanes ( $C_{29}$  and  $C_{30}$ ), homohopanes ( $C_{31}$  to  $C_{35}$ ) and steranes ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ); and absence of demethylated hopanes. Group B: level of biodegradation 6 to 7, with abundance of the tricyclic terpane ( $C_{23-3}$ ), presence of hopanes ( $C_{29}$  and  $C_{30}$ ), homohopanes ( $C_{31}$  to  $C_{35}$ ), and steranes ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), presence of demethylated hopanes. Group C: level of biodegradation 7 characterized by the abundant tricyclic terpane ( $C_{23-3}$ ), alteration of hopanes ( $C_{29}$  and  $C_{30}$ ), homohopanes ( $C_{31}$  to  $C_{35}$ ), and steranes ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), and the presence of demethylated hopanes. Based on the distribution pattern of methyl the dibenzothiophene isomers, all oils were generated by a carbonatic source rock, with the exception of the oils from the Carabobo area, which present evidence of generation by a siliciclastic source rock. These crude oils have been generated by a mature source rock, based on the methylphenanthrene index and the calculated vitrinite reflectance (Rc). The V/Ni and Mo/(Mo + Cr) ratios and the S concentration indicate the presence of three oil families (Groups I, II, and III). Nevertheless, the possibility that these oils have been generated by the same source rock deposited under variable redox (Eh) conditions cannot be ruled out.

*Keywords:* Crude oils, Biomarkers, Trace elements, Alteration, Reservoir, Orinoco Oil Belt, Venezuela.

## INTRODUCCIÓN

Las concentraciones de elementos traza y azufre (S) en crudos y en rocas o en las fracciones orgánicas (bitumen y querógeno), de las rocas generadoras de petróleo (rocas fuente), han sido utilizados como elementos diagnósticos en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente (Hodgson, 1954; Simoza *et al.* 1985; Manning *et al.* 1991; Odermatt & Curiale, 1991; Alberdi *et al.* 1996), de migración primaria y secundaria (Al-Sharistani & Al Atiya, 1972; Greibrokk *et al.* 1994; Garban *et al.* 1996), como indicadores de madurez térmica (López *et al.* 1991) y de condiciones paleoambientales de sedimentación de rocas fuente (Lewan & Maynard, 1982; Lewan, 1984; Toyoda, 1993; Alberdi & Lafargue, 1993; Jones & Manning, 1994; Garban *et al.* 1996; Mongenot *et al.* 1996). Los elementos más utilizados en este tipo de estudio son V, Ni, Co, Cr, Mo y Zn, siendo limitado el uso del resto de los metales presentes en los crudos o en la materia orgánica de las rocas fuente (bitumen y querógeno) como indicadores de alguno de los parámetros geoquímicos anteriormente mencionados. El estudio de elementos traza es de gran importancia en crudos biodegradados, donde los indicadores de tipos de materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación y madurez han sido alterados como consecuencia de la biodegradación, limitando de esta manera las interpretaciones geoquímicas y los estudios de correlación. Este trabajo presenta el estudio de biomarcadores, y de las concentraciones de azufre y elementos traza (V, Ni, Mo, Cr) en crudos de las áreas de Junín (Zuata), Ayacucho (Hamaca) y Carabobo (Cerro Negro) de la Faja Petrolífera del Orinoco (figura 1). Los resultados son interpretados para determinar las condiciones paleoambientales de sedimentación de las rocas generadoras, los procesos secundarios en el yacimiento y para establecer correlaciones entre los crudos.



**Figura 1.** Ubicación de las áreas de estudio: Junín, Ayacucho y Carabobo (modificado de Fiorillo *et al.* 1983).

## MARCO GEOLÓGICO

La Cuenca Oriental de Venezuela está ubicada en la zona centro-este del país (figura 1), formando una depresión topográfica y estructural limitada al sur por el río Orinoco, al oeste por el Arco del Baúl, al norte por el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental, y al este por el estado Delta Amacuro. Cubre un área aproximadamente de 153.000 km<sup>2</sup>, es la más extensa y primera en importancia. Comprende las zonas petroleras de los estados Anzoátegui, Monagas, Guárico, Sucre, Delta Amacuro y al sur la Faja Petrolífera del Orinoco (González de Juana *et al.* 1980).

La FPO representa el borde meridional de la Cuenca Oriental de Venezuela, paralela al río Orinoco, sobre una superficie aproximadamente de 54.000 Km<sup>2</sup>. Las rocas que la constituyen presentan edades que abarcan desde el Precámbrico al Reciente y están afectadas por varios períodos de tectonismo que originaron eventos regionales y favorecieron grandes acumulaciones de petróleo en trampas estratigráficas (Audemard *et al.* 1985).

La columna sedimentaria del Terciario en la FPO está constituida por tres ciclos sedimentarios de transgresión-regresión, junto con la Formación Las Piedras (Plioceno). El ciclo 1 del Oligoceno incluye tres unidades litoestratigráficas correspondientes a las formaciones La Pascua, Roblecito (punto máximo de transgresión) y Chaguaramas. Los ciclos 2 y 3 pertenecen al Mioceno, los cuales han sido subdivididos en 5 unidades litoestratigráficas, correlacionadas regionalmente de manera informal, representando los mayores intervalos de alternancia de areniscas y lutitas. Para las secuencias del Paleoceno y Eoceno en la parte norte de la Cuenca Oriental, no hay evidencias de sedimentación hacia el sur de la FPO, o quizás se depositaron y fueron posteriormente erosionadas antes de la transgresión del Oligoceno (Audemard *et al.* 1985). El ciclo 2 tiene su máximo de transgresión en la parte inferior del Mioceno medio y lo constituye la Formación Oficina (inferior), compuesta por areniscas que conforman la zona basal de la Unidad I (de importancia por contener la mayor porción de las acumulaciones de hidrocarburos), seguido hacia arriba por un intervalo predominantemente lutítico (Unidad II); estas lutitas representan la máxima transgresión de este ciclo. En secuencia hacia la parte superior de la sección están las lutitas que gradan a areniscas regresivas, las cuales están cubiertas por areniscas que indican el comienzo del ciclo 3. Estos dos paquetes arenosos conforman la Unidad III (Audemard *et al.* 1985), seguido están las areniscas de la Unidad III que gradan a lutitas de la Unidad IV, las cuales corresponden al ciclo 3, cuyo pico máximo de transgresión se halla en la parte superior del Mioceno medio, conformado por las

formaciones Oficina (parte superior) y Freites. La Unidad IV está cubierta por areniscas regresivas de la Unidad V (Audemard *et al.* 1985).

Desde el punto de vista estructural, en la FPO el entrampamiento no está determinado por pequeñas estructuras locales (anticlinales y fallas), y se relaciona a acuñamientos regionales de las formaciones que en combinación con estructuras de mayor escala que favorecen la acumulación estratigráfica de los hidrocarburos. Las estructuras de mayor escala corresponden a las depresiones paleoestratigráficas previas a la sedimentación de la Unidad I que constituyen a las áreas de Boyacá (Machete) y Carabobo (Cerro Negro), y la zona de altos regionales como el Arco de Monasterio, Alto de Hamaca y Hato Viejo (Audemard *et al.* 1985).

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se analizaron un total de 49 crudos, distribuidos en las siguientes áreas: 20 de Junín, 20 Ayacucho y 9 de Carabobo (tabla 1). Las concentraciones de V y Ni en los crudos de Junín fueron determinadas por fluorescencia de rayos-X (Phillips, PW1410). Para los crudos de Ayacucho y Carabobo las concentraciones de estos elementos fueron determinadas por EAA-ICP (Jobin Yvon JY-24). Para corroborar la exactitud de los resultados se emplearon estándares de referencia internacional Conostan S-21, SPEX (MIO-12A, lote 3-33TH), MBH (Conostan estándar V 5000 ppm, Lot. 504613 y Conostan estándar Ni 5000 ppm, Lot. 504115). Las concentraciones de los elementos traza Mo y Cr en todos los crudos fueron realizados utilizando ésta última metodología. Las concentraciones de S fueron determinadas en un equipo LECO (SC-432), para su determinación se preparó una curva de calibración utilizando patrones de concentraciones de 1.01 % y 3.08 % ( $\pm 0.04$  %, patrón LECO), 1.04 % y 2.02 % (patrón NIST) y 20.05 % ( $\pm 0.18$ , patrón INC Alpha Resource).

**Tabla 1.** Crudos analizados.

Gravedad API e intervalo productor (m).

---- No se conoce el valor de API o intervalo productor.

Pozo	Intervalo profundidad	API
NZZ-116X	341-381	8,0
NZZ-51X	387-445	8,1
NZZ-45X	369-376	11,1
IZZ-113X	491-503	16,2
IZZ-70X	402-439	9,1
IZZ-91X	343-357	12,4
IZZ-101X	380-350	7,2
IZZ-54X	405-414	8,8

**Tabla 1.** Continuación.

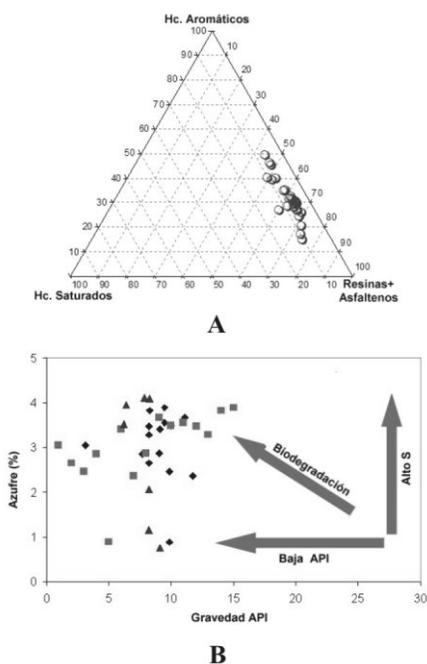
Pozo	Intervalo profundidad	API
IZZ-42X	291-302	8,1
IZZ-94X	306-359	7,4
SDZ-111X	433-462	7,2
IZZ-137X	324-358	8,4
IZZ-150X	295-320	7,7
IZZ-107X	305-326	7,0
NZZ-13X	1150-1152	14,0
XZZ-37X	773-774	11,6
SDZ-59X	643-826	9,5
SDZ-6X	570-601	8,3
SDZ-26X	719-756	9,4
CDZ-84X	743-802	9,0
CN-121	819-845	7,9
CN-161	765-776	9,1
CN-38	670-671	7,5
CN-50	670-747	8,3
CN-96	-----	6,4
CNX-11	960-976	7,9
CNX-12	765-772	8,2
CNX-15	1060-1088	8,2
CNX-34	1074-1095	----
HAM2X	910-914	----
HAM2X	1069-1075	----
HAM2X	1069-1075	----
HAM2X	1080-1096	----
HAM2X	914-1091	----
HAM3X	953-956	8,2
HAM3X 3	953-954	8,2
HAM-3X	963-969	9,9
MFA-31	941-1222	7,7
MFA-38	1056-1065	9,9
MFB-50	1012-1015	9,1
MFB-37	968-990	11,7
MFB-48	891-896	9,0
MFD-5	1253-1260	11,1
MFF-3	1166-1170	10,0
MFH-3	763-768	9,5
MFI-3	611-618	8,2
MFK-15	812-817	8,2
MFL-1	487-494	8,3
MFL-6	484-487	9,5

La composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) se determinó mediante la precipitación de los asfaltenos, utilizando n-heptano en una relación 1/40 (crudo/solvente). El sobre-

nadante correspondiente a los maltenos fue separado por cromatografía de adsorción en columna; para ello se utilizó alúmina neutra como fase estacionaria, los hidrocarburos saturados fueron eluidos utilizando n-hexano, los hidrocarburos aromáticos con tolueno y las resinas con una mezcla tolueno/metanol (70/30 v/v). Todas las fracciones separadas fueron cuantificadas. Las fracciones de hidrocarburos saturados fueron analizadas por cromatografía de gases (49 muestras). Con el objeto de estudiar los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos de nueve crudos fueron analizados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM) utilizando un equipo Agilent Technologies 6890N.

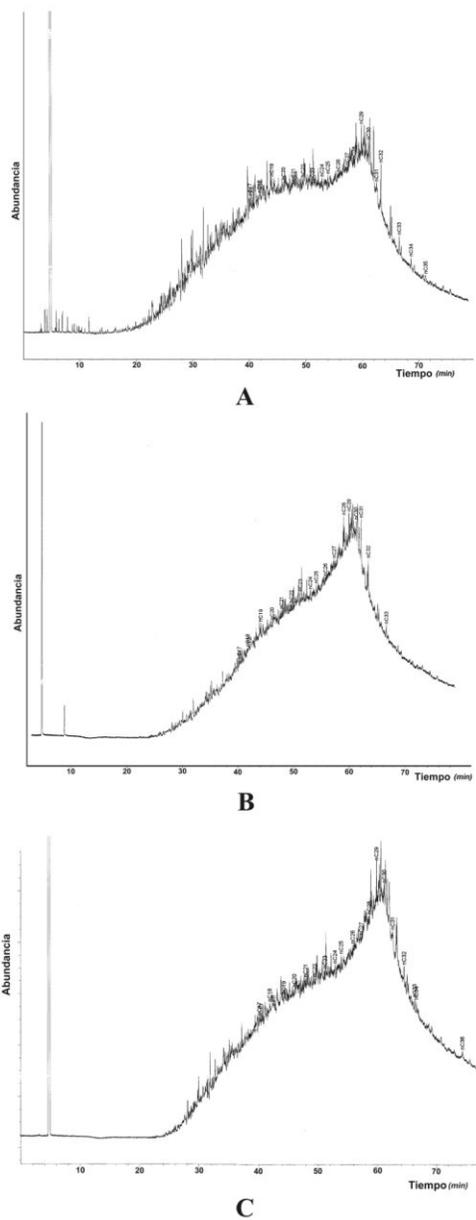
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la gravedad API (tabla 1) los crudos se clasifican como pesados (API 10 a 16) y extrapesados (API < 10). La composición indica un predominio de las fracciones pesadas (resinas + asfaltenos > 50%), respecto a las livianas (hidrocarburos saturados < 10% y aromáticos entre 20 a 48%), y las concentraciones de azufre están en un intervalo entre 1,2% y 5%, lo que corresponde a crudos del tipo aromáticos asfálticos (figura 2A). La presencia de este tipo de crudos es consecuencia de procesos de alteración en el yacimiento por biodegradación (figura 2B).



**Figura 2.** Composición SARA de los crudos analizados (A) y relación entre las concentraciones de azufre y gravedad API, como consecuencia de la biodegradación (B).

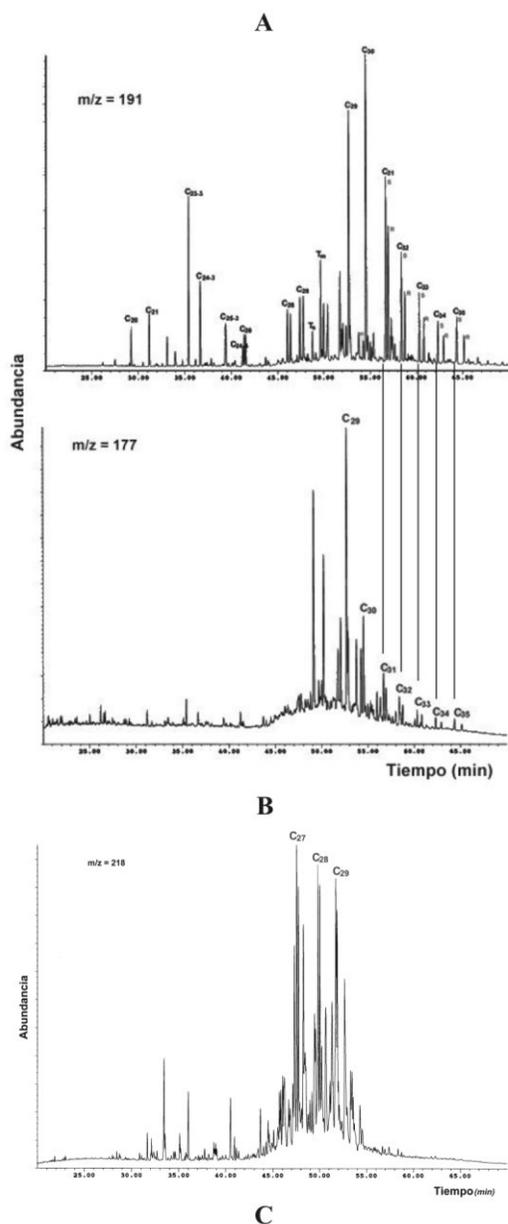
El análisis de la fracción de hidrocarburos saturados por CG-EM, indica la ausencia total de n-alcenos y de los isoprenoides pristano y fitano, para todos los crudos analizados (figura 3), reconociendo en las muestras el proceso selectivo de alteración de los n-alcenos y de los isoprenoides fitano y pristano, asociado al proceso de biodegradación. Por otra parte, el estudio de los fragmentogramas de los hopanos ( $m/z = 191$ ), esteranos ( $m/z = 217, 218$ ) y de los hopanos demetilados o 25-norhopanos ( $m/z = 177$ ), permite dividir a los crudos analizados en tres grupos, de acuerdo al grado de alteración como consecuencia de la biodegradación:



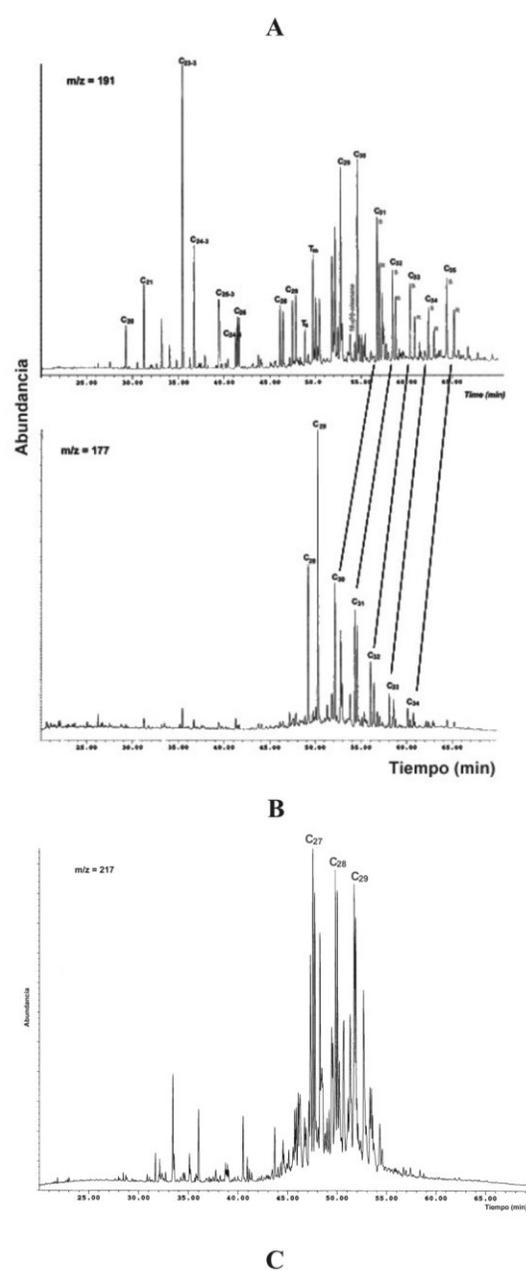
**Figura 3.** Cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados para crudos de los grupos A, B y C.

**Grupo A.** Ausencia de n-alcanos e isoprenoides, abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), sin evidencias de alteración de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), ausencia de hopanos demetilados (figura 4). Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación 4 (Peters *et al.* 2005). Este grupo incluye un crudo del área de Junín.

**Grupo B.** Ausencia de n-alcanos e isoprenoides, abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), con presencia de hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), presencia de hopanos demetilados (figura 5). Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación de 6 a 7 (Peters *et al.* 2005). Este grupo incluye un crudo de Junín, uno de Carabobo y cinco de Ayacucho.

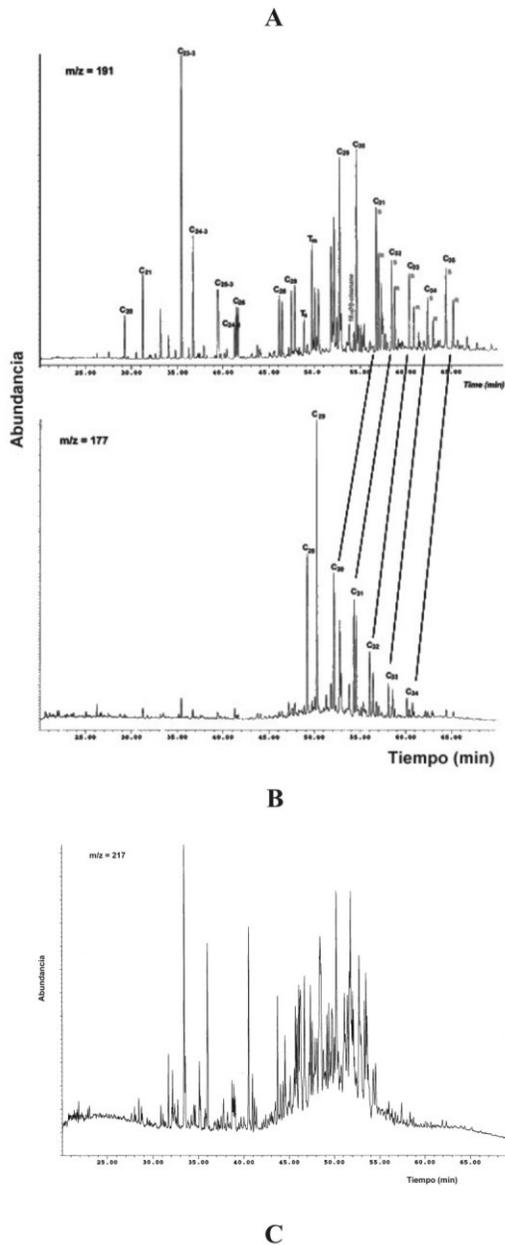


**Figura 4.** Fragmentogramas de la fracción de saturados de los iones  $m/z$  191, 177 y 218, utilizados para identificar los tres tipos de crudos. Grupo A: presencia de hopanos (A), ausencia de hopanos demetilados (B), esteranos (C).



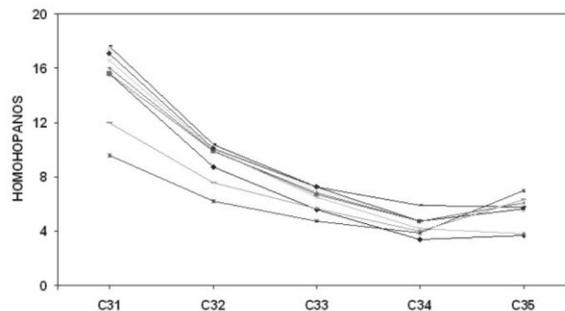
**Figura 5.** Fragmentogramas de la fracción de saturados de los iones  $m/z$  191, 177 y 218, utilizados para identificar los tres tipos de crudos. Grupo B: presencia de hopanos (A), presencia de hopanos demetilados (B), y esteranos (C).

**Grupo C.** Ausencia de n-alcenos e isoprenoides, abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), con alteración de los hopanos ( $C_{29}$  y  $C_{30}$ ), homohopanos ( $C_{31}$  a  $C_{35}$ ) y esteranos ( $C_{27}$ - $C_{29}$ ), presencia de hopanos demetilados (figura 6). Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación 7 (Peters *et al.* 2005). Este grupo incluye dos crudos de Junín.



**Figura 6.** Fragmentogramas de la fracción de saturados de los iones  $m/z$  191, 177 y 218, utilizados para identificar los tres tipos de crudos. Grupo C: Alteración de hopanos (A), presencia de hopanos demetilados (B), y alteración de los esteranos (C).

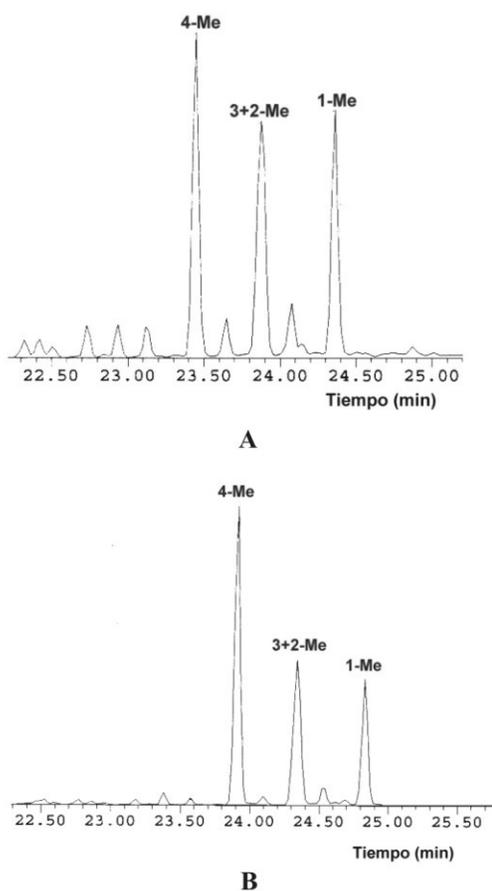
Basado en el menor grado de biodegradación que presentan algunos de los crudos, se utilizaron los resultados del estudio de los biomarcadores correspondientes a esteranos y hopanos para inferir tipo de materia orgánica, las condiciones de sedimentación y la maduración de la o las rocas generadoras. De esta manera, la mayor abundancia del terpano tricíclico ( $C_{23-3}$ ), y del esteroano  $C_{27}$  respecto al  $C_{29}$ , indica el aporte de materia orgánica de origen marino. Por otra parte, la presencia de  $18\alpha(H)$ -oleanano es evidencia del aporte de materia orgánica de origen terrestre (Peters *et al.* 2005). La representación gráfica de la distribución de los homohopanos para los crudos que no presentaron presencia de hopanos demetilados (ausencia de alteración en los homohopanos), indica que la sedimentación ocurrió bajo condiciones anoxica-euxínicas, basado en la mayor abundancia del homohopanos  $C_{35}$  respecto al  $C_{34}$  (figura 7) (Peters *et al.* 2005). También fueron utilizados los crudos para inferir la litología de la roca fuente, basado en las relaciones graficas propuestas por Peters *et al.* (2005) de los hopanos ( $C_{24-3}/C_{23-3}$  vs.  $C_{22-3}/C_{21-3}$ ,  $C_{31}R/C_{30}$  hopano vs.  $C_{26-3}$  vs.  $C_{25-3}$ ,  $C_{35}S/C_{34}S$  vs.  $C_{29}/C_{30}$  hopanos), los cuales indican que los crudos de Junín y Ayacucho, fueron generados por una roca fuente del tipo carbonática.



**Figura 7.** Patrón de distribución de los homohopanos en los crudos del Grupo A.

Del estudio de los marcadores aromáticos en los tres grupos de crudos, se obtiene el análisis del patrón de distribución de los isómeros del dibenzotifeno (DBT). De acuerdo a Hughes (1984), un patrón de distribución donde el 4metil-BDT > 3,2metil-DBT < 1 metil-DBT es típico en crudos y bitúmenes de rocas fuente carbonáticas y un patrón donde 4metil-BDT < 3,2metil-DBT < 1 metil-DBT, es típico de crudos y bitúmenes de rocas fuente siliciclásticas o de crudos y bitúmenes generados por rocas maduras a sobremaduras. Los resultados obtenidos mostraron ambos patrones de distribución: los crudos de Junín y Ayacucho presentan un patrón donde 4metil-BDT > 3,2metil-DBT < 1metil-DBT (figura 8A) y los crudos de Carabobo, independiente del grupo donde se les clasifique de acuerdo a su alteración por biodegradación, presentaron el patrón donde 4metil-BDT > 3,2metil-DBT < 1metil-DBT (figura 8B). Estos resulta-

dos permiten inferir que los crudos de Junín y Ayacucho fueron generados por una roca fuente carbonática y los de Carabobo por una roca con facies siliciclásticas. Este resultado corrobora lo propuesto para los crudos del Grupo A, de una roca fuente del tipo carbonática, sugiere una roca fuente carbonática para los del Grupo B y rocas de facies siliciclasticas para los crudos de Carabobo, lo cual podría indicar el posible aporte de rocas del tipo lutitas marinas al origen de estos crudos. Para los crudos del área de Carabobo se descarta un efecto de la madurez en la distribución de los isómeros del DBT, basado en lo que se discute a continuación donde se obtiene madurez similar de los crudos analizados.



**Figura 8.** Patrón de distribución de los isómeros del dibenzotiofeno. Crudos de los Grupos A y B (A). Crudos del área de Carabobo (B).

Para obtener información sobre la madurez de los crudos se determinaron las relaciones MPI-1, MPI-2, MPI-3 y PP1 (tabla 2); Radke *et al.* 1982; Radke & Welte, 1983; Radke, 1987; Cassani *et al.* 1987), que permitieron determinar la reflectancia de la vitrinita calculada (Rc, tabla 2), los resultados obtenidos indican que todos los crudos analizados fueron generados por una roca fuente que alcanzó la etapa de generación de hidrocarburos (catagénesis).

**Tabla 2.** Parámetros de madurez basados en los marcadores aromáticos.

Campo	Pozo	MPI-1	MPI-2	PPI	Rc
Junín	SDZ-26X	1,00	1,08	0,38	1,00
Junín	IZZ-91X	0,60	0,65	0,42	0,76
Junín	IZZ-94X	1,03	1,12	0,40	1,02
Junín	NZZ-29X	0,51	0,55	0,85	0,70
Ayacucho	MFF-003	1,05	1,14	0,36	1,03
Ayacucho	MFH-3	1,07	1,18	0,25	1,04
Ayacucho	MFD-5	1,32	1,42	0,33	1,19
Ayacucho	MFL-6	1,02	1,11	0,36	1,01
Carabobo	CN-96	0,78	0,84	0,55	0,87

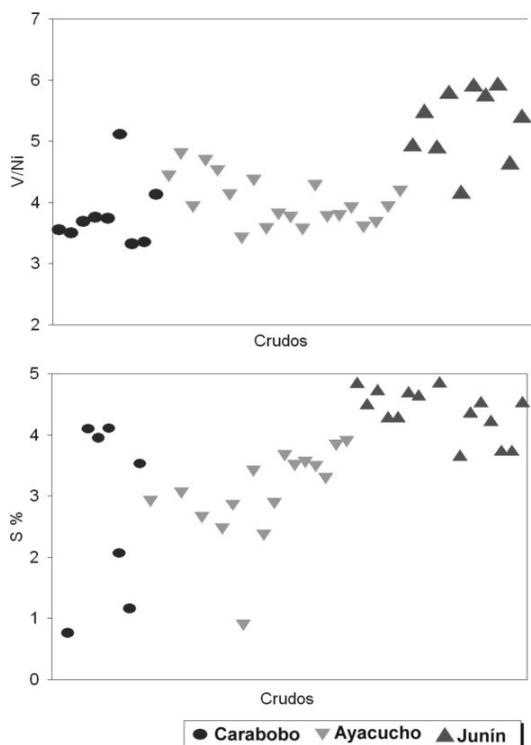
$$MPI-1 = 1,5(2Me+3Me)/(P+1Me+9Me) MPI-1 = 1,89(2Me+3Me)/(P+1,26(1Me+9Me))$$

$$PP-I = 1Me/(2Me+3Me)$$

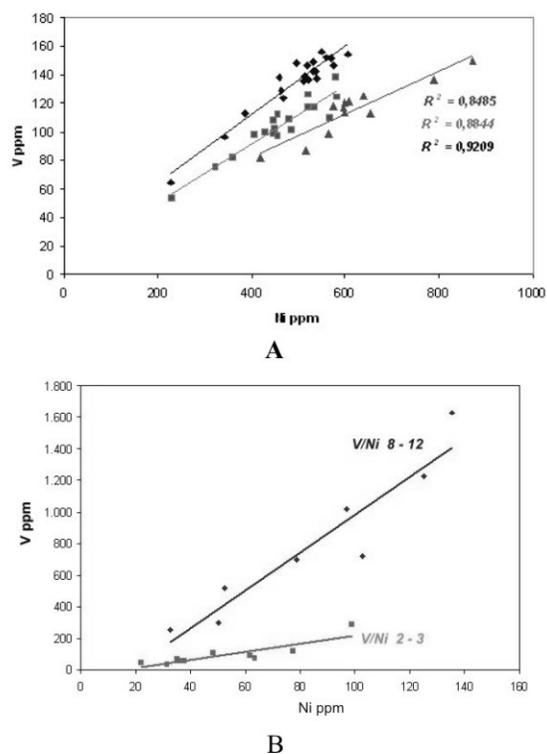
$$PP-I = (1Me+9Me)/(2Me+3Me) \text{ (Cassani et al. 1998)}$$

$$Rc = 0,6MPI-1 + 0,4 \text{ (Radke M. & D.H. Welte, 1983)}$$

Debido a la alteración de los crudos por biodegradación, se limita el uso de los biomarcadores en estudios de correlación crudo-crudo, para así determinar si los crudos analizados tienen un origen común, es decir, fueron generados por la misma roca fuente. Debido a lo anterior se utilizaron las relaciones V/Ni, como indicadora de correlación, junto con la relación Mo/(Mo+ Cr) que, de acuerdo con Odremart & Curiale (1991), puede ser utilizada como indicadora de la litología de la roca generadora, cuando se analiza en querógeno o en bitumen. El uso de esta relación en crudos se fundamenta en que los asfaltenos corresponden a la fracción del crudo más similar al querógeno en la roca fuente, y si estos elementos están asociados al querógeno, probablemente puedan también ser asociados a los asfaltenos generados por estos. De acuerdo a las relaciones V/Ni, en la figura 9 se presenta la variación en esta relación, basada en la división de los crudos por su área de ubicación, la cual indica crudos con V/Ni < 4 (promedio 3,7), V/Ni entre 4 y 5 (promedio de 4,4), y V/Ni > 5 (promedio de 5,2). Dichos crudos también se diferenciaron sobre la base de su relación Mo/(Mo+ Cr), y pueden relacionarse con las concentraciones de azufre (figura 9), aunque el azufre no está indicando únicamente origen de los crudos, ya que sus concentraciones iniciales deben haber sido afectadas por el proceso de biodegradación. Esta división en grupos, denominados I, II y III, es independiente del grado de biodegradación de los crudos y de los grupos determinados con base a su nivel de alteración (Grupos A, B y C). Los grupos de crudos (tabla 3) que indican tres familias de crudos (I, II y III), pueden visualizarse más claramente con base en las concentraciones de V, Ni y S (figura 10A). El grupo I corresponde a crudos de Junín (1), Carabobo (7) y Ayacucho (12). En el II, se incluyen crudos de Ayacucho (6) y Junín (11) y en el III, crudos de Junín (12).



**Figura 9.** Relación V/Ni y azufre en los crudos analizados de acuerdo a su ubicación por área.



**Figura 10.** V vs. Ni en los crudos analizados de acuerdo a los grupos I, II y III, que indican tres familias de crudos (A) y V vs. Ni en muestras de roca de la Formación Querecual, localidad tipo, río Querecual, estado Anzoátegui (B; Lugo, 2002).

**Tabla 3.** Grupos de crudo, de acuerdo a las concentraciones de azufre S (% m/m) y los elementos traza (ppm).

	Grupo I	Grupo II	Grupo III
V/Ni	3,7 ± 0,1	4,4 ± 0,2	5,2 ± 0,3
S	2,9 ± 0,7	3,7 ± 0,6	4,6 ± 0,4
Mo/(Mo+Cr)	0,79 ± 0,07	0,6 ± 0,2	0,21 ± 0,08
Áreas	Carabobo Ayacucho	Ayacucho Junín	Junín

¿Cuál podría ser el origen de estas distintas familias de crudos? La presencia de más de una roca fuente o cambios en las condiciones de sedimentación dentro de una misma roca fuente, como por ejemplo, cambios en las facies orgánicas o litológicas, o cambios en las condiciones redox del ambiente se sedimentaron. Si se considera que la Formación Querecual es la principal roca fuente de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela, y se sugiere que pudo haber generado los crudos de la Faja del Orinoco, ¿entonces por qué estas variaciones en V/Ni que llevan a pensar en tres familias de crudo? Las variaciones en las condiciones redox (Eh) y el pH del ambiente de sedimentación pueden variar la proporcionalidad de V y Ni, que pueden formar complejos organometálicos con la materia orgánica (Lewan & Maynard, 1982; Lewan, 1984), dentro de una misma roca fuente. Así, los crudos generados podrían tener diferentes relaciones V/Ni, aunque hayan sido generados por la misma roca, siendo por lo tanto esta relación indicadora de cambios de condiciones en el ambiente de sedimentación. Como ejemplo de esto, la figura 10B presenta el gráfico de V vs. Ni en la localidad tipo de la Formación Querecual (río Querecual, estado Anzoátegui). En este gráfico se pueden observar dos pendientes, una resultado de V/Ni entre 8 y 12, en muestras ubicadas hacia la base de la sección, carac-

terizada por condiciones anóxicas-euxínicas del ambiente de sedimentación (Lugo, 2002; Truskowski, 2006), y otra entre 2 y 3, hacia el tope de ésta, con condiciones menos reductoras (Lugo, 2006; Truskowski, 2006). Aunque este gráfico no presenta suficientes evidencias como para proponer que la Formación Querecual es la roca generadora de los crudos estudiados, sí indica que las variaciones en las condiciones redox del ambiente de sedimentación y los cambios de facies litológicas en una roca fuente pueden generar crudos con diferentes relaciones V/Ni independientemente de su origen común de una sola roca fuente.

## CONCLUSIONES

Los crudos analizados se clasifican como aromáticos-asfálticos. Basado en el grado de biodegradación es posible distinguir tres grupos de crudo. Grupo A con nivel de biodegradación 4, Grupos B con un nivel de biodegradación entre 6 y 7, y Grupo C con nivel de biodegradación 7.

La materia orgánica que generó estos crudos es del tipo mixto (marino-terrestre) y fueron generados por una roca fuente carbonática, con posible contribución de rocas siliciclásticas que alcanzaron una etapa de generación madura.

Las relaciones V/Ni y Mo/(Mo + Cr) muestran la presencia de tres grupos de crudos. Grupo I V/Ni 3,7; Mo/(Mo + Cr) 0.79 y S 3.1. Grupo II V/Ni 4.4; Mo/(Mo + Cr) 0.59 y S 3.7. Grupos III V/Ni 5.2; Mo/(Mo + Cr) 0.21 y S 2,1- 4,6. Estos crudos pudieron haber sido generados por una roca fuente que se sedimentó bajo condiciones redox (Eh) variables.

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por financiar el Proyecto PI-03304797/2000. Al Dr. M. Escobar y a los árbitros que contribuyeron con la corrección de este artículo.

## REFERENCIAS

AL-SHARISTANI, H. & AL-ATHYIA, M.J. (1972). Vertical migration of oil in Iraqi oils fields: Evidences based on vanadium and nickel concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36; pp. 929-938.

ALBERDI, M. & LAFARGUE, E. (1993). Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group (Upper Cretaceous), Interior Mountain Belt, Eastern Venezuela. *Org. Geochem.* 20; pp. 425-436.

ALBERDI, M., LÓPEZ, C., GALARRAGA, F. (1996). Genetic

classification of crude oils families in the Eastern Venezuelan Basin. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* 21; pp. 7-21.

- AUDEMARD, F., AZPIRITXAGA, I., BAUMANN, P., ISEA, A., LA-TREILLE, M. (1985). Marco Geológico del Terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco, Venezuela. VI Congreso Geológico Venezolano Caracas: Sociedad Venezolana de Geólogos. pp.70-107.
- CASSANI, F., GALLANGO, O., TALUKDAR, S., VALLEJOS, C., EHREMAN, U. (1988). Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Advances in Organic Geochemistry.* 1987. *Org. Geochem.* Edited by L. Mattavelli and L. Novelli. 13(1-3); pp. 73-80.
- GARBAN, G., LÓPEZ, L., LO MÓNACO, S., LIRA, A. (1996). Geochemical study of the organic matter from Querecual Formation, Anzoátegui State, Venezuela. *Am. Assoc. Petroleum. Geol.* 80; p 122.
- GREIBROK, K., LUNDANES, T.E., NORLI, H.R., OLSEN, S.D. (1994). Experimental simulation of oil migration-distribution effects on organic compounds groups and metal/metal ratio. *Chem. Geol.* 116; pp. 281-299.
- GONZÁLEZ DE JUANA, C., ITURRALDE, J., PICARD, X. (1980). *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas.* Ediciones Foninves Tomo II; p. 1031.
- FIORILLO, G.M., MONTIEL, E., ITURRALDE, J., GONZÁLEZ, S.L., FUNES, D., BOESI, T., BASS, Y. (1983). Evaluación exploratoria de la Faja Petrolífera del Orinoco. *Petróleos de Venezuela, S.A. I-VI.* s/n.
- HODGSON, G. (1954). Vanadium, nickel and iron trace metals in crude oils of Western Canada. *Bull. Am. Assoc. Petroleum. Geol.* 38; pp. 2537-2554.
- HUGHES, B.H. (1984). The use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks.* Edited by J.G. Palacas; A.A.P.G Studies in Geology 18; pp. 181-196.
- JONES, B. & MANNING, A.C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstone. *Chem. Geol.* 111; pp. 11-129.
- LEWAN, M.D. & MAYNARD, J.B. (1982). Factors controlling

- the proportionality of vanadium and nickel in the bitumen sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46; pp. 2547-2559.
- LEWAN, M.D. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48; pp. 2231-2238.
- LÓPEZ, L., LO MÓNACO, S., ESPINOZA, A., BLANCO, A. (1991). Distribución de Vanadio, Níquel y Azufre en crudos y asfaltenos de los campos Mara y Mara Oeste, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia* 16; pp. 333-342.
- LUGO, P. (2002). Distribución de elementos mayoritarios y traza en rocas del Grupo Guayuta (Formaciones Querecual y San Antonio): Implicaciones paleoambientales. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Geoquímica. Maestría en Geoquímica. s/n.
- MANNING, L.K., FROST, C.D., BRANTHEVER, J.E. (1991). A neodymium isotopic study of crude oils and source rock: Potential applications for petroleum exploration. In: J. F Branthaver and R. H Filby. *Trace Metals in Petroleum Geochemistry.* Chem. Geol. 91; pp. 125-138.
- MONGENOT, T., TRIBOVILLARD, N.P., DESPRAIRIES, S., LALLIER-VERGES, E., LAGGOUN-DEFARGE, F. (1996). Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rock: The Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedim. Geol.* 103; pp. 23-37.
- ODERMATT, J.R. & CURIALE, J.A. (1991). Organically bound metals and biomarker in the Monterey Formation of Santa María Basin, California. In: J. F Branthaver and R. H Filby. *Trace Metals in Petroleum Geochemistry.* Chem. Geol. 91; pp. 99-113.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. (2005). *The Biomarker Guide. V. 2 Biomarkers and isotopes in Petroleum Exploration and Earth History.* Cambridge. University Press 1155 p.
- RADKE, M., WELTE, D.H., WILLSCH, H. (1982). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46; pp. 1-10.
- RADKE, M. & WELTE, D.H. (1983). The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: *Advances in Organic Geochemistry.* Chichester, 1981. Org. Geochem. Edited by M. Bjorø J. et al. Wiley Chichester, pp. 504-512.
- RADKE, M. (1987). Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advances in Petroleum Geochemistry.* 2; pp. 141-207.
- SIMOZA, R.L., CARRIÓN DE LA ROSA, N., TORRES, J., LÓPEZ, C. (1985). Distribución de V, Ni, Zn, Mo, Ca, K, Fe, Cu en los crudos de la región sur de la Cuenca Oriental de Venezuela: Caracas, Memorias VI Congreso Geológico Venezolano III; pp. 2087-2110.
- TOYODA, K. (1993). Geochemical history of ancient lake Biwa in Japan. *Chem. Geol.* 9; pp. 172-180.
- TRUSKOWSKI, I. (2006). Calibración bioestratigráfica y correlación con datos geoquímicos de la Formación Querecual en su localidad tipo. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Postgrado en Geoquímica. Especialización en Geoquímica de Hidrocarburos. s/n.