

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



**ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN INTERVALOS
LUTÍTICOS DEL NÚCLEO QG-29S DE EDAD TERCIARIA, DE
LA CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA**

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Universidad
Central de Venezuela por el Br.
Leonardo Sánchez Carrasco,
como requisito para aprobar la
asignatura Proyecto Geoquímico
II y optar al título de Licenciado
en Geoquímica**

CARACAS, MARZO 2009



ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN INTERVALOS LUTÍTICOS DEL NÚCLEO QG-29S DE EDAD TERCIARIA, DE LA CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA” presentado por el Br. Leonardo Sánchez Carrasco, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Grony Garbán
Jurado

Prof. Federico Galarraga
Jurado

Prof. Liliana López
Tutora



AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quisiera agradecer a la gloriosa Universidad Central de Venezuela, donde todo se es posible, lo inimaginable se vuelve realidad y lo más mínimo, inmenso. Donde las ideas flotan por el aire esperando a ser devoradas por estudiantes hambrientos de éxito y con ganas de ganarle a la vida. Te doy gracias por haberme permitido forjarme bajo tu manto tutelar y por eso mi mejor manera de agradecerlo es sinendo ucevista una vez, ucevista para toda la vida UU.UCV... adelante.

Agradezco a mi querida madre (Elsie) y padre (Carlos), por todo el amor que me han brindado, durante toda mi vida, expresado de distintas maneras, enseñanzas, apoyo y cariño. Pueden estar seguros que han criado un hombre de bien, les estoy infinitamente agradecido, muchos besos y abrazos.

A mis hermanos, tíos, primos, en especial a mis abuelos, para aquellos que se encuentran ausentes físicamente (Santi y Rosita) y los que nos acompañan (Bachita y Oswaldo), aquí hay una semilla de sus frutos dando otro pequeño paso en la vida. A todos se les quiere.

A la profesora Liliana, por todos los conocimientos impartidos durante la carrera, por abrirme los ojos y mostrarme que estaba en la universidad, por la ayuda, consejos, enseñanzas y apoyo para hacer posible que este trabajo de grado se llevase a cabo, por siempre estaré agradecido.

Al jurado evaluador, profesores Grony Garbán y Federico Galarraga, por su gran aporte al trabajo de grado, por medio de sus sugerencias y ayuda para la mejora este.

Igualmente a todos los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, cuyos conocimientos impartieron de manera humilde y perspicaz, en especial gratos recuerdos de los profesores Anna, Manuel, Williams, Carlitos, Liliana, Katya. Al personal técnico del ICT Luis, Fernanda, Sr. Arturo por la colaboración en el proyecto.

Al CDCH-UCV proyecto PG-03-00-6518-2006, Proyecto LOCTI-TOTAL y LOCTI-REPSOL por el financiamiento del proyecto, a PDVSA por la donación de las muestras estudios y al Laboratorio de Geoquímica Orgánica 202 del Instituto de Ciencias de la Tierra.

A mi querida novia Cari, con la cual compartí muchas experiencias a lo largo de mi estadía en la universidad y fuera de ella. Gracias de corazón por estar siempre a mi lado, para estudiar, llorar, reír, disfrutar, compartir... te quiero.

Por último a todos mis compañeros que de alguna manera interactuaron conmigo (estudiando, tomando cerveza, hablando pistoladas, etc) e hicieron de la universidad hasta los momentos la mejor etapa de mi vida. En especial a mis grandes amigos y hermanos de CEBECUGEO, los cuales me enseñaron que no hacen falta vínculos sanguíneos para ser una familia. BJ, Carlos jeje, Edw, Ronald, Virgi, Angita, Joss, Romi, Carlitos, Cari, Enmanuel, Luiyin, Jesús y Kim; muchas gracias por su gran amistad y estoy seguro que perdurará con el tiempo.



RESUMEN

El presente estudio correspondió al análisis de biomarcadores en muestras pertenecientes a la Cuenca Oriental de Venezuela, específicamente el pozo QG-29S, entre las profundidades 3761,9 a 3794,5 metros (12343 a 12449 pies), ya que éstas poseían la concentración de carbono orgánico total (COT) necesario para ser consideradas como posibles rocas fuente ($>2\%$). Por lo tanto se realizó este estudio para determinar otros factores necesarios para que una roca pueda generar hidrocarburos, como lo son el tipo de materia orgánica y la etapa de madurez que ha alcanzado dicha roca. De esta manera se realizó la extracción del bitumen; posteriormente se separaron las distintas fracciones por el método de separación SARA y por último se llevó a cabo el análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos por medio del análisis de CG-EM. Las muestras estudiadas pueden ser divididas en dos grupos, en función de su litología; teniendo así 4 lutitas (7,21,22,23,27) y 2 areniscas intercalas con lutitas (13 y 17). Los resultados obtenidos indican que el tipo de materia orgánica presente en todas las muestras es del tipo transicional con mayor aporte marino, por lo que se tiene un querógeno tipo II en éstas. Mientras que la materia orgánica presente en las areniscas intercalas con lutitas es el producto tanto del bitumen presente en las fracciones lutíticas como, de la materia orgánica soluble (MOS) acumulada en las fracciones arenosas, producto de la migración del bitumen. En cuanto a las condiciones paleoambientales de sedimentación en la mayoría de las muestras analizadas se infiere que fueron entre subóxicas a disóxicas, excepto por una muestra donde las condiciones fueron más reductoras (21). Por último el grado de madurez en que se encuentran las muestras corresponde a etapas temprana de catagénesis, donde hay generación de hidrocarburos pero en muy baja proporción (R_o 0,7-0,8%). En función de lo mencionado se concluye que los intervalos lutíticos estudiados poseen tanto la cantidad necesaria de carbono orgánico, como el tipo de materia orgánica y la madurez necesaria para ser considerados como rocas fuente del petróleo que se encuentra activas. Mientras que las areniscas tienen la capacidad de acumular los hidrocarburos generados por los intervalos lutíticos.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1. Marco teórico	3
2.1.1. <i>Roca fuente</i>	3
2.1.1.1. <i>Cantidad de materia orgánica</i>	3
2.1.1.2. <i>Tipo de materia orgánica</i>	4
2.1.1.3. <i>Grado de madurez</i>	6
2.1.2. Caracterización del bitumen	8
2.1.2.1. <i>Biomarcadores</i>	8
❖ <i>Biomarcadores indicadores de fuente de materia orgánica</i>	10
❖ <i>Biomarcadores indicadores de condiciones paleoambientales de sedimentación</i>	11
❖ <i>Biomarcadores indicadores de madurez térmica</i>	13
2.2. Marco geológico regional	21
2.3. Marco geológico local	26
2.4. Antecedentes	28
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
3.1. Etapa de muestreo	35
3.2. Criterio de selección de las muestras	36
3.3. Tratamiento físico de las muestras	36
3.4. Tratamiento químico de las muestras	36
3.4.1. <i>Extracción del bitumen</i>	36
3.4.2. Método de separación SARA	37
3.4.2.1. <i>Separación de los maltenos y asfaltenos por precipitación de asfaltenos</i>	37
3.4.2.2. <i>Separación de los maltenos</i>	37
3.5. Análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM)	38
3.6. Diagrama de la metodología experimental	39
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
5. CONCLUSIONES	61
6. RECOMENDACIONES	63
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
8. ANEXOS	
8.1 Anexo 1. <i>Concentraciones de COT para las muestras y su respectiva profundidad</i>	68
8.2 Anexo 2. <i>Fragmentogramas obtenidos para cada una de las muestras estudiadas de hidrocarburos saturados y aromáticos</i>	68



ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Diagrama de van Krevelen</i>	6
<i>Figura 2. Comparación entre los tipos de querógeno y cantidad de gas y crudo generado</i>	7
<i>Figura 3. Índice de oleanano vs. edad de la roca fuente</i>	11
<i>Figura 4. Estructura del fitano, pristano y su precursor biológico el fitol</i>	12
<i>Figura 5. Estructura de los homohopanos C₃₁-C₃₅</i>	13
<i>Figura 6. Equilibrio entre los isómeros R (biológico) y S (térmico) de los homohopanos</i>	14
<i>Figura 7. Estructura de los isómeros Ts y Tm</i>	15
<i>Figura 8. Equilibrio entre los isómeros R (biológico) y S (térmico) para el C₂₉5α, 14α, 17α(H)esterano</i>	15
<i>Figura 9. Pérdida de la cadena alifática presente en los esteroides monoaromáticos</i>	16
<i>Figura 10. Pérdida de la cadena alifática presente en los esteroides triaromáticos</i>	17
<i>Figura 11. Relación entre el índice de metilfenantreno (MPI) y reflectancia de la vitrinita</i>	18
<i>Figura 12. Rango promedio de madurez para diversos biomarcadores vs. reflectancia de vitrinita</i>	19
<i>Figura 13. Tabla de correlaciones estratigráficas de la Cuenca Oriental de Venezuela</i>	26
<i>Figura 14. Secuencia estratigráfica para la Cuenca Oriental, comprendida entre el Mioceno, Plioceno y Cuaternario</i>	27
<i>Figura 15. Unidades pertenecientes a la secuencia de antefosa de edad Eoceno Tardío-Mioceno Medio, presentes en el núcleo QG-29S</i>	27
<i>Figura 16. Ubicación geográfica del pozo QG-29S en el campo Quíamare</i>	35
<i>Figura 17. Concentración de carbono orgánico total y bitumen, en función de su profundidad, para las muestras del núcleo QG-29S en el intervalo estratigráfico estudiado</i>	42
<i>Figura 18. Proporción de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas+ asfaltenos (Composición SARA).</i>	44
<i>Figura 19. Distribución unimodal de n-alcanos para la muestra QG-29S (17), con máximo en n-C₂₂</i>	45
<i>Figura 20. Fragmentograma m/z 191, resaltando las intensidades de las señales C₂₃₋₃, C₂₄₋₄ y C₃₀ hopano/18 α+β(H) oleanano en la muestra QG-29S (6)</i>	47
<i>Figura 21. Fragmentograma m/z 218, reflejando la intensidad de las señales de los C₂₇, C₂₈ y C₂₉ esteranos para la muestra QG-29S (6)</i>	48
<i>Figura 22. Diagrama ternario para los C₂₇-C₂₈-C₂₉ esteranos y relación con el tipo de materia orgánica para las muestras en estudio del núcleo QG-29S</i>	49
<i>Figura 23. Relación isoprenoides/aromáticos, indicando el tipo de ambiente de sedimentación</i>	51
<i>Figura 24. Serie de los homohopanos, para las muestras estudiadas</i>	52
<i>Figura 25. Valores de OEP y CPI en función de la profundidad para las</i>	



<i>muestras estudiadas</i>	54
<i>Figura 26. Correlación de la madurez térmica entre los isómeros S-R y $\alpha\alpha\alpha$-$\alpha\beta\beta$ del C₂₉ esterano</i>	56
<i>Figura 27. Etapa de madurez en que se encuentran las muestras estudiadas, en función de los parámetros de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados</i>	57



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Resumen de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados</i>	19
<i>Tabla 2. Resumen de marcadores aromáticos</i>	21
<i>Tabla 3. Concentración de carbono orgánico total (COT, %m/m), bitumen (mg/g) y litología.</i>	40
<i>Tabla 4. Composición SARA del bitumen</i>	43
<i>Tabla 5. Parámetros de n-alcanos e isoprenoides para las muestras en estudio</i>	46
<i>Tabla 6. Parámetros de terpanos, hopanos y esteranos obtenidos a partir de los fragmentogramas m/z 191 y 217</i>	49
<i>Tabla 7. Valores porcentuales para la serie de los homohopanos</i>	52
<i>Tabla 8. Relaciones para compuestos poliaromáticos sulfurados (MDBT)</i>	58



1. INTRODUCCIÓN

Venezuela se encuentra entre los 5 principales países productores de hidrocarburos de América y posee reservas de gran importancia económica y estratégica para la región. La Cuenca Oriental de Venezuela es la cuenca petrolífera más grande de toda Sudamérica (González de Juana et al., 1980), tomando en cuenta los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. De aquí radica la importancia de comprender el sistema natural y petrolífero de la cuenca, debido al sumo interés de esta región para el desarrollo económico del país.

Por medio de estudios interdisciplinarios se puede obtener información que permite establecer cuales son las características de un sistema petrolífero; donde se tienen cuatro principales constituyentes los cuales son: las rocas que generan los hidrocarburos (rocas fuente), las rocas por donde migran (rutas de migración), las rocas que los acumulan (rocas reservorio) y las rocas que detienen la migración (rocas sello).

En la Cuenca Oriental de Venezuela los diversos sistemas petrolíferos no están del todo definidos. Anteriormente se creía que las rocas generadoras de todos los hidrocarburos de la Cuenca Oriental eran de edad Cretácica, específicamente del Grupo Guayuta. Sin embargo, en los últimos años estudios realizados en la región han revelado la presencia de rocas fuente de edad Terciaria. Esto ha profundizado los estudios hacia estas secciones Terciarias.

Rodríguez (2008) realizó el estudio de posibles rocas fuente de edad Terciaria en una secuencia vertical comprendida entre 3761,9 y 3794,5 metros, pertenecientes al núcleo exploratorio QG-29S, ubicado en el Campo Quiamare, de la sub-cuenca de Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela. Los resultados obtenidos indicaron la



presencia de siete intervalos lutíticos con altas concentraciones de carbono orgánico total suficiente para considerar estas rocas con potencial para generar hidrocarburos.

Por medio de este estudio se desea determinar si estos intervalos potenciales han generado hidrocarburos y así saber si son rocas fuente de edad Terciaria. Para esto se plantean el siguiente objetivo general y objetivos específicos:

1.1 Objetivo General

- ❖ Caracterizar intervalos lutíticos con potencial para generar hidrocarburos en el núcleo exploratorio QG-29S, ubicado en la Cuenca Oriental de Venezuela, a través del análisis de biomarcadores.

1.2 Objetivos específicos

- ❖ Determinar el tipo de materia orgánica constituyente de las rocas en estudio.
- ❖ Determinar las condiciones paleoambientales de sedimentación.
- ❖ Determinar el grado de madurez que tienen las rocas en estudio.

A continuación se presentan algunos conceptos teórico-prácticos de investigaciones previas en el área de geoquímica orgánica, sobre los cuales se sustenta el presente trabajo de investigación.



2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Debido a la presencia de recursos naturales de interés económico en ciertos sistemas, el ser humano se ha visto en la necesidad de tratar de comprender éstos a través de estudios de toda índole. Un ejemplo, son los sistemas petrolíferos, donde la geoquímica orgánica ha jugado un papel importante durante las últimas décadas, ayudando a comprender y desarrollar técnicas que permitan determinar ciertas características presentes en un sistema petrolífero. Esto se ha logrado a través de estudios de índole científico, llevando a que la geoquímica orgánica tenga cada vez una mayor importancia y campo donde desenvolverse.

2.1. Marco teórico

2.1.1. *Roca fuente*: Puede ser definida como cualquier roca que tiene la capacidad de generar y expulsar suficientes hidrocarburos para formar una acumulación de crudo o gas (Hunt, 1995). Una *roca fuente potencial* es aquella que no ha alcanzado la madurez suficiente para generar hidrocarburos, pero si se incrementa la temperatura generará una buena porción de estos. Una *roca fuente efectiva* es aquella que ha generado hidrocarburos, los cuales se han acumulado y formado un yacimiento (Hunt, 1995).

Hay tres factores principales que definen la capacidad y calidad de una roca fuente para generar hidrocarburos:

2.1.1.1. *Cantidad de materia orgánica*: La cantidad de materia orgánica presente en rocas se define como *carbono orgánico total (COT)*. Este factor es importante para poder generar y expulsar hidrocarburos. De acuerdo a estudios realizados, la cantidad promedio de COT observada en rocas que han generado hidrocarburos es de 1,37%



para lutitas y 0,5% para calizas (Hunt, 1995). Para una caliza con la misma concentración de COT que una lutita, la cantidad de hidrocarburos líquidos y gaseosos generados será mayor. Esto es reflejo de que no solo la cantidad de COT presente en la roca es el único factor que va a determinar la cantidad de hidrocarburos; sino también dependerá de la calidad de ésta (Hunt, 1979).

2.1.1.2. *Tipo de materia orgánica*: Está íntimamente relacionada con el querógeno, el cual es la materia orgánica presente en rocas sedimentarias que generaron hidrocarburos por efecto de la temperatura. También se puede definir como toda la materia orgánica diseminada en las rocas sedimentarias, insoluble en medios ácidos, básicos y solventes orgánicos no oxidantes (Hunt, 1995). Tiene cuatro fuentes principales: marina, lacustre, terrestre o reciclada. La materia orgánica que le da origen puede clasificarse en dos grandes grupos, sapropélica y húmica. El término sapropélico se refiere a la materia orgánica producto de la descomposición y polimerización de grasas, materia orgánica lipídica como esporas y plancton, depositada en un ambiente sub-acuático con condiciones de oxígeno restringido. Este tipo de material suele tener relaciones H/C entre 1,3 y 2,0. Mientras que el término húmico se refiere la materia orgánica que da origen a la turba, principalmente material de plantas superiores depositado en presencia de oxígeno. Este material tiene relaciones H/C cercanas a 0,9 (Hunt, 1979). La cantidad de hidrocarburos generados y expulsados incrementa a medida que la relación H/C es mayor.

Vandenbroucke (2003), define al querógeno de manera operacional en base a su solubilidad como la materia orgánica insoluble, presente en rocas sedimentarias capaz de generar bitumen; además indica que es un nombre genérico, que no representa una estructura química definida. También lo define como el resultado de la acumulación de



materia orgánica (precursores biológicos) en sedimentos, que debido al soterramiento de éstos e incremento de la temperatura (menor a 200 °C) durante un período de tiempo geológico (decenas a miles de años), conlleva a cambios progresivos en la composición del querógeno, entre los cuales está la formación de gas y bitumen.

El querógeno se clasifica en función de su composición elemental (C,H,O). Ésta se compara con el diagrama de van Krevelen (*figura 1*), que grafica las relaciones H/C y O/C.

En la *figura 1* se observa los tres principales tipos de querógeno con sus respectivos campos composicionales. Las principales diferencias químicas son que el querógeno tipo I posee mayor cantidad de cadenas lineales y ramificadas de parafinas, con cierta cantidad de cicloalcanos y aromáticos (principalmente sapropélico). El querógeno tipo II está compuesto principalmente por cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos (sapro pélico y húmico), además hay una variedad que es rica en azufre y se le conoce como II-S, generado en ambientes sub-acuáticos con condiciones euxínicas. El querógeno tipo III está constituido por un alto porcentaje de hidrocarburos aromáticos policíclicos y grupos funcionales oxigenados más parafinas de alto peso molecular (principalmente húmico). Por último el querógeno tipo IV presenta relaciones muy bajas de H/C y altas de O/C. Está compuesto principalmente por material retrabajado y altamente oxidado. Este tipo de querógeno no genera hidrocarburos, excepto pequeñas cantidades de metano (Hunt, 1979).

Existen dos factores que determinan la composición del querógeno: la fuente de materia orgánica y la madurez térmica (Hunt, 1979). La primera viene dada por la cantidad de materia orgánica sapropélica (H/C alta, O/C baja) o húmica (H/C baja, O/C alta) que se deposita en las etapas iniciales de formación de la roca. La segunda se

debe al grado de madurez térmica que haya alcanzado la roca; esto se relaciona con el gradiente geotérmico, velocidad de soterramiento y actividad tectónica. A medida que incrementa la madurez las relaciones H/C y O/C disminuyen para cualquier tipo de querógeno, producto de la liberación de hidrocarburos y el incremento de la aromaticidad del querógeno (*figura 1*).

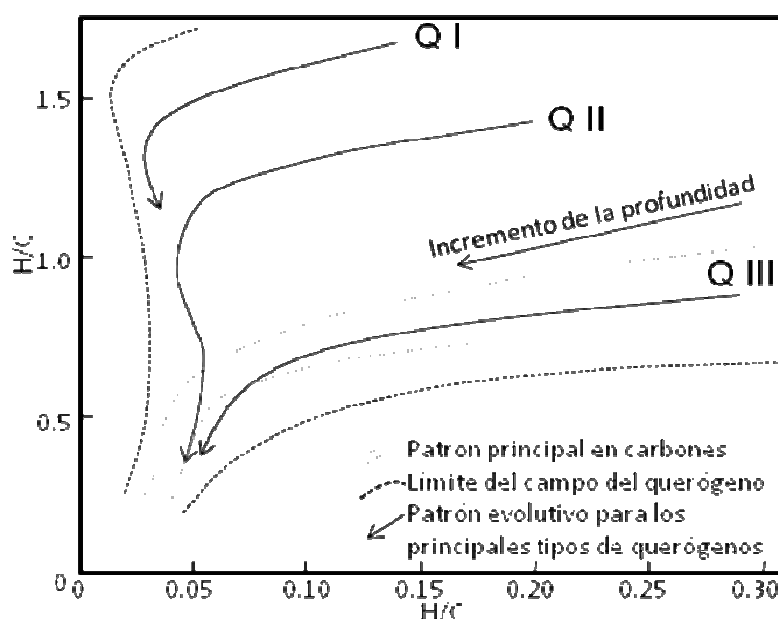


Figura 1. Diagrama de van Krevelen (modificado de Vandenbroucke, 2003)

2.1.1.3. *Grado de madurez*: La relación tiempo/temperatura determina cual es el grado de madurez que posee una roca con potencial para generar hidrocarburos. La mayor cantidad de hidrocarburos generados se da al incrementar la temperatura de la roca con el adecuado COT entre temperaturas cercanas a 60°C y 150°C (Hunt, 1979). A medida que incrementa la subsidencia en la cuenca, la temperatura incrementa debido al gradiente geotérmico y presión litostática; la primera puede estar entre 2 a 5 °C por cada 100 metros (Hunt, 1979). En cuanto al tiempo, si el período en que la roca entra en la fase de generación de hidrocarburos (60-150°C) es muy rápido, la cantidad que se producirá será muy baja. Por eso la velocidad de soterramiento de la cuenca

tiene que ser lo suficientemente lenta para darle tiempo a la roca de generar hidrocarburos al máximo o en buena parte y así formar un depósito importante. Si la temperatura sobrepasa los 200°C se considera que la roca ha alcanzado la etapa de metamorfismo y la cantidad de hidrocarburos generados es mínima, produciéndose principalmente gas seco (metano) y material carbonáceo (Hunt, 1979).

En resumen la calidad de una roca fuente de hidrocarburos será dependiente de los tres factores ya mencionados, ya que si se dan estas condiciones el sistema será optimo para tener yacimientos de buena o excelente calidad. Estas condiciones son: valores de COT igual o mayor a 1,5% para lutitas y 0,5% en calizas; aporte de materia orgánica tipo sapropélica (alto H/C y bajo O/C) que genere querógeno tipo I a II y por último que la roca atraviese un umbral de temperatura/tiempo que permita la generación de hidrocarburos, para así formar acumulaciones de hidrocarburos de importancia económica. En la *figura 2* se observa como es la evolución en cuanto al tipo y cantidad de hidrocarburos generados a partir de cada tipo de querógeno.

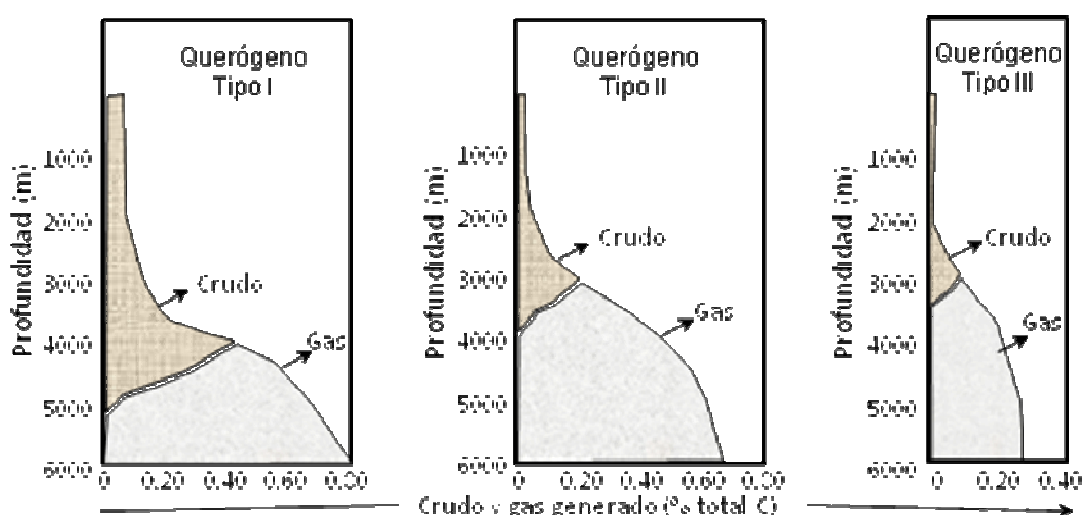


Figura 2. Comparación entre los tipos de querógeno y cantidad de gas y crudo generado (modificado de Vandenbroucke, 2003).



2.1.2. Caracterización del bitumen: Consiste en realizar estudios del bitumen, el cual es la fracción soluble del querógeno compuesta por las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Dentro de la fracción de saturados y aromáticos se encuentran lo que se conocen como biomarcadores, estos son muy valiosos ya que permiten identificar varios parámetros de la roca y el bitumen.

2.1.2.1. Biomarcadores: Los biomarcadores, o marcadores biológicos son moléculas complejas derivadas de organismos vivos. Están compuestos principalmente por carbono e hidrógeno y se encuentran en la materia orgánica de sedimentos, rocas, crudos y bitúmenes (Peters et al., 2005). Estos pueden ser directamente relacionados con sus precursores biológicos, debido a la preservación de la cadena o esqueleto de la molécula, ya que no varía durante los procesos de diagénesis y gran parte de catagénesis. Los cambios que se observan son pérdida de grupos funcionales, hidrogenación o aromatización principalmente (Killops y Killops, 1993).

En la fracción de hidrocarburos saturados están presentes compuestos como n-alcenos, isoprenoides, terpanos tri, tetra y penta-cíclicos y esteranos. Todos estos pueden relacionarse con algún precursor biológico, lo que indica que su procedencia es de algún organismo pre-existente.

Por otra parte, los compuestos aromáticos pueden dividirse en dos: aquellos que se han generado producto de la aromatización de compuestos procedentes de precursores biológicos (marcadores aromáticos) y otro grupo que no pueden ser relacionados con ningún precursor biológico (aromáticos puros). En general los hidrocarburos aromáticos se suelen emplear para indicar el grado de madurez ya que soportan un alto grado de madurez térmica.



Hay tres características que distinguen los biomarcadores de otros compuestos orgánicos (Peters et al., 2005):

- Los biomarcadores tienen una estructura compuesta por sub-unidades que se repiten, característico de moléculas sintetizadas por organismos vivos.
- Cada biomarcador es común en ciertos organismos. Estos organismos pueden ser abundantes y extensos.
- La estructura principal, característica de los biomarcadores es estable durante la sedimentación y soterramiento.

Los biomarcadores son empleados en la exploración de hidrocarburos para hacer correlaciones entre crudo-crudo y crudo-roca fuente. A su vez dan información del tipo de materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación, grado de madurez y edad relativa en rocas fuente. Para crudos por su parte se puede determinar todas las características anteriores y procesos de alteración en el yacimiento, mezclas de crudos y aspectos de la mineralogía de la roca fuente (Peters et al., 2005).

Es importante tener en cuenta que para hacer inferencias sobre tipo de materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación, grado de madurez, biodegradación y otros aspectos, se tienen que integrar y comparar resultados obtenidos del análisis de varios biomarcadores; es decir, un solo biomarcador no es lo suficientemente confiable para concretar y llegar a una conclusión. Por esto se presenta a continuación los biomarcadores más empleados y cual es su uso:



❖ *Biomarcadores indicadores de fuente de materia orgánica:*

- Distribución de n-alcanos. Los organismos de origen marino se caracterizan por tener n-alcanos y n-ácidos grasos de bajo peso molecular ($n\text{-alcanos} < C_{25}$), mientras que los organismos procedentes del continente poseen n-alcanos de mayor peso molecular ($n\text{-alcanos} > C_{25}$). De esta manera, una distribución preferencial hacia los n-alcanos de menor o mayor peso molecular podrían indicar la proveniencia de la materia orgánica (Peters et al., 2005). Esta distribución se mide a partir de los iones $m/z=99$ y 113 , la limitante que posee es que no puede usarse para crudos y bitúmenes derivados de una roca que alcanzó la etapa de catagénesis donde ocurre la generación de n-alcanos por maduración y craqueo del querógeno (Killops y Killops, 1993).
- Terpanos tricíclicos. Están relacionados con constituyentes de las membranas procariotas. Se han observado altas concentraciones en rocas con gran contenido de Tasmanitas (alga primitiva). Estas algas se han encontrado en rocas fuente carbonáticas de origen lacustrino y marino, por lo que son indicadoras de fuente de materia orgánica. Las señales de los terpanos tricíclicos se miden en m/z 191, siendo los picos mas resaltantes: C_{21-3} , C_{23-3} y C_{24-3} (Peters et al., 2005).
- Hopanos. El C_{31} y C_{30} son útiles para distinguir entre origen lacustrino y marino. Crudos de origen marino suelen tener valores mayores de $C_{31}R/C_{30}$ respecto a crudos de origen lacustrino ($>0,25$). La señal se mide en m/z 191 (Peters et al., 2005).
- Oleanano (índice de olenano). El $18\alpha(H)$ -oleanano es indicador de fuente terrestre y también permite conocer una aproximación a la edad geológica de la roca, ya que es

un constituyente principal y abundante de las plantas angiospermas (plantas con flores), las cuales comienzan a aparecer durante el Cretácico Tardío y proliferan en el Terciario. Se mide en m/z 191 (Peters et al., 2005). En la *figura 3* se observa como se relaciona el oleanano con la edad relativa de la roca fuente, partiendo de que hacia rocas de edad Terciaria la cantidad de oleanano presente debe ser mayor que aquellas más antiguas.

- Esteranos. La distribución de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} permiten estimar cual es la fuente, ya que el C_{27} se origina del colesterol (algas rojas), C_{28} del ergosterol (presente en algas) y C_{29} proveniente del fucosterol (algas marrones) presentes en ambientes marinos y C_{29} estigmasterol y sistosterol (plantas terrestres) presentes en ambientes terrestres. Las señales aparecen en m/z 217 y 218 (Peters et al., 2005).

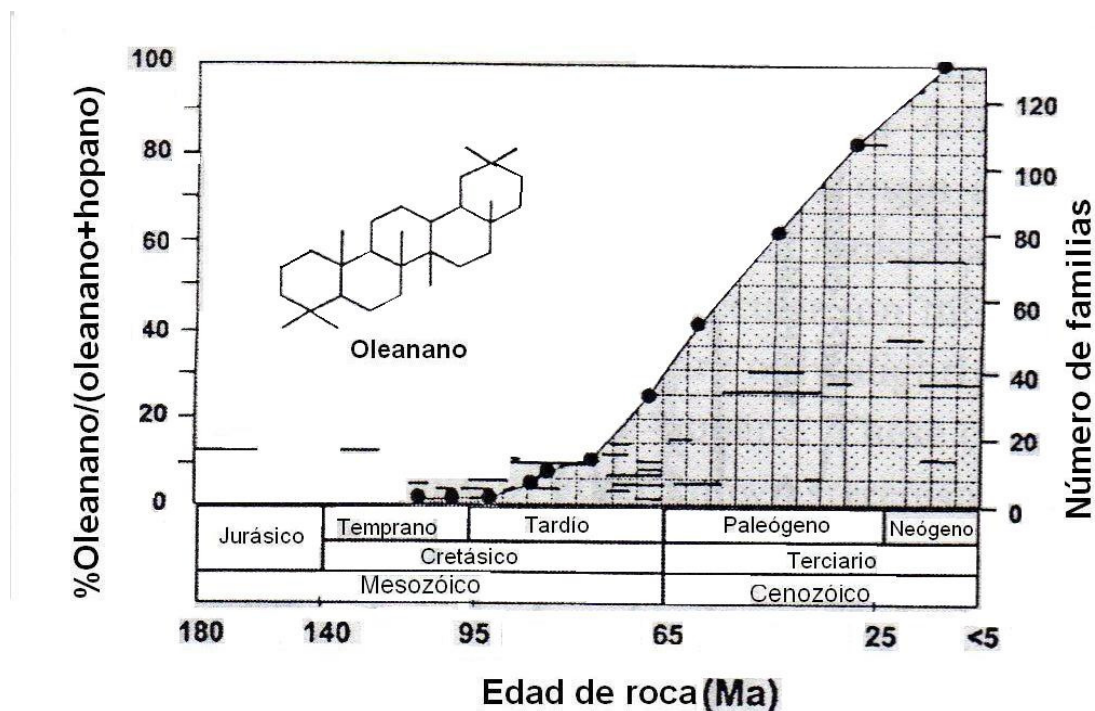


Figura 3. Índice de oleanano vs edad de la roca fuente (Peters et al., 2005).

- ❖ Biomarcadores indicadores de condiciones paleoambientales de sedimentación:

- Isoprenoides fitano/pristano. La principal fuente de fitano y pristano es la cadena lateral de fitol presente en la estructura de la clorofila (*figura 4*). Se generan por el clivaje térmico del fitol a medida que incrementa la temperatura. Dependiendo de las condiciones redox del medio de sedimentación se puede reducir el fitol generando fitano (anóxico, euxínico C₂₀). Si las condiciones son más oxidantes el fitol sufre descarboxilación y pierde un átomo de carbono, formando el pristano (sub-óxico, disóxico C₁₉; Peters et al., 2005). La utilidad de pristano y fitano como indicador de condiciones paleoambientales presenta ciertas limitantes como: (1) la posible fuente de fitano y pristano proveniente de otras biomoléculas; (2) más fitano en etapas tempranas de madurez, respecto a muestras del mismo origen con mayor grado de madurez; (3) coelución con otros isoprenoides pueden alterar la relación pristano/fitano. En resumen es recomendado corroborar la información obtenida si los valores de pristano/fitano se encuentran entre 0,8-3,0 (Peters et al., 2005).

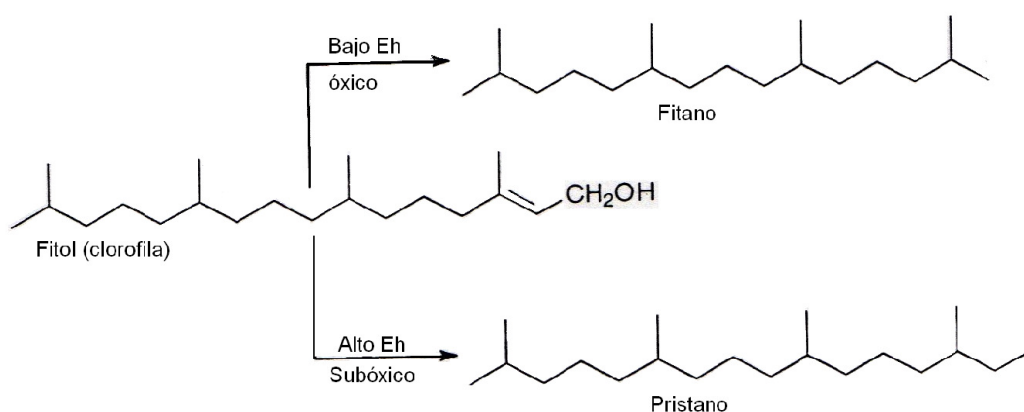


Figura 4. Estructura del fitano, pristano y la biomolécula precursora, el fitol (Peters et al., 2005).

- Gammacerano. Indica estratificación en la columna de agua del ambiente de sedimentación. Comúnmente la estratificación se debe a aguas hipersalinas y la profundidad. Sin embargo también puede deberse a un gradiente de temperatura. La señal respectiva se mide en m/z 191 (Peters et al., 2005).

- Índice de Hopanos. Los hopanos del C_{31-35} (figura 5) se originan a partir de bacterias y microorganismos procariotas. Altas concentraciones de C_{35} indican condiciones muy reductoras; ya que las bacterias bajo condiciones reductoras consumen preferencialmente el C_{34} y lo transforman en C_{35} . Se suele comparar con C_{34} ($C_{35}/C_{35}-C_{34}$). Se analizan en m/z 191 (Peters et al., 2005).

Homohopanos ($C_{31}-C_{35}$)

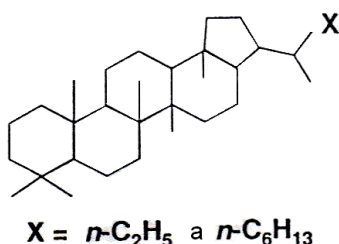


Figura 5. Estructura de los homohopanos $C_{31}-C_{35}$ (Peters et al., 2005).

- ❖ *Biomarcadores indicadores de madurez térmica*
- Relaciones pristano/ $n-C_{17}$ y fitano/ $n-C_{18}$. Con el incremento de la madurez, los n -alcanos de alto peso molecular sufren clivaje o craqueo térmico y aumenta la cantidad de n -alcanos de menor peso molecular entre ellos $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$ mientras que fitano y pristano guardan la relación de abundancia. De esta manera se puede saber el grado de madurez para una familia de crudos (Peters et al., 2005).
- Índice OEP y CPI. Estos índices comparan los n -alcanos pares con los impares, ya que los organismos sintetizan ácidos grasos pares, que pueden sufrir descarboxilación durante la etapa de sedimentación, produciendo así n -parafinas con número impar de átomos de carbono. De esta manera se observa una fuerte predominancia impar en los sedimentos recientes. Por otro lado, durante la catagénesis, el craqueo térmico del querógeno, genera nuevos n -alcanos sin alguna predominancia específica, los cuales van diluyendo los hidrocarburos pre-existentes

y de esta manera se pierde la predominancia par/impar, indicando que se ha alcanzado la etapa de catagénesis (Peters et al., 2005).

- Isómeros R y S homohopanos (22S/22S+22R). Esta relación de isomerización ocurre en etapas tempranas de madurez, para la serie de los homohopanos (*figura 6, homohopanos C₃₁ a C₃₅*). Un valor estimado para este punto de racemización es en 0,5% Ro (reflectancia de las vitrinitas). El isómero 22R es el precursor biológico que con el incremento de la temperatura pasa a 22S. Se mide en m/z 191 y se suele utilizar el C₃₁ y C₃₂ (Peters et al., 2005).

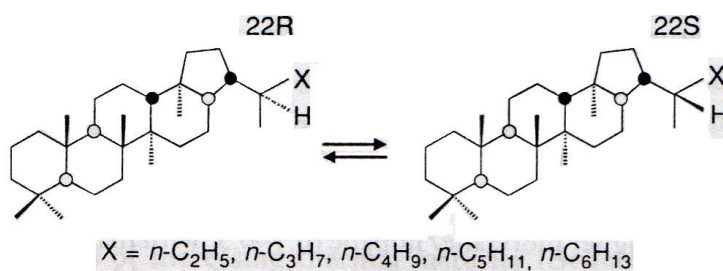


Figura 6. Equilibrio entre los isómeros R (biológico) y S (térmico) de los homohopanos (Peters et al., 2005).

- C₂₇ Ts y Tm (Ts/Ts+Tm). El C₂₇ 17α-trisnorhopano (Tm o 17α-22,29,30-trisnorhopano) es menos estable que el C₂₇ 18α-trisnorhopano (Ts o 18α-22,29,30-trisnorneohopane) (*figura 7*). Ambos compuestos son dependientes tanto de la madurez, litología y fuente de materia orgánica, por lo que esta relación se suele usar para comparar la madurez entre crudos de similar proveniencia. Se miden en m/z 191 pero pueden coeluir con otros terpanos tricíclicos o tetracíclicos (Peters et al., 2005).
- Moretanos (Moretanos/Hopanos). El isómero estable en condiciones exógenas es el 17β,21β(H) hopanoide (ββ). Con el incremento de la temperatura el isómero ββ se

vuelve inestable, generando dos isómeros más estables el $17\beta,21\alpha(H)$ -moretano y $17\alpha,21\beta(H)$ -hopano. A mayores temperaturas el $\beta\alpha$ moretano pasa a $\alpha\beta$ hopano resultando en una mezcla que alcanza el equilibrio $\beta\alpha:\alpha\beta$ 20:1. La relación entre estos isómeros da 0,8 para crudos inmaduros y $<0,15-0,05$ para crudos y rocas maduras. Esta relación es parcialmente dependiente de la fuente de materia orgánica y ambiente sedimentación (Peters et al., 2005).

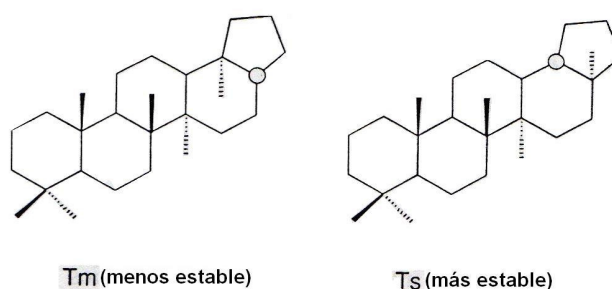


Figura 7. Estructura de los isómeros Ts y Tm (Peters et al., 2005).

- Isómeros 20S y 20R esteranos. Los esteranos 20R (C_{29} $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ -esterano) se encuentran presente en los organismos, con el incremento de la temperatura se favorece la formación del isómero 20S (figura 8). De esta manera la relación entre ambos isómeros sirve para indicar madurez desde diagénesis hasta catagénesis temprana, donde alcanzan la mezcla racémica. La relación entre los isómeros R y S se suele determinar para los esteranos C_{29} ya que los isómeros de los esteranos C_{27} y C_{28} muestran interferencias por coelusión con otros compuestos. Se miden en m/z 217 y 218 (Peters et al., 2005).

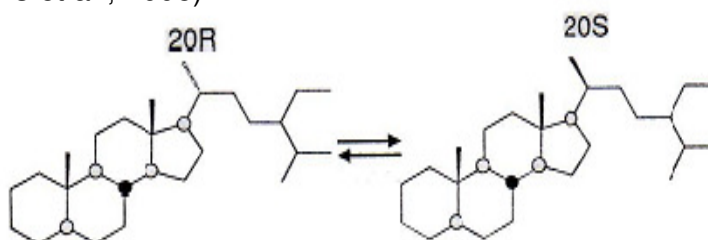


Figura 8. Equilibrio entre los isómeros R (biológico) y S (térmico) para el $C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ esterano (Peters et al., 2005).

- Isómeros $\alpha\alpha$ y $\beta\beta$ en esteranos. El C_{29} $5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)$ esterano pasa a C_{29} $5\alpha,14\beta,17\beta(H)$ esterano con el incremento de la madurez, la temperatura a la que se alcanza la mezcla racémica es superior en comparación a los isómeros R y S (Peters et al., 2005).
- Esteroides aromáticos (TA_s/TA_s+MA_s). Con el incremento de la temperatura los compuestos cíclicos sufren deshidrogenación y aromatización. Tal es el caso de los esteranos. Debido a la aromatización se generan los esteroides monoaromáticos y si la aromatización continúa se producen los esteroides triaromáticos (mayor madurez). Se mide en m/z 253 para los monoaromáticos y en 231 para los triaromáticos (Peters et al., 2005).
- Esteroides monoaromáticos (MA_I/MA_I+MA_{II}). Los MA_I se generan a partir del craqueo térmico (*figura 9*) de la cadena alifática de los esteroides monoaromáticos (MA_{II}); por lo tanto un incremento en la madurez genera mayor número de monoaromáticos tipo MA_I de bajo peso molecular respecto a los de mayor peso molecular (Peters et al., 2005).

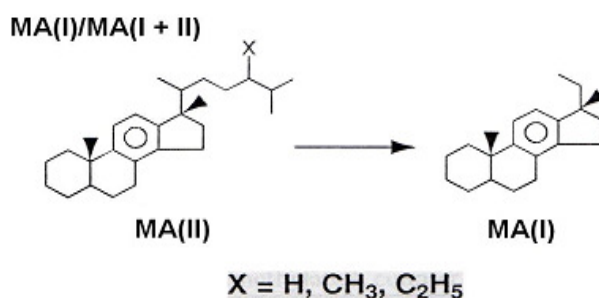


Figura 9. Pérdida de la cadena alifática presente en los esteroides monoaromáticos (Peters et al., 2005).

- Esteroides triarómicos (TA_I/TA_I+TA_{II}). Es similar a los esteroides monoarómicos, solo que se da en los esteroides triarómicos (*figura 10*). La ventaja es que son más resistentes y sensibles a la madurez térmica que los monoarómicos. Se miden en m/z 231 (Peters et al., 2005).

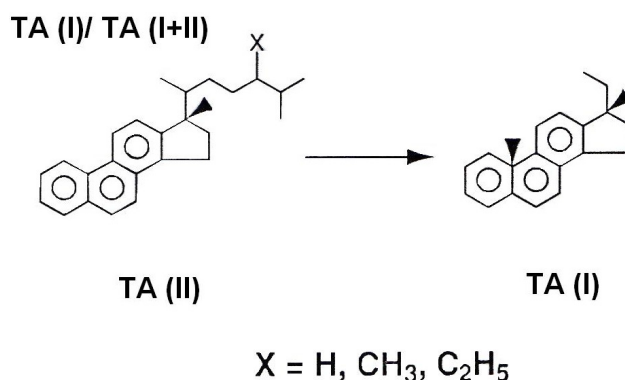


Figura 10. Pérdida de la cadena alifática presente en los esteroides triarómicos (Peters et al., 2005).

- Índice de metil-fenantreno: Se basa en la distribución del metilfenantreno y sus homólogos metilados. Éstos pueden derivarse de esteroides y triterpenoides originalmente presentes en el material biológico de partida; o pueden originarse a partir de reacciones de metilación del fenantreno. Los isómeros termodinámicamente más estables son, los 2- y 3-metilfenantreno, frente a 1- y 9-metilfenantreno (Peters et al., 2005). Se miden en m/z 178 y 192. También sirven para estimar el porcentaje de reflectancia de vitrinita calculado (*figura 11*), ya que se ha observado que guardan una relación lineal (Peters et al., 2005).
- Dibenzotiofeno (DBT) y metil-dibenzotiofeno (MDBT). La distribución y abundancia relativa del DBT y los isómeros de los MDBT varían con el incremento en el grado de madurez, disminuyendo el 1-MDBT respecto al (2+3)-MDBT y 4-MDBT. Aunque la distribución de los isómeros de MDBT es afectada por el tipo de materia orgánica

y la litología de la roca fuente, esto no ocurre con gran importancia en muestras de avanzada madurez, por lo cual puede ser empleada para la determinación de la misma (Schou y Myhr, 1988). Las posiciones 4 y 2+3 son favorecidas termodinámicamente con el incremento de la madurez, respecto a la posición 1 (Radke et al., 1982). Se analizan en m/z 184 y 198. Adicionalmente la distribución de los isómeros determinan el tipo de litología si el orden de abundancia decreciente es 1-, (2+3)-, 4- se debe a un tipo de litología silisiclástica. Mientras que el isómero 4- es más abundante que los isómeros (2+3) y 1 se asocia a una litología carbonática; sin embargo, con el incremento de la madurez esta distribución se ve afectada debido a la estabilidad termodinámica de cada isómero por lo que es recomendable utilizarlo con precaución para indicar litología de la roca fuente cuando se analizan crudos.

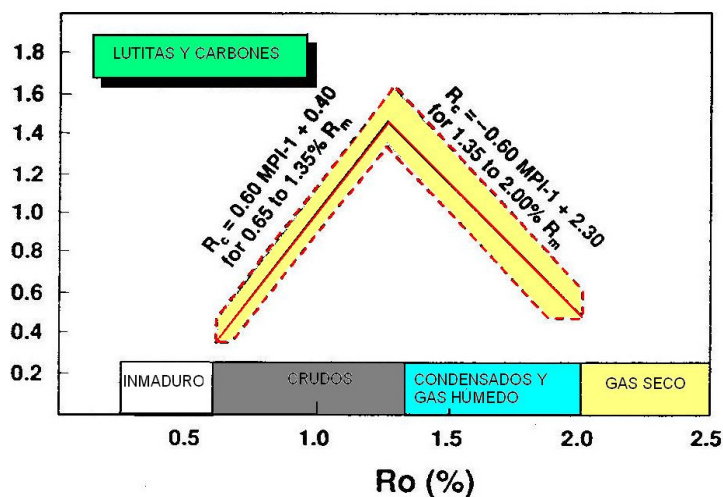


Figura 11. Relación entre el índice de metilfenantreno (MPI) y reflectancia de la vitrinita. % Rc= reflectancia de la vitrinita calculada. %Rm= reflectancia de la vitrinita promedio. %Ro= reflectancia de la vitrinita en crudos (Radke y Welte en Peters et al., 2005).

En la *figura 12* se muestran los rangos aproximados de los parámetros de madurez de biomarcadores versus reflectancia de vitrinita y una curva general de generación de hidrocarburos.

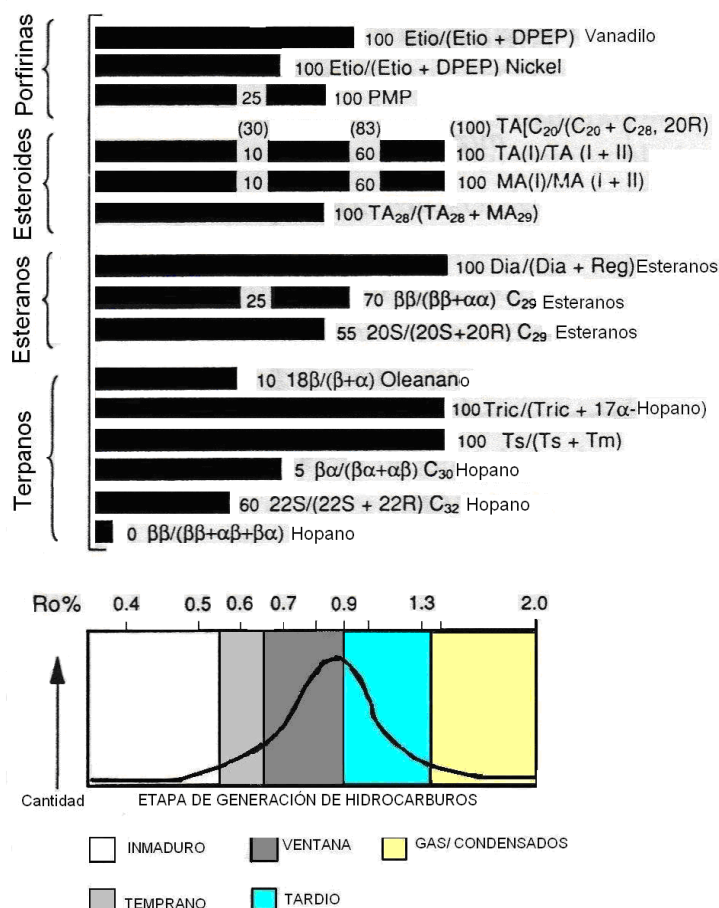


Figura 12. Rango promedio de parámetros de madurez para diversos biomarcadores y marcadores vs. reflectancia de vitrinita (Peters et al., 2003).

Tabla 1. Resumen de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados.

m/z	Biomarcador	Utilidad	Fórmulas
113	Distribución de n-alcanos	Fuente de materia orgánica	n-alcanos > C ₂₅ = MO terrestre n-alcanos < C ₂₅ = MO marina
	Isoprenoides fitano-pristano	Condiciones paleoambientales	P/F > 1 subóxico, disóxico P/F < 1 anóxico, euxínico



m/z	Biomarcador	Utilidad	Ecuaciones
113	Isoprenoides/ n- alcanos	Madurez	Pristano/n-C ₁₇ Fitano/n-C ₁₈
	Índice de OEP y CPI	Fuente de materia orgánica y Madurez	$TAR = (C_{27} + 6C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ $TAR > 1 \text{ terrestre; } TAR < 1 \text{ marino}$ $OEP_1 = (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + C_{24})$ $OEP_2 = (C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + C_{28})$ $CPI_1 = 2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]$ $CPI, OEP < 1 \text{ ó } > 1 \text{ poco maduro}$ $CPI, OEP = 1 \text{ maduro}$
191	Terpanos tricíclicos	Fuente de materia orgánica	C ₂₁₋₃ , C ₂₃₋₃ y C ₂₄₋₃ origen lacustrino o marino
	Hopanos	Fuente de materia orgánica	C ₃₁ 22R/C ₃₀ >0,25 origen marino
	18α(H)-oleanano	Fuente de materia orgánica	$18(\alpha+\beta)\text{-Oleanano} / 18(\alpha+\beta)\text{Oleanano} + C_{30}\text{Homohopano} \times 100\%$ $I_{\text{oleano}} > 30\% \text{ alto aporte terrestre}$ $I_{\text{oleano}} < 10\% \text{ bajo aporte terrestre o roca Jurásica}$
	Gammacerano	Condiciones paleoambientales	Gammacerano/ gammacerano + C ₃₀ hopano Gammacerano/ C ₃₁ R hopano
	Índice de homohopanos	Condiciones paleoambientales	$C_{35} / C_{35} + C_{34} \text{ homohopano}$ $< 0,6 \text{ disóxico, subóxico; } > 0,8 \text{ anóxico, euxínico}$
	Isómeros R y S homohopanos	Madurez	$C_{31}\text{-}C_{35} \text{ 22S/22S+22R}$ $\text{Mezcla racémica en 0,6 (maduro)}$
	Ts y Tm	Madurez	Ts/Ts+Tm. Varía con la litología, por lo que se recomienda su uso para comparar madurez entre facies orgánicas de mismo origen.
	C ₂₉ y C ₃₀ (αβ moretano, βα hopano)	Madurez	$\alpha\beta \text{ moretano} / \beta\alpha \text{ hopano}$ $= 0,8 \text{ inmaduro; } < 0,15\text{-}0,05 \text{ maduro}$
217	Esteranos C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉	Fuente de materia orgánica	C ₂₇ < C ₂₈ < C ₂₉ origen terrestre
218			C ₂₇ > C ₂₈ > C ₂₉ origen marino
	Isómeros αα y ββ en esteranos	Madurez	$\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ $0,7 \text{ maduro}$ $< 0,7 \text{ menor madurez}$



m/z	Biomarcador	Utilidad	Ecuaciones
	Isómeros 20S y 20R esteranos	Madurez	$20S/(20S+20R)$ 0,5 maduro <0,5 menor madurez

Tabla 2. Resumen de marcadores aromáticos presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos.

m/z	Marcador aromático	Utilidad	Ecuaciones
178 192	Metilfenantrenos	Madurez	$MPI = 1,89(2-MP+3-MP)/[P+1,26(1-MP+9-MP)]$ P=fenantreno MP=metilfenantreno
184 198	Dibenzotiofenos	Madurez y tipo de litología	$4,2+3-DBT > 1DBT$ maduro $4,2+3-DBT < 1DBT$ inmaduro $4DBT > 2+3DBT > 1DBT$ roca carbonática $4DBT < 2+3-DBT < 1DBT$ roca siliciclástica
231	Esteroides triarómicos	Madurez	TA_I/TA_I+TA_{II}
253	Esteroides monoarómicos	Madurez	$MA_I/(MA_I+MA_{II})$

2.2. Marco geológico regional

La Cuenca Oriental de Venezuela está situada en el centro-este del país, abarcando parte de los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Sucre y Delta Amacuro. Su principal característica fisiográfica es que constituye una depresión topográfica y estructural de aproximadamente 165.000 Km². La cuenca delimita hacia el Sur con el río Orinoco, al Oeste con el levantamiento de El Baúl, al norte con la Serranía del Interior Central y Oriental y al este se hunde en el Atlántico (González de Juana et al., 1980).



La evolución geodinámica de la Cuenca Oriental de Venezuela puede dividirse en cuatro grandes eventos (Parnaud et al., 1995):

Fase pre-rift durante el Paleozóico: Esta mega secuencia de pre-rift está asociado a las formaciones Hato Viejo y Carrizal, en la sub-cuenca de Guárico.

Fase de rifting y drifting: Se desarrolló durante el Jurásico Tardío a Cretácico Temprano y se ha descrito la Formación La Quinta ubicada en el Graven de Espino como evidencia de este evento. Esta formación fue depositada en ambientes continentales y está compuesta por lutitas rojas con sills basálticos.

Fase de margen pasivo: Los procesos importantes de sedimentación en esta región comienzan a partir del Cretácico Inferior, debido a eventos transgresivos oscilantes de gran amplitud a nivel mundial (González de Juana et al., 1980). Ésta comienza durante el Cretácico-Paleógeno y se caracteriza por tener tres eventos transgresivos importantes los cuales se desarrollaron de norte a sur y culminan durante el Turoniense, Paleoceno-Eoceno Temprano y Oligoceno, respectivamente.

La fase transgresiva inicial comienza con la depositación de las arenas basales de la Formación Barranquín en el Barremiense. La fase transgresiva máxima es evidenciada por la depositación de carbonatos en la plataforma, los cuales son diacrónicos (misma facies sedimentaria con edades diferentes según los lugares) en una dirección norte-sur dentro de la cuenca. Esta transgresión se define como la secuencia del Cretácico Intermedio. Hacia el norte está constituida por limolitas de la Formación Barranquín de edad Barremiense y hacia el sur por la Formación El Cantil de edad Albiense. Hacia la región norte de la sub-cuenca de Guárico estas limolitas corresponden a las formaciones El Cantil, Querecual y San Antonio, de edad Aptiense-Turoniense. Hacia la parte sur de esta sub-cuenca este estrato corresponde a la



Formación Tigre e indica el avance máximo de la transgresión durante el Turoniense (González de Juana et al., 1980).

Esta misma transgresión alcanza su máximo en el Cretácico Superior, desarrollando ambientes euxínicos al norte representados por las formaciones Querecual (oriente) y La Luna (occidente). A finales del Cretácico ocurre la sedimentación de lutitas marinas, arenas finas e intervalos de fñanitas silíceas hacia el norte, representadas por la Formación San Antonio, estas unidades varían lateralmente hacia el sur, perdiendo sus características de roca fuente, debido al cambio de sedimentación de plataforma a costero. En la región sureste comienza la regresión que genera un periodo de erosión en la parte norte del Cratón de Guayana, depositando gran volumen de sedimentos que dan origen a areniscas masivas de la Formación San Juan (González de Juana et al., 1980; Schumberger, 1997).

Durante el Paleoceno-Eoceno Temprano la sedimentación no es afectada por los frentes de deformación de la Placa Caribe. La Formación Vidoño constituida por margas hemipelágicas, limolitas y lutitas y la Formación Caratas compuesta por areniscas se depositaron en un margen aun pasivo (Schumberger, 1997).

La última transgresión se desarrolla durante el Oligoceno, ésta comienza con la depositación basal de arenas pertenecientes a la Formación Merecure, la cual fue depositada en un ambiente continental hacia la parte sur de la cuenca y en un ambiente de plataforma interna hacia el norte. Está compuesta principalmente por alternancias de areniscas de grano fino a grueso y lutitas, siendo la fuente de los sedimentos el Escudo de Guayana. La Formación Merecure cambia de facies hacia el norte constituyendo las formaciones Areo y Carapita, las cuales se atribuyen a un ambiente de plataforma externa (Parnaud et al., 1995).



Posteriormente debido a la colisión oblicua entre la Placa del Caribe y la Placa de Sudamérica durante el Oligoceno, llega a su fin la sedimentación de margen pasivo y pasa a formarse un margen activo, generándose una cuenca de antepaís. La colisión oblicua migró progresivamente hacia el este durante el Oligoceno al Mioceno Temprano, dividiendo la cuenca en tres partes: (1) hacia el sur una zona de plataforma, (2) en el centro la zona del talud (3) y la parte norte correspondiente a la zona de corrimientos (Parnaud et al., 1995). Este suceso genera diversos eventos como fenómenos tecto-termales que generaron metamorfismo regional y levantamiento hacia el norte de las costas actuales de Venezuela central y oriental. Igualmente ocurre el desplazamiento de las masas metamórficas hacia el sur, empujando las secuencias sedimentarias en el borde del Cratón, integrada por las rocas Cretácicas y los sedimentos del Terciario Inferior en proceso de sedimentación (González de Juana et al., 1980).

El comienzo del ciclo transgresivo durante el Eoceno Tardío-Oligoceno, está marcado por la secuencia arenosa de la Formación Los Jabillos; al continuar la transgresión se acumulan las lutitas marinas y glauconitas de la Formación Areo (Oligoceno Medio) y a finales del Oligoceno prevalecen condiciones paludales con acumulación de carbones conocidos como la Formación Naricual (González de Juana et al., 1980; Schumberger, 1997).

Durante el Mioceno prevalecen aportes clásticos, derivados del levantamiento de las cordilleras, caracterizadas por areniscas “sal y pimienta” y conglomerados de las formaciones Capiricual, Capaya y Uchirito, mientras que más al este las condiciones son marinas acumulando una espesa sección de lutitas correspondiente a la Formación Carapita (González de Juana et al., 1980).



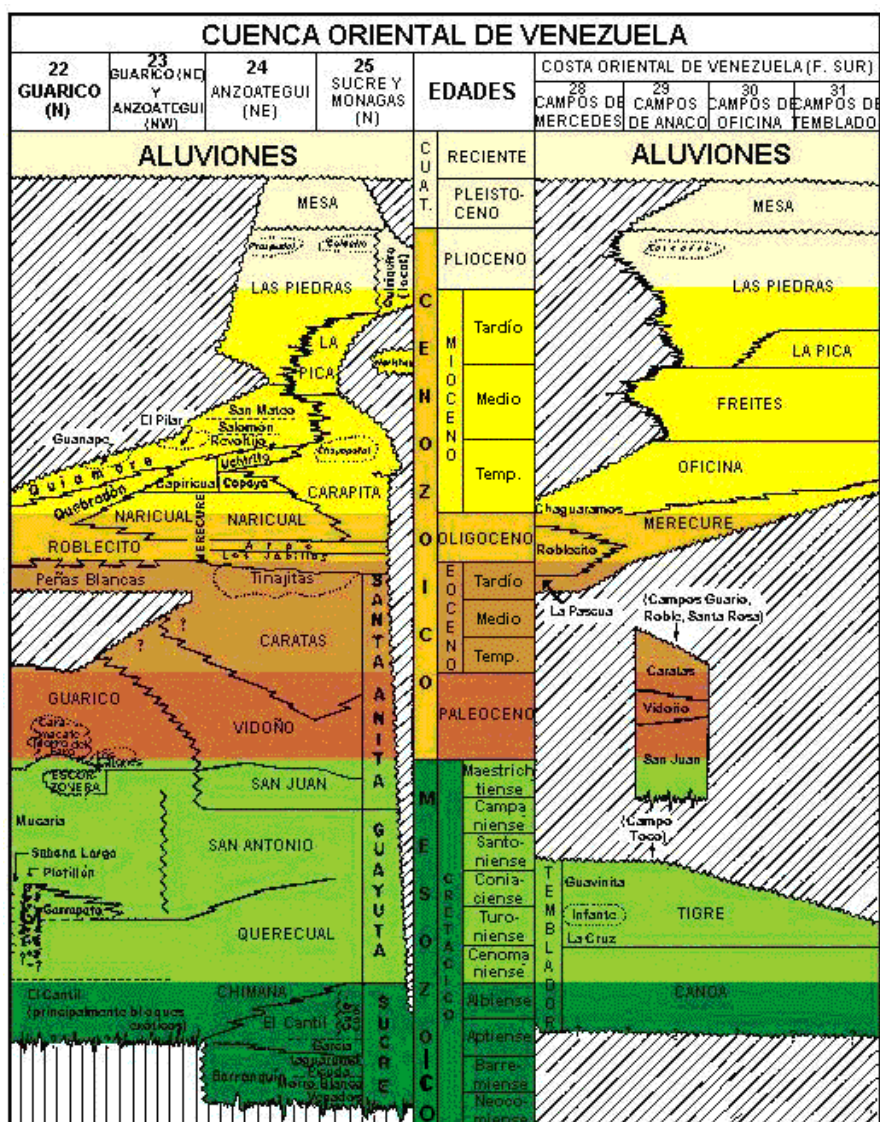
El ciclo regresivo culmina con ambientes principalmente continentales representados por la Formación Quiamare en el Mioceno Superior.

Hacia el sur de la Cuenca Oriental de Venezuela la sedimentación es más arenosa durante el Oligoceno Superior representada por la Formación Merecure y sobre esta secuencia se sedimentó un complejo deltáico representado por la Formación Oficina; a su vez recubierto por una unidad de facies más marina de la Formación Freitas a comienzo del Mioceno Superior (González de Juana et al., 1980).

Ya a finales del Mioceno Superior hubo un levantamiento en la parte norte de la cuenca, erosionando parte de la Formación Carapita, sobre la cual se depositó en forma discordante un nuevo intervalo marino somero conocido como Formación La Pica; hacia el flanco sur de la Serranía del Interior se produjo una sedimentación de carácter continental desarrollándose la Formación Morichito (González de Juana et al., 1980).

Por último durante el Plioceno ocurre una transición hacia el centro de la cuenca, depositándose sedimentos arcillosos y limolíticos de facies fluviales de baja energía. En el norte de la cuenca lateralmente se desarrolló una facies de abanico piemontino con conglomerados representados por la Formación Quiriquire (González de Juana et al., 1980). Así culmina la etapa de sedimentación Cretácica y Terciaria, que son las secuencias sedimentarias que han acumulado hidrocarburos, las cuales hacen de ésta una región importante para la economía del país.

En la *figura 13* se observa una representación gráfica de todas las formaciones pertenecientes a la Cuenca Oriental de Venezuela desde el Mesozoico hasta el Reciente.



adelgazamiento y afinamiento hacia arriba de las arenas, hasta alcanzar la máxima superficie de inundación en lutitas con paleobatimetría de talud superior (tope de unidad FB2). Por último, se observa un patrón de engrosamiento y espaciamento de los intervalos de arenas, que indican la tendencia regresiva de la unidad FB3 (figuras 14 y 15). En base a esto y por medio de las unidades litoestratigráficas llegaron a que esta sección corresponde a la parte superior de la Formación Merecure y la Formación Oficina.

EDADES		GUARICO OESTE		GUARICO ESTE		ANZOATEGUI NORO.		SECUENCIAS SISMICAS	
		SUBSUELO	SUPERFICIE	SUBSUELO	SUPERFICIE	SUBSUELO	SUPERFICIE		
CENOZOICO	CUATERNARIO							PF	P F
	PLIOCENO								
	NEOGENO							FB3	F B
	SUPERIOR								
	MEDIO								
	INFERIOR							FB2	
				CHAUARAMAS	QUIAMARE QUEBRADON NARICUAL	MEREURE	NARICUAL	FB1	

Figura 14. Secuencia estratigráfica para la Cuenca Oriental, comprendida entre el Mioceno, Plioceno y Cuaternario (modificado de Blanco et al., 2000).

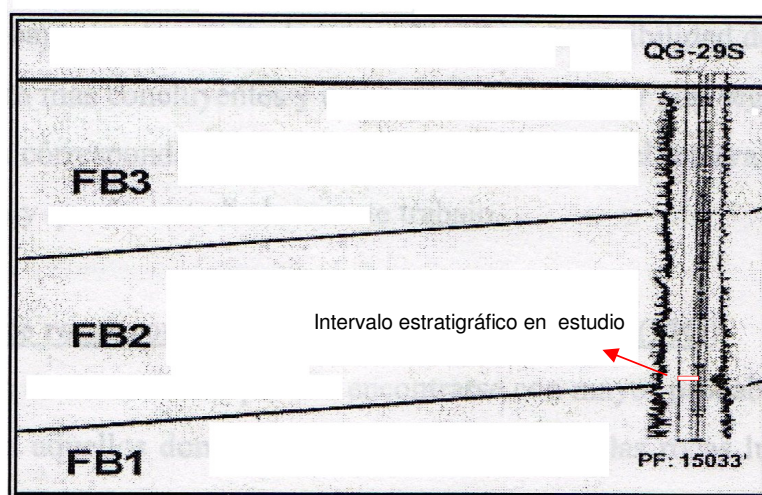


Figura 15. Unidades pertenecientes a la secuencia de anfosa de edad Eoceno Tardio-Mioceno Medio, presentes en el núcleo QG-29S (modificado de Blanco et al., 2000).



De igual manera Rodríguez (2008) en base a estudios de litofacies coincide con que las muestras estudiadas en el intervalo estratigráfico comprendido entre 3761,9 y 3794,5 metros pueden corresponder a la Formación Merecure o la Formación Oficina.

2.4. Antecedentes

Meneven-Gulf (1985 en Gil, 2001) realizó la evaluación geoquímica de crudos y rocas fuente de la Cuenca Oriental de Venezuela con el fin de clasificar crudos, caracterizar las rocas fuente y hacer correlaciones crudo-roca fuente. Para esto analizaron más de 2300 muestras de crudo y roca, las cuales se estudiaron por medio de diversas técnicas (pirólisis Rock-Eval, COT, SARA, reflectancia de vitrinita, isótopos ^{13}C - ^{12}C , CG/EM).

Los resultados obtenidos para los crudos analizados permite diferenciarlos en tres tipos: Tipo 1) crudos nafténicos, tipo 2) crudos parafínicos y tipo 3) crudos parafínicos-nafténicos.

En cuanto a las rocas fuente potenciales se obtuvo un grupo de rocas Cretácicas y otras Terciarias. En ambos tipos se encontraron rocas fuente de excelentes a buenas y a modo general detectaron que las rocas Cretácicas son de facies más marinas y más maduras que las rocas Terciarias.

Con los resultados obtenidos se realizaron correlaciones crudo-roca fuente en varias regiones de la cuenca, obteniendo los siguientes resultados:

Crudo-roca fuente en Guárico: Se estableció una correlación clara entre los crudos tipo 1 de los yacimientos Cretácicos en el área mayor de Las Mercedes y las rocas maduras de los miembros Cretácicos Guavinita y La Cruz (Formación Tigre).

Área de Anaco: Las lutitas maduras de Oficina Inferior y Merecure han generado los yacimientos de Merecure y Oficina en los campos de Anaco.



Área mayor de Oficina: Crudos tipo 2 del área mayor de Oficina Inferior se correlacionan con crudos de los campos de la Estructura de Anaco. Éstos a su vez se correlacionan con las lutitas maduras de Oficina Inferior.

Para los crudos tipo 3 que son los más abundantes del área mayor de Oficina, no está muy clara su correlación con rocas de la Formación Oficina, pero si se hizo una correlación con rocas Cretácicas de San Antonio y Querecual, en menor grado con rocas de la Formación Tigre.

Talukdar et al. (1986) realizaron una evaluación geoquímica regional de las rocas fuente de las formaciones La Luna y Querecual y también una estimación cuantitativa de sus capacidades para generar hidrocarburos. Los resultados obtenidos indican que las rocas fuente de la Formación Querecual en el área norte de la Serranía del Interior y parte norte de la sub-cuenca de Maturín presentan concentraciones de carbono orgánico total (COT) entre 0,4-6,6%, materia orgánica principalmente amorfa, tipo querógeno II. Su calidad como rocas fuente con excepción de la parte sur es similar a la Formación La Luna. La parte sur posee COT 1,46% e índice de hidrógeno más bajo (inmaduro) comparado con La Luna. Su madurez térmica en el área en estudio varía de madura a sobremadura, siendo su capacidad promedio para generar petróleo de $56 \cdot 10^6$ barriles/ Km^3 para la parte sur y $152 \cdot 10^6$ barriles/ Km^3 para el resto del área.

Tocco et al. (1993) realizaron el estudio geoquímico de rocas fuente pertenecientes a la Formación Carapita y de crudos presentes ubicados en la sub-cuenca de Maturín. Los resultados obtenidos para la cantidad de carbono orgánico total (COT) en rocas de la Formación Carapita se encuentran entre 0,69-6,83% con un promedio de 1,74%. En cuanto al tipo de materia orgánica se observaron dos facies orgánicas: hacia la base de la secuencia el COT e índice de hidrógeno (IH) son altos, al



igual que el índice de oxígeno (IO) disminuye con la profundidad, lo que indica que la mejor facies para generar hidrocarburos es la presente a mayor profundidad de la secuencia estudiada. En cuanto al grado de madurez varia de madura a inmadura y para la sección inferior de la secuencia el grado de madurez es en ventana del petróleo. Los crudos estudiados presentaron una correlación aceptable con la materia orgánica de origen terrestre, presente en las rocas de la Formación Carapita. Este trabajo le da una nueva cara a los sistemas petrolíferos de la Cuenca Oriental, ya que evidencia la presencia de rocas fuente diferentes a las convencionales pertenecientes al Grupo Guayuta.

Alberdi et al. (1996) realizaron la clasificación genética para familias de crudos en la Cuenca Oriental de Venezuela, para esto usaron relaciones V/Ni y análisis de biomarcadores. Los resultados obtenidos indican que hay cuatro familias de crudos con características genéticas diferentes. Dos familias de crudos ($A = V/Ni\ 3,6$ y $B = V/Ni\ 5,2$) fueron generados por rocas anóxicas a euxínicas de edad Cretácica Superior con cambios de facies orgánicas. La tercera familia de crudos ($V/Ni = 0,73$) puede estar relacionada con otra facies orgánica que posea mayor materia orgánica de origen terrestre. La última familia de crudos posee ($V/Ni = 0,3$) características de ambiente depositacional sub-óxico a disóxico y estudios realizados anteriormente coinciden con los obtenidos, lo que indica que éstos se pueden correlacionar con rocas fuente Terciarias de origen terrestre.

Alberdi y López (1999) radican la importancia de biomarcadores específicos como el 18 α (H)-oleanano para correlacionar crudos de edad Terciaria en las principales cuencas de Venezuela. En base a estudios anteriores y los datos obtenidos para el 18 α (H)-oleanano corroboran la presencia de rocas fuente Terciarias con materia



orgánica terrestre. También indican que la presencia de oleanano en extracto de rocas Cretácicas Superior y Terciario, generan una ambigüedad en cuanto a la procedencia terrestre de ciertos crudo de la Cuenca Oriental de Venezuela.

Chigne y Blanco (2000) realizaron un estudio en la región nor-central de la Cuenca Oriental de Venezuela con el fin de identificar y estudiar el potencial de las rocas fuente Terciarias; determinar la evolución térmica de la región y reconstruir los procesos de generación, migración y entrapamiento de hidrocarburos, esto como parte de la evaluación integral de los sistemas petroleros Terciarios más relevantes del área. Para esto interpretaron información de líneas sísmicas, estudios geoquímicos de rocas de afloramientos y pozos y estudios geoquímicos de biomarcadores.

Los análisis indicaron que existen al menos cinco potenciales rocas fuente, tres de ellas Terciarias presentes en las megasecuencias de fosa (foredeep) y dos Cretácicas. La Formación Vidoño del Paleoceno indica un buen potencial para generar hidrocarburos, mientras que las rocas de edad Cretácica se encuentran hoy en día a grandes profundidades por lo que dejaron de ser activas hace tiempo. El querógeno de las rocas fuente Terciarias es básicamente una mezcla de los tipo II+III y los mayores espesores de las potenciales rocas fuente Terciarias se desarrollaron en la región nor-noreste. Esto sugiere la existencia de importantes áreas generadoras de hidrocarburos Terciarios en esa región.

Los estudios de biomarcadores permitieron identificar crudos generados de rocas Cretácicas y Terciarias, también se ha corroborado con estudios isotópicos y correlaciones roca fuente-crudo.

El modelaje geoquímico indica que la principal etapa de expulsión de hidrocarburos de rocas fuente Oligo-Miocenas, ocurrió en los últimos 15 m.a. en la



depresión del norte de Anzoátegui, por el peso de la columna de sedimentos sobre la roca fuente. En el flanco meridional de la serranía el proceso de expulsión empezó hace 12 m.a., por efecto de carga tectónica de los sedimentos sobre la roca fuente, asociado al levantamiento de la Serranía del Interior.

Gil (2001) realizó el estudio de muestras de núcleo y canal correspondientes a las formaciones San Juan, San Antonio, Vidoño, Merecure y Oficina. La primera etapa consistió en realizar la caracterización geoquímica de las rocas en estudio, evaluando cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica. La segunda parte consistió en realizar un análisis de biomarcadores.

Los resultados obtenidos indican que las muestras pertenecientes a las formaciones San Antonio, San Juan y Vidoño presentaron altas concentraciones de carbono orgánico y materia orgánica de origen terrestre (querógeno tipo III) y el potencial para generar hidrocarburos es muy pobre. Mientras que las formaciones Merecure y Oficina presentaron alto contenido de carbono orgánico y materia orgánica tipo terrestre (querógeno tipo III) pero con proporción de hidrógeno mayor a lo esperado para este tipo de querógeno; el potencial para generar hidrocarburos en estas dos últimas formaciones fue alto. Los intervalos con mayor potencial generador fueron identificados en el miembro Azul, Miembro Moreno, Miembro Colorado de la Formación Oficina y en la Formación Merecure.

Además se evaluaron biomarcadores en un crudo procedente del área Carisito-Aguasay, identificándolo como de origen terrestre y de edad Terciaria. Ésto llevó a establecer una correlación positiva crudo-roca fuente entre las lutitas de la Formación Merecure y el crudo procedente de Carisito-Aguasay, indicando que éste se generó a partir de una roca fuente con características similares a las lutitas de Merecure.



Moré (2007) realizó el análisis de rocas pertenecientes a las formaciones Querecual, San Antonio, Carapita, Oficina y Merecure, con la finalidad de evaluar su potencial como rocas fuente de hidrocarburos. Esto se obtuvo por medio de diversas técnicas analíticas (pirólisis Rock-Eval, petrografía orgánica, análisis de biomarcadores). Además analizó un conjunto de crudos con el fin de determinar su origen y otras características genéticas.

Los resultados obtenidos sugieren que la Formación Merecure posee las mejores características para la generación de hidrocarburos. Mientras que las formaciones Carapita, Oficina y San Antonio se consideran rocas fuente efectivas. La Formación Querecual presenta dos facies orgánicas, una con materia orgánica principalmente de origen marino y otra con un mayor aporte de materia orgánica terrestre.

Para los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco analizados se encontraron tres familias de crudos que pueden clasificarse como pesados-biodegradados, con madurez intermedia, condiciones de sedimentación similares y originados por un aporte de materia orgánica de procedencia marina en la roca fuente.

Quintero (2007) realizó la caracterización de biomarcadores del bitumen y su posible relación con parámetros inorgánicos en rocas del pozo La Vieja VZ-1X, Cuenca Oriental de Venezuela. Esto con la finalidad de estudiar y relacionar parámetros orgánicos, basados en biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos del bitumen, con parámetros inorgánicos que permitan definir la posibilidad de rocas fuente del Terciario en la Cuenca Oriental de Venezuela.

Los resultados obtenidos indican que existen 14 muestras con potencial generador de hidrocarburos, el azufre se asocia tanto a las fases orgánicas como inorgánicas. La materia orgánica presente es predominantemente de origen terrestre



con influencia marina en algunas muestras depositadas bajo condiciones disóxicas a subóxicas, con salinidades reducidas, típicas de medios continentales.

Por último el intervalo estratigráfico estudiado corresponde en su totalidad a la Formación Naricual, constituyente del Grupo Merecure. Del mismo modo, los principales constituyentes son aluminosilicatos, preferencialmente del grupo de las arcillas, junto con cristales de sulfuros y abundantes vetas de materia orgánica que para lutitas e igualmente para las areniscas, solo que hay presencia de siderita, en vez de sulfuro. Además estas rocas son maduras, y pueden ser ubicadas dentro de la ventana del petróleo, pudiendo de esta manera contribuir a la generación de hidrocarburos en la Cuenca Oriental de Venezuela y en la sub-cuenca de Maturín.

Rodríguez (2008) realizó el estudio de posibles rocas fuente de edad Terciaria, pertenecientes al núcleo exploratorio QG-29S, ubicado en el Campo Quiamare, de la sub-cuenca de Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela. El estudio se basó principalmente en la determinación de la composición mineralógica mediante difracción de rayos-x; concentraciones de carbono total (C_t), carbono carbonático (C_{inorg}) y carbono orgánico total (COT). De 44 muestras estudiadas obtuvo 7 rocas con valores de COT superiores a 2%, lo que indica que esos intervalos de rocas poseen potencial para generar o haber generado hidrocarburos.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Etapa de muestreo: Las rocas analizadas corresponden a muestras del núcleo exploratorio QG-29S, ubicado en el campo Quiamare, de la sub-cuenca de Maturín al norte de la Cuenca Oriental de Venezuela (*figura 16*). El núcleo provino de la nucleoteca de PDVSA-El Chaure, estado Anzoátegui y consistió en una secuencia vertical comprendida entre 3761,9 y 3794,5 metros (12343 y 12449 pies) de profundidad.

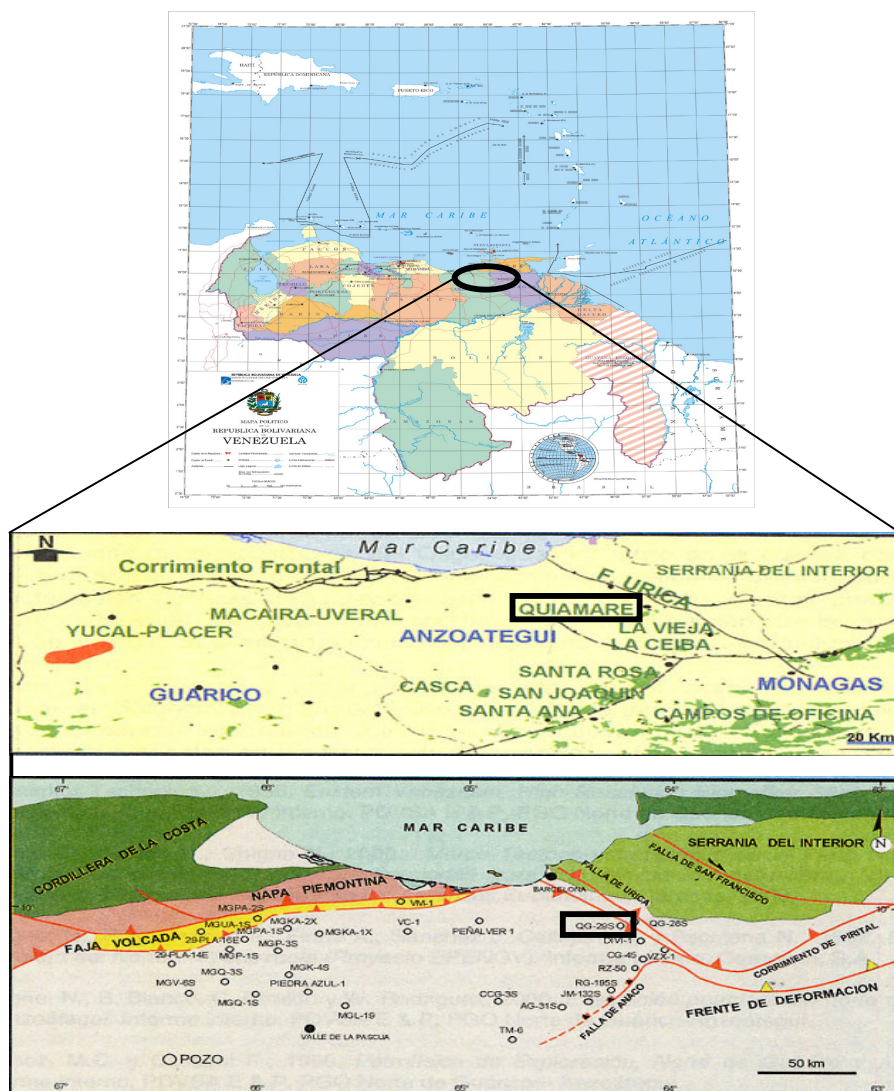


Figura 16. Ubicación geográfica del pozo QG-29S en el campo Quiamare (Chigne y Blanco 2000).



3.2. Criterio de selección de las muestras: De las 44 muestras de mano separadas por Rodríguez (2008), aquellas cuyas concentraciones de carbono orgánico total son mayores a 2,0% fueron utilizadas para realizar los análisis de biomarcadores, ya que se consideran rocas con potencial para generar hidrocarburos y poseen la cantidad necesaria de bitumen para realizar este tipo de estudios. De esta manera se tomaron 5 muestras correspondientes a lutitas y 2 areniscas intercaladas con lutitas (ANEXO 1).

3.3. Tratamiento físico de las muestras: Se tomó aproximadamente 20 gramos de fragmentos de cada roca a estudiar y luego se pulverizó cada una en un equipo marca Shatterbox hasta llevar la muestra a un tamaño homogéneo y muy fino.

3.4. Tratamiento químico de las muestras: Se realizaron procesos de separación de las diversas fracciones presentes en las muestras, tanto las fases orgánicas de las inorgánicas y dentro de las fracciones orgánicas los saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

3.4.1. Extracción del bitumen en lutitas y materia orgánica soluble (MOS) en areniscas: Se colocaron 20 gramos de roca pulverizada en un dedal de celulosa de pequeño tamaño, previamente pesado. Luego se procedió a la extracción Soxhlet utilizando como solvente diclorometano en una campana de extracción. Se dejó en reflujo por 24 horas o hasta observar que el solvente se tornaba incoloro.

Posteriormente se rotoevaporó el solvente a 40 °C, se trasvasó el bitumen a un vial previamente pesado; y se dejó evaporar el solvente en exceso presente en este para posteriormente determinar el rendimiento de la extracción.

3.4.2. Método de separación SARA: El bitumen está compuesto por 4 fracciones las cuales son hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y



asfaltenos. Cada una presenta un rango de polaridad determinado y es esa propiedad química en la que se basa esta metodología para separar cada fracción. El método SARA consiste en separar cada una de estas fracciones presentes en el bitumen. Para ello se realizan dos pasos:

3.4.2.1. Separación de los maltenos y asfaltenos por precipitación de asfaltenos:

En este caso no fue necesario separar la fracción de asfaltenos de los maltenos, ya que la cantidad de bitumen extraído era muy baja. De esta forma la cantidad de asfaltenos a ser precipitados sería mínima. Por lo tanto se procedió a separar la fracción de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y por diferencia se cuantificó la cantidad de asfaltenos.

3.4.2.2. Separación de los maltenos: Se procedió a separar cada fracción en base a interacciones intermoleculares entre la fase estacionaria y la fase móvil (cromatografía de adsorción en columna). Se montaron columnas de aproximadamente 30 cm de longitud empacadas con alúmina activada. Primero se eluyó la fracción de los hidrocarburos saturados, con n-hexano. Los aromáticos se eluyeron posteriormente con tolueno y las resinas fueron eluidas de la columna con una mezcla tolueno/metanol 70:30 v/v.

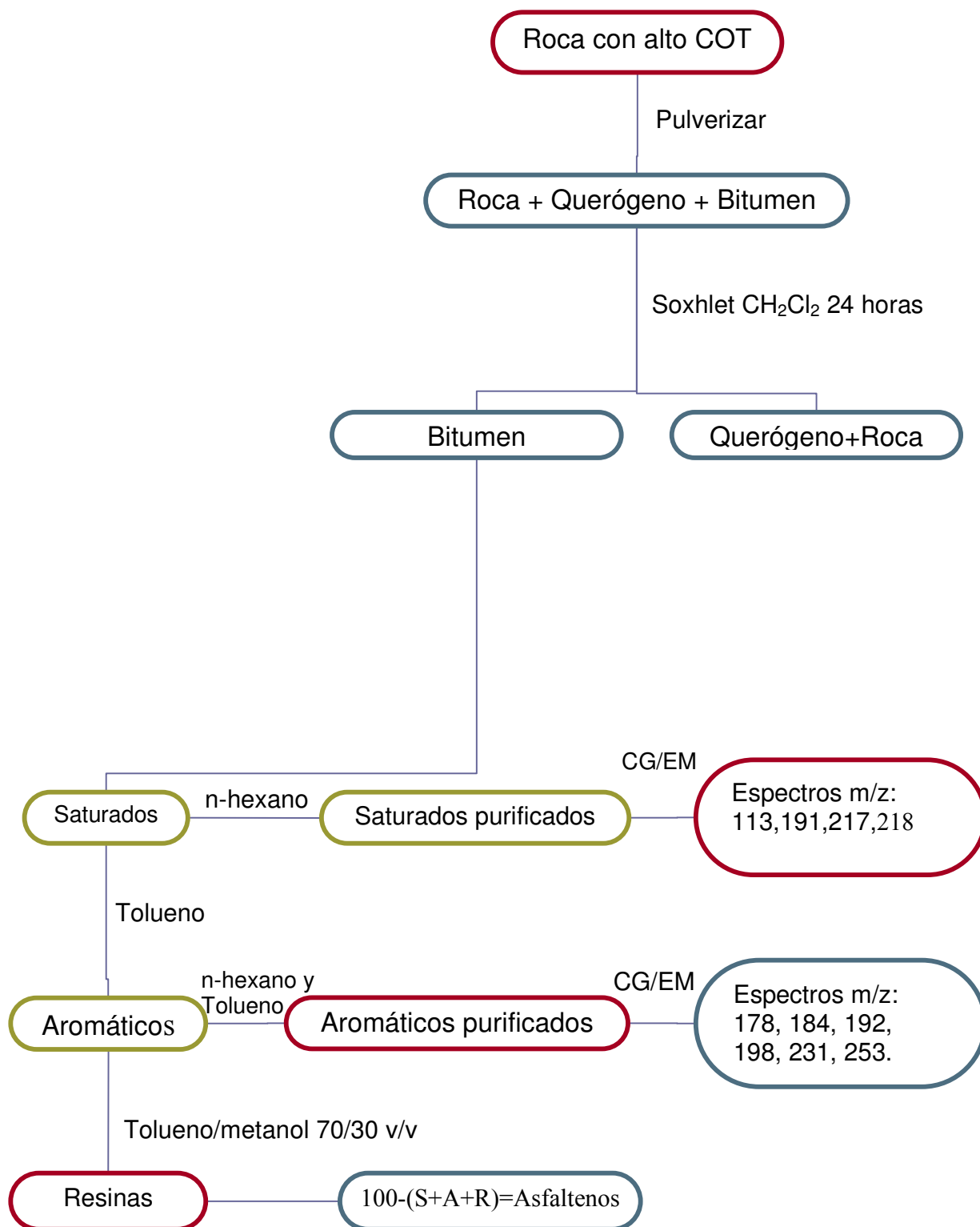
Para garantizar la pureza de las fracciones se llevó a cabo una doble cromatografía; los hidrocarburos saturados se sometieron nuevamente a cromatografía de columna (utilizando pipetas Pasteur) con n-hexano para eliminar posible contaminación con los hidrocarburos aromáticos. Los aromáticos se trataron con n-hexano primero y luego con tolueno, con el fin de eliminar posible contaminación con hidrocarburos saturados y resinas respectivamente. Después de ser purificadas las



fracciones, el exceso de solvente se eliminó con rotovapor y cada fracción fue cuantificada.

3.5. Análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM): Una vez separadas las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos se pasó cada fracción por el instrumento de cromatografía de gases marca “*Agilent technologies 6890 N (Network GC System)*” acoplado a espectrometría de masas modelo “*Agilent technologies 5975 (inert mass selective detector)*”. La fracción de hidrocarburos saturados se midió en los iones m/z 113, 191, 217, 218. Mientras la fracción de hidrocarburos aromáticos se midió para los iones m/z 178, 184, 192, 198, 231 y 251.

3.6. Diagrama de la metodología experimental





4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se expondrán los resultados obtenidos con su debida interpretación.

La tabla 3 muestra los valores de carbono orgánico total (COT) para las muestras estudiadas, su litología (Rodríguez, 2008) y la concentración de bitumen extraída para cada una.

Tabla 3. Concentración de carbono orgánico total (COT), bitumen (ppm) y litología.

	COT (%)	Bitumen (mg/Kg _{roca})	Litología
QG-29S (6)	2,28	599	Lutita
QG-29S (13)	2,06	562	Arenisca con intercalaciones de lutita
QG-29S (17)	2,02	465	Arenisca con intercalaciones de lutita
QG-29S (21)	2,41	486	Lutita
QG-29S (22)	2,73	654	Lutita
QG-29S (23)	2,64	688	Lutita
QG-29S (27)	2,14	599	Lutita

Las muestras a estudiar corresponden a un conjunto de rocas presentes en el intervalo estratigráfico comprendido entre las profundidades 3794,5 metros (12449 pies) hasta 3761,9 metros (12342 pies) del núcleo QG-29S. Para este estudio se tomaron aquellas muestras cuyos valores de carbono orgánico total (COT) corresponden al necesario para considerarlas posible roca fuente, es decir al menos 2% para rocas lutíticas y 0,6% para rocas carbonáticas (Hunt, 1995). En base a esto se tomaron 7 muestras cuyos valores de COT son mayores del 2% (Tabla 3, Rodríguez, 2008). La muestra con mayor COT corresponde a una lutita de color gris oscuro a negro, cuyo valor es de 2,73 y la de menor valor es una arenisca gris con intercalaciones de lutitas, con un valor de 2,02; todas las demás muestras se encuentran entre estos valores y corresponden a cuatro lutitas y una arenisca intercalada con lutitas. Hay que resaltar



que las dos muestras con menor concentración de COT corresponden a las areniscas intercaladas con lutitas; esto es de esperarse, ya que las condiciones de sedimentación donde se deposita este tipo de material (sedimentos tamaño arena), no son favorables para la preservación y acumulación de la materia orgánica. Por lo tanto, la materia orgánica presente en estas muestras debe estar asociada a los intervalos lutíticos intercalados en las areniscas (querógeno+bitumen) y también puede haber acumulación de materia orgánica soluble (MOS) generado por los intervalos lutíticos; ya que en la descripción de muestra de mano (Rodríguez, 2008) se logró identificar porosidad secundaria por fractura en las areniscas, con posible acumulación de materia orgánica en éstas. Esto indica que pudo ocurrir la migración primaria y expulsión del bitumen desde los intervalos lutíticos hacía las areniscas.

Por otra parte, se observa que la cantidad de bitumen extraído en las muestras sigue la misma tendencia que los valores de COT en la mayoría de los casos (*figura 17*), lo que indica que las muestras de lutitas poseen la capacidad para generar hidrocarburos ya que tienen materia orgánica soluble (bitumen), la cual se genera si éstas poseen el tipo de materia orgánica adecuado y el grado de madurez necesario. En el caso de los intervalos arenosos, se tiene que las lutitas presentes en estas rocas igualmente poseen la capacidad para generar hidrocarburos y parte de estos han sido expulsados y acumulados en las areniscas.

También se tiene que rocas cuya concentración de bitumen se encuentra entre 500 y 1500 ppm son consideradas como buenas rocas generadoras de hidrocarburos (Hunt, 1995), tal es el caso de las muestras lutíticas en estudio (tabla 3) donde los valores de bitumen se encuentran entre 465 y 688 ppm.

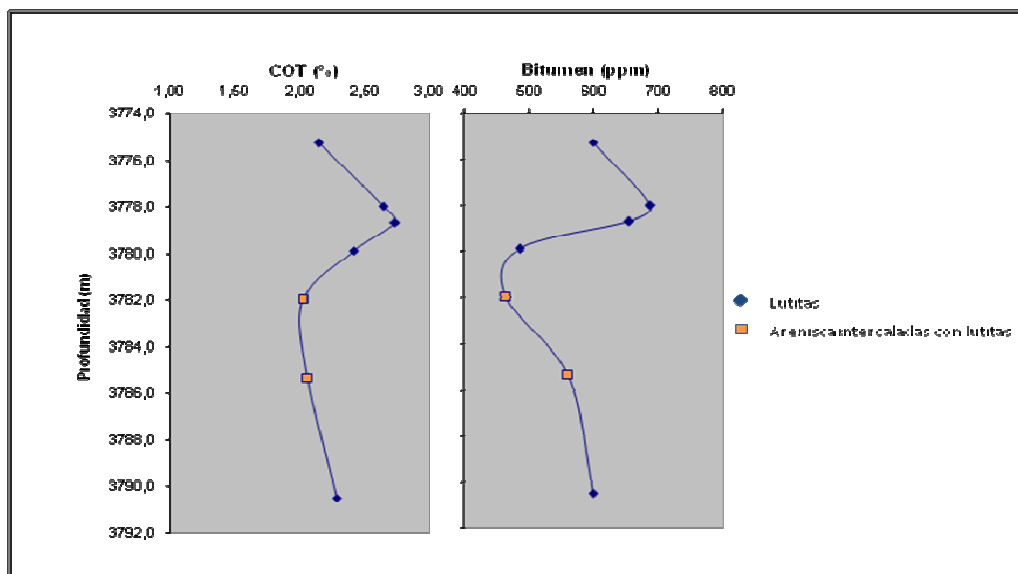


Figura 17. Concentración de carbono orgánico total y bitumen, en función de su profundidad, para las muestras del núcleo QG-29S en el intervalo estratigráfico estudiado.

Composición SARA del bitumen

La composición SARA del bitumen da una idea del tipo de materia orgánica predominante y a su vez el tipo de querógeno que la expulsa, ya que un alto contenido de materia orgánica húmica, generará principalmente compuestos aromáticos complejos, como resinas y asfaltenos. Mientras que, si el aporte de materia orgánica fuese del tipo sapropélico, habría mayor proporción de hidrocarburos saturados (Hunt, 1979). Como se puede observar en la tabla 4 donde se presenta la composición SARA de las muestras en estudio, al igual que el diagrama ternario (*figura 18*), se tiene que en todos los casos los constituyentes principales corresponden a las resinas y asfaltenos con más del 50%, seguido de los hidrocarburos saturados y aromáticos en similar proporción (aproximadamente 20% c/u). Esto podría indicar que el principal aporte de materia orgánica en el momento de la sedimentación correspondía a material húmico, típico de ambientes terrestres o transicionales con alta influencia continental, lo que



generaría un querógeno tipo III o II. Ahora hay que tener en cuenta que esto es un parámetro grueso y que esta información tiene que ser corroborada con otros indicadores más confiables, ya que la composición SARA también es afectada por la etapa de madurez en que se encuentra el querógeno; el cual genera principalmente hidrocarburos de alto peso molecular como resinas y asfaltenos en etapas tempranas de madurez, y a medida que incrementa la madurez, el craqueo de las moléculas es mayor y produce hidrocarburos de menor peso molecular (saturados y aromáticos) hasta llegar a su máxima etapa de madurez donde se produce principalmente gas húmedo o seco.

Por lo tanto, la composición SARA del bitumen presente en las rocas lutíticas, puede ser producto del grado de madurez en que se encuentran las muestras. Esto será comprobado posteriormente con la información obtenida para el tipo de materia orgánica y el grado de madurez que ésta posee.

Tabla 4. Composición SARA del bitumen

	%Saturados	%Aromáticos	%Res+Asf
QG-29S (6)	42,0	10,4	47,6
QG-29S (13)	N.D.	N.D.	N.D.
QG-29S (17)	24,0	5,4	70,6
QG-29S (21)	12,9	12,5	74,0
QG-29S (22)	26,7	15,4	57,9
QG-29S (23)	20,4	11,8	67,8
QG-29S (27)	34,8	67,8	57,3

N.D.= No determinado

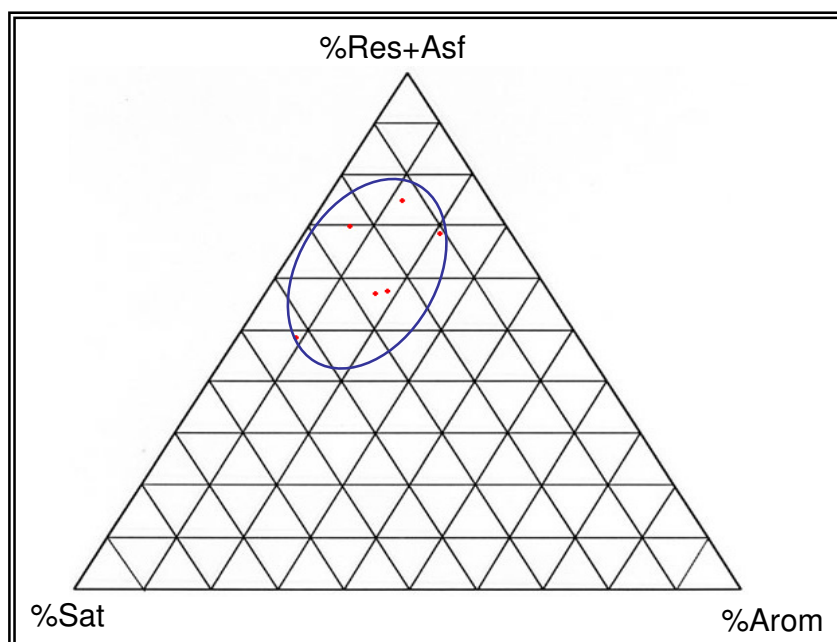


Figura 18. Proporción de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas+ asfaltenos (Composición SARA).

Análisis de biomarcadores

A continuación se presentaran los resultados obtenidos y su correspondiente interpretación. Pero es importante destacar que ningún parámetro es lo suficientemente determinante por si solo para llegar a una conclusión; sino que será el conjunto de parámetros los que permitirán establecer una interpretación decisiva. Por lo tanto, primero se analizará cada parámetro en función de su utilidad (tipo de materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación, grado de madurez) y posteriormente se recapitularán e integrará la información obtenida para llegar a la interpretación geoquímica en el intervalo del núcleo estudiado.

TIPO DE MATERIA ORGÁNICA:

El primer parámetro utilizado para determinar el tipo de materia orgánica es la distribución de n-alcanos en los espectros m/z 113. En éstos se observa que la distribución de n-alcanos es más abundante hacia los n-alcanos de menor peso

molecular ($<n\text{-C}_{25}$), siendo los más abundantes el $n\text{-C}_{19}$ y $n\text{-C}_{22}$ en la mayoría de los casos (figura 19). Esto podría indicar que la principal fuente de materia orgánica es de origen marino, ya que los organismos procedentes de estos ambientes se caracterizan por poseer n-alcanos y n-ácidos grasos de bajo peso molecular (Peters et al., 2005).

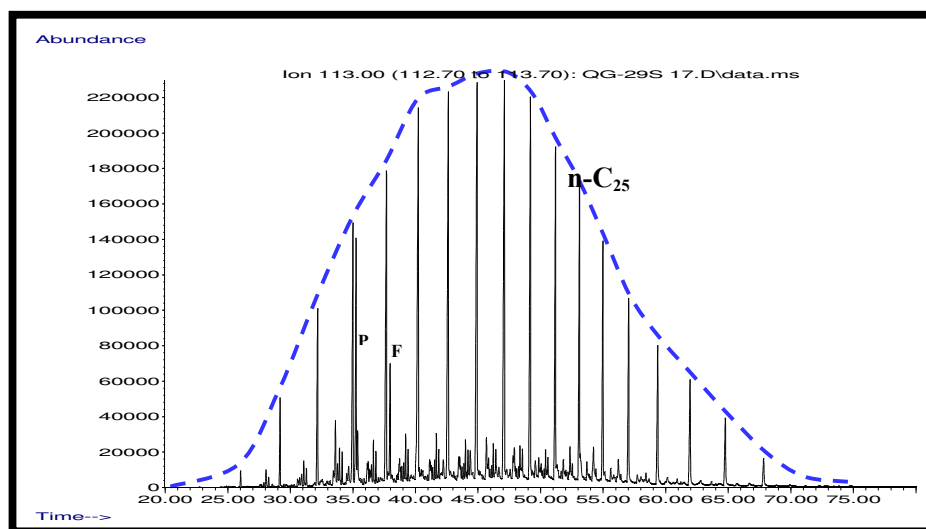


Figura 19. Distribución unimodal de n-alcanos para la muestra QG-29S (17), con máximo en $n\text{-C}_{22}$.

Una manera numérica de representar esto es con el índice terrestre/marino (TAR, higher terrigenous/aquatic ratio), donde se comparan los n-alcanos de alto peso molecular (C_{27} , C_{29} , C_{31}) con los de bajo peso molecular (C_{15} , C_{17} , C_{19}). Los valores obtenidos están entre 0,15 y 0,84 (tabla 5) lo que indica que hay una predominancia de n-alcanos de bajo peso molecular respecto a los de alto peso molecular ($\text{TAR} < 1$), esto podría asociarse a un aporte de materia orgánica principalmente marino o que el grado de madurez alcanzado por la roca ha alterado la distribución de éstos al sufrir craqueo térmico (Killops y Killops, 1993). Por lo tanto hay que tener precaución a la hora de realizar interpretaciones basándose únicamente en este indicador ya que hay que corroborar con otros parámetros, si la distribución está controlada por el tipo de materia orgánica o si el grado de madurez alcanzado ha alterado ésta.



Tabla 5. Parámetros de n-alcenos e isoprenoides para las muestras en estudio.

Muestra	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	P/F	CPI ¹	OEP ¹	OEP ²	TAR
QG-29S (6)	0,78	0,43	1,28	0,89	0,92	0,98	0,74
QG-29S (13)	0,70	0,50	1,67	0,67	1,00	1,02	0,84
QG-29S (17)	0,87	0,27	2,09	0,67	1,02	0,96	0,52
QG-29S (21)	0,64	0,24	0,42	0,75	0,98	0,98	2,40
QG-29S (22)	0,49	0,22	1,68	0,55	1,00	1,09	0,15
QG-29S (23)	0,47	0,17	2,19	0,72	1,03	1,01	0,33
QG-29S (27)	0,48	0,14	2,68	0,80	0,99	1,01	0,57
Media	0,63	0,28	1,44	0,72	0,99	1,01	0,79
Desv. Est.	±0,16	±0,14	±0,59	±0,11	±0,04	±0,04	±0,75

CPI¹, OEP¹, OEP², TAR ver Tabla 1, pg 20.

La proporción de terpanos tricíclicos y tetracíclicos también son indicadores del tipo de materia orgánica. Como se observa en los espectros m/z 191 la señal más intensa corresponde al C₂₃₋₃ seguida del C₂₄₋₃ y en muy pocos casos el C₂₁₋₃ supera al anterior (figura 20). La relación C₂₃₋₃/(C₂₄₋₄+C₂₃₋₃) presenta valores entre 0,86 y 0,90 (tabla 6), lo que refleja que hay un mayor aporte de materia orgánica de origen marino o lacustrino que terrestre, ya que los terpanos tricíclicos se asocian con constituyentes de las membranas procariotas encontradas en altas concentraciones en rocas con gran contenido de Tasmanitas. Estas algas se han encontrado en rocas fuente carbonáticas de origen lacustrino y marino (Peters et al., 2005).

Otro biomarcador presente en el fragmentograma m/z 191 corresponde al 18 α + β (H) oleanano, este es un indicador del tipo de materia orgánica, ya que es un constituyente principal y abundante de las plantas angiospermas (plantas superiores) (Peters et al., 2005). Los valores obtenidos para este índice están entre 3,67 y 8,20 (tabla 6), lo que se asocia a bajo aporte de materia orgánica de origen terrestre (<10%). Para dos muestras la señal correspondiente al oleanano no se distingue (muestras 13 y 21), lo que puede indicar que está ausente.

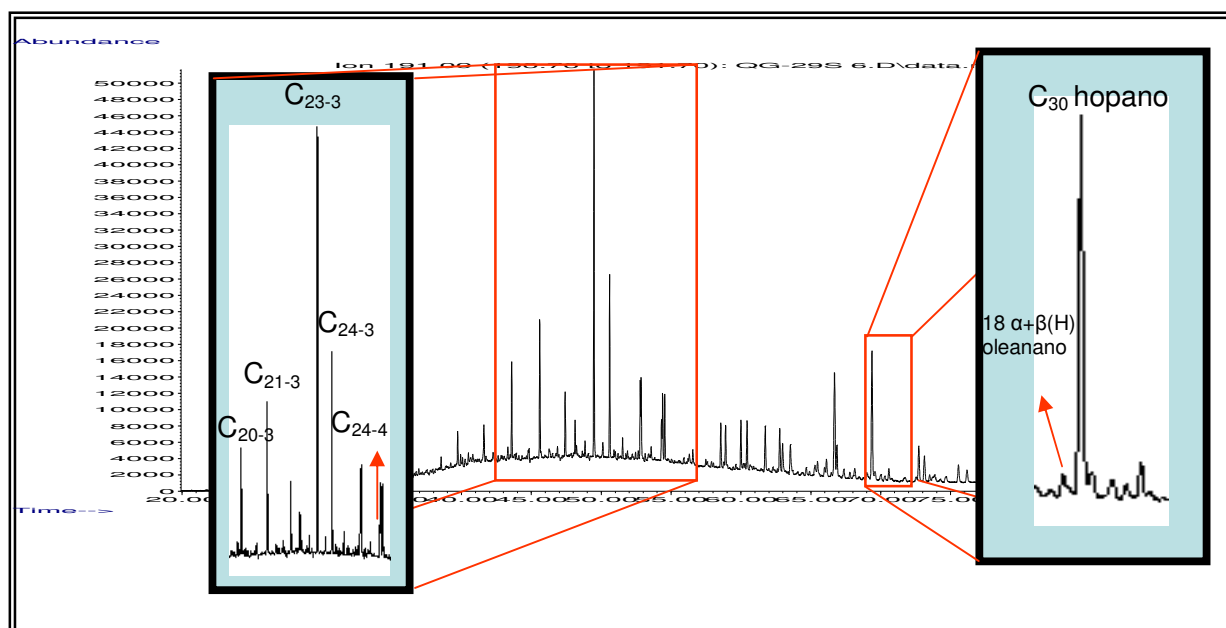


Figura 20. Fragmentograma m/z 191, resaltando las relaciones C_{23-3}/C_{24-4} y C_{30} hopano/ $18 \alpha+\beta(H)$ Oleanano en la muestra QG-29S (6).

Por otra parte, en el fragmentograma m/z 217 se tiene un parámetro importante como lo es la distribución de esteranos. La tendencia para todas las muestras es la observada en la figura 21 donde la distribución de esteranos es $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ lo que indica de manera general que hubo mayor aporte de materia orgánica marina que terrestre. Además se puede observar picos con una intensidad importante correspondientes a los diasteranos, los cuales son generados a partir de los esteroides durante la diagénesis por catálisis de las arcillas (Peters et al., 2005); esto es de esperarse ya que la litología de las muestras estudiadas es del tipo siliciclástica, conteniendo una alta proporción de arcillas.

También se puede observar, en función de la concentración de los $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ esteranos (figura 22), que las muestras se encuentran ubicadas en el campo asociado a materia orgánica de origen marino y terrestre (transicional) (Liu y Lee, 2004). Esto refleja igualmente el aporte tanto de materia orgánica marina como terrestre, sugiriendo

que el tipo de querógeno presente en las muestras estudiadas en el intervalo estratigráfico comprendido entre las profundidades 3761m a 3794m es del tipo II. El índice de esteranos va de 0,40 a 0,53 (tabla 6), lo que indica que el esterano predominante es el C₂₇ asociado a su precursor biológico el colesterol (algas rojas), presente en ambientes marinos (Peters et al., 2005), lo que sugiere que el aporte de materia orgánica marina fue importante.

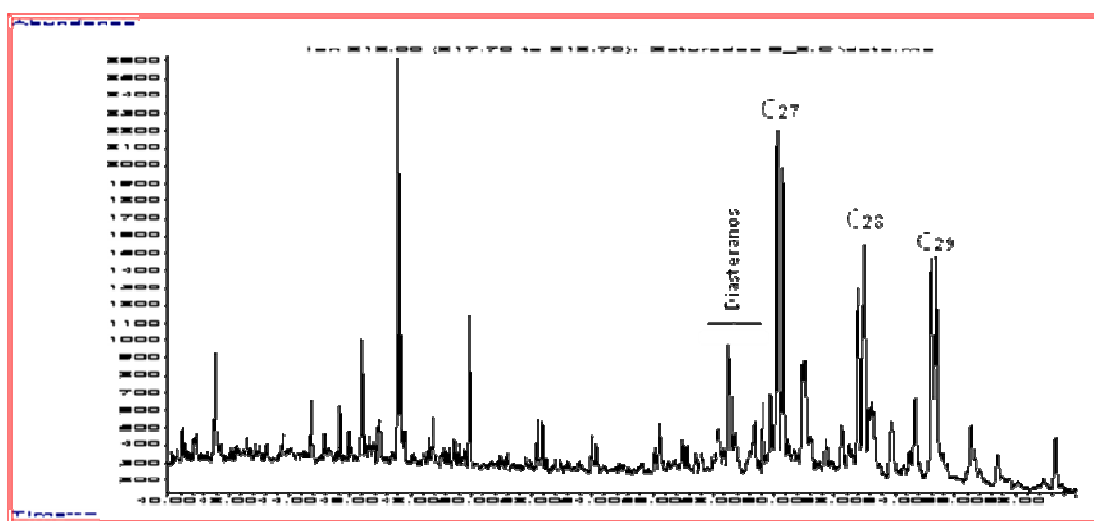


Figura 21. Fragmentograma m/z 218, reflejando la intensidad de las señales de los C₂₇, C₂₈ y C₂₉ esteranos para la muestra QG-29S (6).

A modo de recapitulación y con la finalidad de integrar cada uno de los parámetros ya mencionados, se puede decir que en función de éstos, el tipo de materia orgánica que está presente en todas la muestras, es del tipo transicional con un mayor aporte de materia orgánica del tipo marina sobre la continental; por lo tanto el tipo de querógeno presente en las muestras estudiadas es del tipo II; a su vez no es perceptible grandes cambios en las facies orgánicas entre las muestras. En cuanto a la materia orgánica presente en las muestras de areniscas (13 y 17), ésta corresponde a la materia

orgánica originaria de las lutitas intercaladas en las muestras de arenisca e igualmente corresponde a un querógeno tipo II.

Tabla 6. Parámetros de terpanos, hopanos y esteranos obtenidos a partir de los fragmentogramas m/z 191 y 217.

Muestra	C_{23-3}/C_{24-4}	Io	Ts/Tm+Ts	$C_{31S}/C_{31}(S+R)$	$C_{32S}/C_{32}(S+R)$	$C_{33S}/C_{33}(S+R)$	$C_{35}/C_{35}+C_{34}$	$C_{29} \beta\beta/C_{29}(\alpha\alpha+\beta\beta)$	$\alpha\alpha\alpha C_{29S}/C_{29}(S+R)$	Ind Est
QG-29S (6)	0,90	5,71	0,48	0,57	0,57	0,58	0,45	0,52	0,49	0,51
QG-29S (13)	0,86	N.D.	0,51	0,57	0,58	0,61	0,41	0,49	0,46	0,52
QG-29S (17)	0,88	3,67	0,56	0,56	0,58	0,61	0,41	0,48	0,50	0,47
QG-29S (21)	0,86	N.D.	0,50	0,58	0,61	0,61	N.D.	0,50	0,53	0,53
QG-29S (22)	0,90	5,02	0,54	0,56	0,59	0,58	0,48	0,50	0,50	0,47
QG-29S (23)	0,89	8,20	0,48	0,58	0,59	0,56	0,54	0,49	0,50	0,43
QG-29S (27)	0,89	5,60	0,57	0,56	0,58	0,63	0,48	0,59	0,59	0,40
Media	0,88	6,09	0,52	0,57	0,59	0,60	0,46	0,51	0,51	0,48
Desv. Est.	$\pm 0,02$	$\pm 1,38$	$\pm 0,04$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,05$	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$

N.D.= No determinado

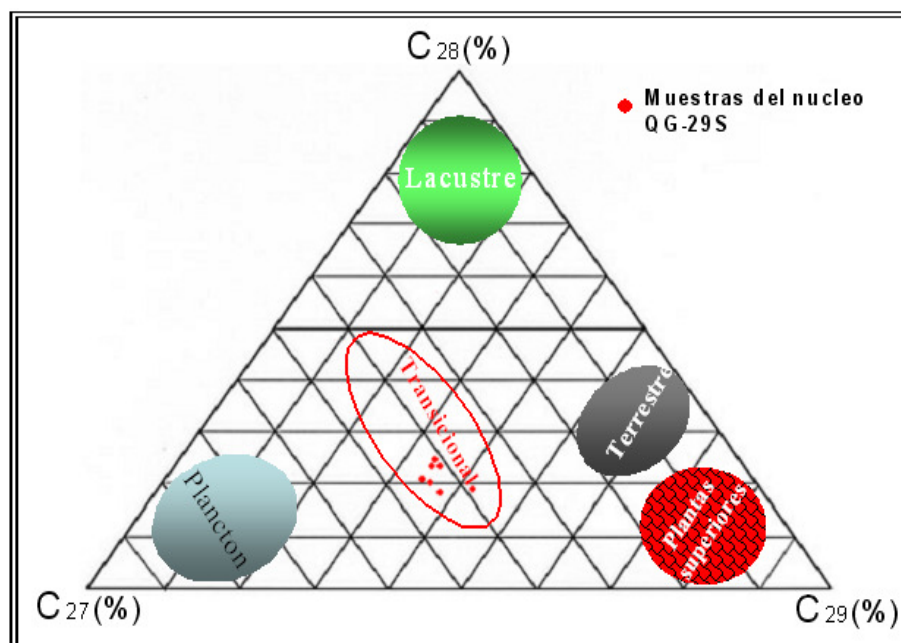


Figura 22. Diagrama ternario para los C_{27} - C_{28} - C_{29} Esteranos y relación con el tipo de materia orgánica para las muestras en estudio del núcleo QG-29S (modificado de Liu y Lee, 2004).



CONDICIONES PALEOAMBIENTALES DE SEDIMENTACIÓN:

Los resultados obtenidos para la relación pristano/fitano indican que hay cinco muestras que presentan valores $P/F > 1$; para este grupo de muestras se deduce que las condiciones paleoambientales de sedimentación fueron de subóxicas a disóxicas, mientras que la muestra QG-29S (21) presenta un valor $P/F < 1$ asociado a condiciones más reductoras, tipo anóxicas (tabla 5, pg. 46). Hay que resaltar que los valores de pristano y fitano en las muestras QG-29S (13 y 17) de areniscas con intercalaciones de lutitas reflejan las condiciones paleoambientales de sedimentación que ocurrieron durante la preservación y acumulación de la materia orgánica en los intervalos lutíticos presentes en las areniscas. Ya que no es de esperarse que en un medio donde se sedimentan detritos tamaño arena pueda preservarse materia orgánica, debido a que la energía del medio es mayor y de igual manera la oxigenación de éste, lo que impide la preservación de materia orgánica.

Otra manera de predecir las condiciones paleoambientales de sedimentación es relacionando los isoprenoides pristano y fitano con los aromáticos metil-dibenzotiofenos y metil-fenantrenos (*figura 23*), donde se estima el tipo de ambiente y litología de la roca fuente para grupos de crudos (Hughes et al., 1995). Para las muestras en estudio se obtuvo que seis de ellas se encuentran localizadas en la zona correspondiente a ambiente marino o lacustrino (zona 4), pero es de esperarse que se asocie más a condiciones de un ambiente marino ya que la geología local indica que fue en este medio donde se llevó a cabo la sedimentación del intervalo estratigráfico en estudio. En cuanto a la muestra QG-29S(21) presenta condiciones más reductoras asociadas a un ambiente lacustrino pobre en azufre, pero igualmente la geología local, no muestra evidencias sobre posibles ambientes lacustrinos en el intervalo estratigráfico

estudiado, por lo que podría asociarse a un ambiente marino con condiciones más reductoras al resto de las muestras.

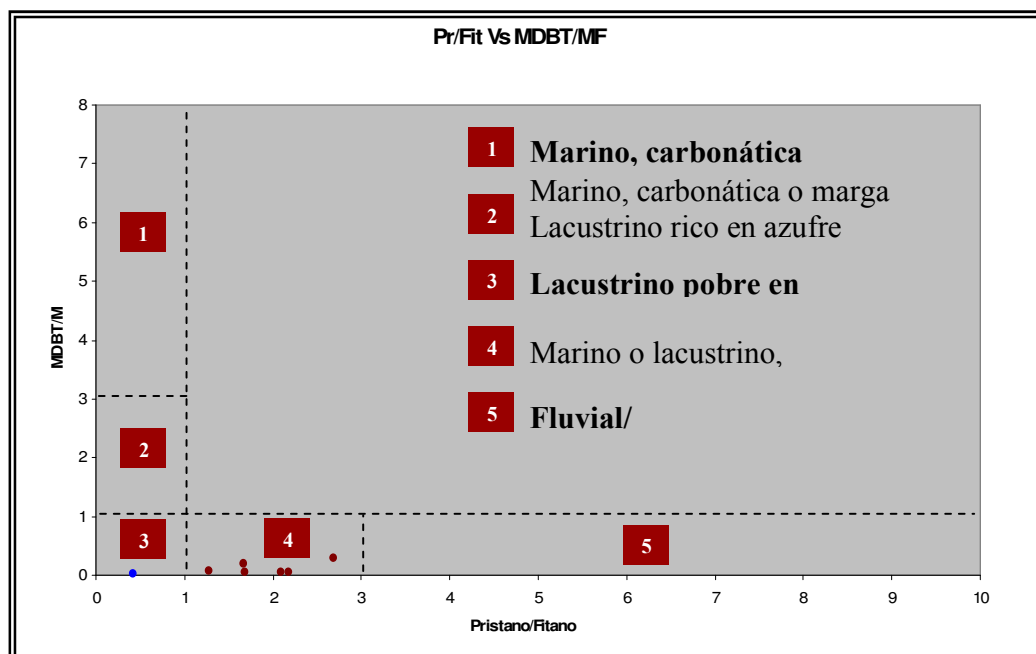


Figura 23. Relación isoprenoides/aromáticos, indicando el tipo de ambiente de sedimentación (Hughes et al., 1995).

Por otra parte, se tiene que el índice de hopanos permite determinar condiciones paleoambientales de sedimentación, partiendo de que, altas concentraciones de C_{35} indican condiciones muy reductoras; ya que las bacterias bajo estas condiciones consumen preferencialmente el C_{34} hopano y lo transforman en C_{35} hopano. En la muestra QG-29S(21) no se obtuvo buena resolución de las señales de los hopanos C_{34} y C_{35} por lo que no se pudo utilizar este índice para determinar condiciones paleoambientales de sedimentación. Para el resto de las muestras, la mayoría presenta una tendencia decreciente lo que sugiere que las condiciones del medio fueron subóxica a disóxica (figura 24), mientras que la muestra QG-29S(23) la tendencia es ligeramente creciente, siendo la relación $C_{34}:C_{35}$ 46:54, pero como se observa la relación entre ambos compuestos es muy similar, por lo que se podría decir que las

condiciones fueron igualmente de subóxicas a disóxicas. El índice de homohopanos para las muestras QG-29S(6-13-17-22-23-27) se encuentra entre 0,41 y 0,56 (tabla 6, pg. 49) lo que indica condiciones subóxicas-disóxicas (<0,60, Peters et al., 2005).

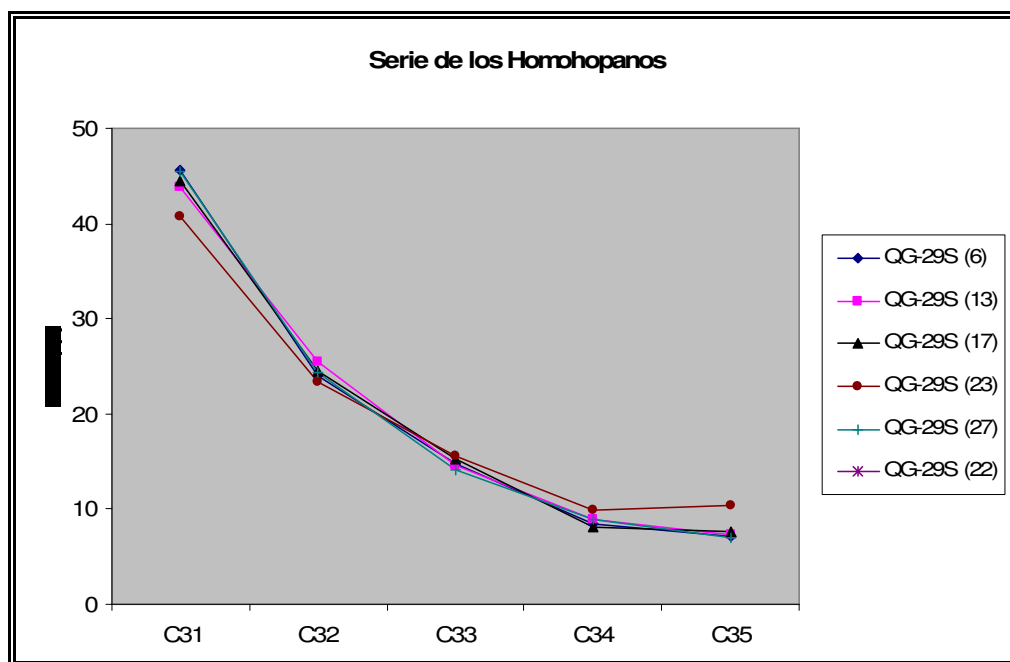


Figura 24. Serie de los homohopanos, para las muestras estudiadas.

Tabla 7. Valores porcentuales para la serie de los homohopanos.

Muestra	%C31 hopano	%C32 hopano	%C33 hopano	%C34 hopano	%C35 hopano
QG-29S (6)	45,5	24,0	14,8	8,5	7,1
QG-29S (13)	43,8	25,5	14,6	8,9	7,3
QG-29S (17)	44,5	24,5	15,2	8,2	7,6
QG-29S (21)	53,0	30,8	16,2	N.D.	N.D.
QG-29S (22)	40,3	24,6	15,3	10,1	9,7
QG-29S (23)	40,8	23,3	15,6	9,9	10,4
QG-29S (27)	45,5	24,4	14,2	8,9	7,0

N.D.=No determinado

A manera de resumen se puede decir que las condiciones paleoambientales de sedimentación para las muestras del intervalo estratigráfico estudiado, fueron de



subóxicas a disóxicas, lo que indica que la difusión de oxígeno fue de alta a intermedia, pero nunca lo suficientemente alta para que la tasa de oxidación de la materia orgánica fuese mayor a la tasa de sedimentación y preservación de ésta (Tissot y Welte, 1984). Esto suele ocurrir en ambientes transicionales (marinos-costeros), donde la energía del medio es de media a alta hacia las zonas proximales a la línea de costa (posible ambiente de sedimentación de las muestras QG-29S (13 y 17) debido a su granulometría) y va disminuyendo a medida que el ambiente de sedimentación se encuentra más distal a la línea de costa (posible ambiente de sedimentación de las muestras QG-29S (06-21-22-23-27)).

GRADO DE MADUREZ TÉRMICA:

El primer parámetro de madurez a emplear corresponden a la distribución de n-alcanos. Como se puede observar en la *figura 19* (pg. 45), la distribución de éstos es del tipo unimodal hacia los n-alcanos de menor peso molecular ($n\text{-C}_{25}$), lo que puede estar asociado al tipo de materia orgánica sedimentada. Pero como ya se mencionó anteriormente, el aporte de materia orgánica en las muestras estudiadas fue del tipo mixto, por lo que debería observarse una distribución bimodal en los n-alcanos. Por lo tanto, la distribución unimodal presente en las muestras es el producto del craqueo térmico de los n-alcanos de mayor peso molecular, debido a la madurez térmica alcanzada por las muestras.

También se tienen los índices OEP y CPI, los cuales se basan en comparar los n-alcanos de número de carbono par con los impar, ya que los organismos sintetizan ácidos grasos pares de manera preferencial y con el incremento de la madurez esa predominancia par-impar se pierde (Peters et al., 2005). Basado en esto se tiene que los valores de OEP son iguales o cercanos a 1 y CPI entre 0,55-0,89 (tabla 5, pg. 46), lo

que indica para el primer caso las muestras han perdido la predominancia par-impar y con el segundo índice aparentemente todavía existe un predominio de n-alcanos pares sobre los impares (*figura 25*). Estos valores sirven para comparar el estado de madurez entre las muestras, más no para predecir en que etapa de madurez se encuentran, ya que estos valores no están estandarizados, debido a que varían dependiendo del tipo de materia orgánica y el grado de madurez en que se encuentra. Por lo tanto, como se puede observar en la *figura 25* los valores para cada índice son muy similares entre muestras lo que indica que poseen el mismo grado de madurez y en este caso es de esperarse, ya que el intervalo estratigráfico en estudio es de muy poco espesor y la madurez entre éstas debe ser la misma, ya que se encuentran bajo las mismas características como profundidad, gradiente geotérmico, velocidad de soterramiento y características estructurales que son los responsables de madurar la materia orgánica.

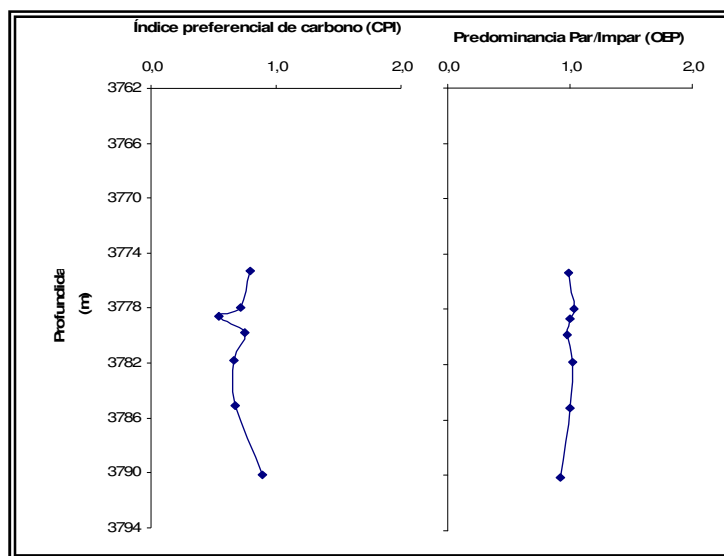


Figura 25. Valores de OEP y CPI en función de la profundidad para las muestras estudiadas.

En el fragmentograma m/z 191 se tiene como parámetro de madurez la relación T_s/T_m , los valores obtenidos se encuentran entre 0,48-0,57 con promedio $0,52 \pm 0,04$ lo



que indica que las muestras se encuentran en la etapa temprana de generación de hidrocarburos líquidos ($\approx 0,7 \%Ro$,¹). Por otra parte, también se cuenta con las relaciones entre los isómeros S y R de los homohopanos, los cuales alcanzan la mezcla racémica a muy temprana etapa de madurez ($< 0,60 \%Ro$,¹). Los valores obtenidos para la relación de los isómeros C_{32} tiene un promedio de $0,59 \pm 0,02$ (tabla 6, pg. 49), lo que indica que ya se ha alcanzado la mezcla racémica y la roca por lo menos ha alcanzado las etapas tempranas de generación de hidrocarburos líquidos ($\geq 0,6 \%Ro$,¹).

Por otra parte, los esteranos también son útiles para indicar el tipo de madurez, debido a la presencia de sus isómeros tanto $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$ como los S y R. Hay que resaltar que la racemización de los isómeros $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$ es alcanzada a una mayor madurez con valores de la relación $\alpha\alpha\alpha/\alpha\beta\beta$ entre 0,67-0,71 ($\approx 0,9 \%Ro$,¹) mientras que la relación S/R alcanza el equilibrio a valores de 0,51-0,55 ($\approx 0,8 \%Ro$,¹). Los valores obtenidos para los isómeros S y R se encuentran entre 0,46-0,59 con promedio $0,51 \pm 0,05$; esto indica que la mezcla racémica ha sido alcanzada por lo que se puede decir que las muestras al menos han alcanzado la etapa de generación de hidrocarburos líquidos ($\approx 0,8 Ro\%$). Para los isómeros $\alpha\alpha\alpha$ y $\alpha\beta\beta$ los valores se encuentran entre 0,49-0,58, con promedio de $0,51 \pm 0,04$ (tabla 6, pg. 49); esto indicando que la mezcla racémica no ha sido alcanzada y la madurez en que se encuentran las muestras es igualmente la correspondiente a la etapa de generación de hidrocarburos líquidos ($\approx 0,8 Ro\%$) (figura 26).

¹ figura 12, pg. 19

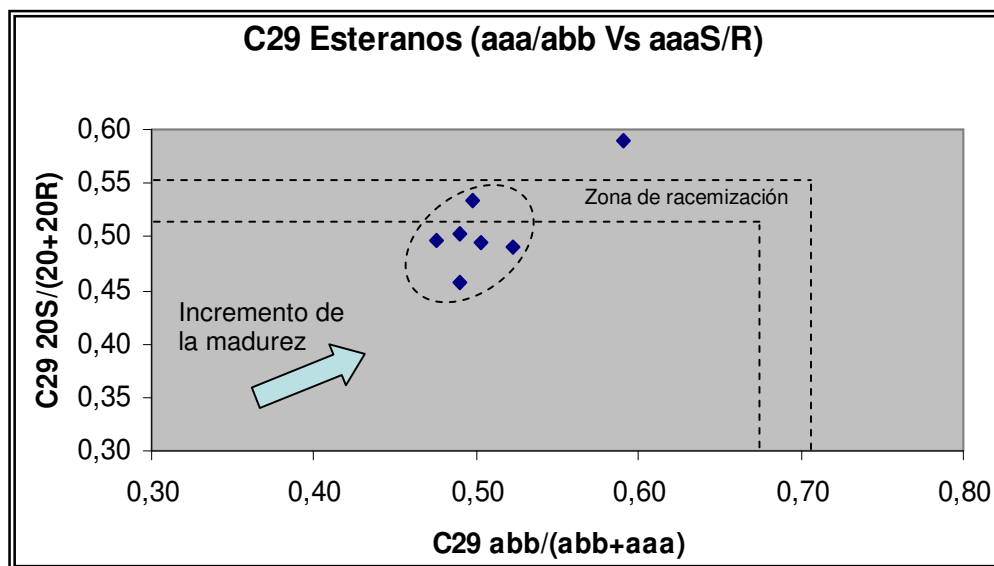


Figura 26. Correlación de la madurez térmica entre los isómeros S-R y $\alpha\alpha\alpha$ - $\alpha\beta\beta$ del C_{29} Esterano (Peters et al., 2005).

En resumen de acuerdo con las relaciones entre los distintos isómeros ya mencionados se estima que las muestras estudiadas se encuentran en una etapa de madurez de catagénesis, específicamente entrando en ventana del petróleo (figura 27), lo que conlleva a que estas muestras pueden haber generado y expulsado de hidrocarburos ya que poseen la madurez necesaria para haberlo hecho. Esto coincide con el hecho de que las muestras QG-29S (13 y 17) correspondiente a areniscas con intercalaciones de lutitas presentan materia orgánica soluble (MOS) producto de la generación y migración del bitumen presente en las lutitas.

Madurez de las muestras en base de los biomarcadores

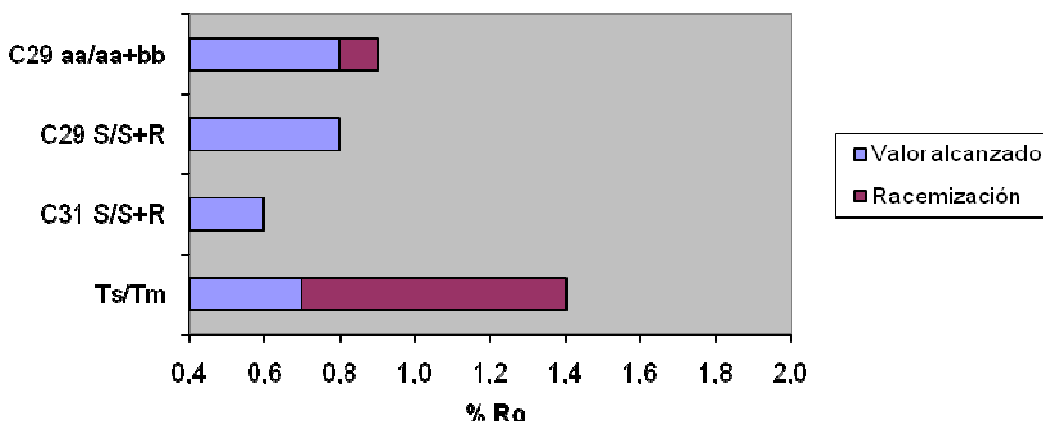


Figura 27. Etapa de madurez en que se encuentran las muestras en estudio, en función de los parámetros de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados (modificado Peters et al., 2005).

Análisis de marcadores aromáticos

Entrando en el campo de los marcadores aromáticos, su principal utilidad es para determinar el grado de madurez térmica en que se encuentra la roca. Para este estudio se analizaron los compuestos monoaromáticos, triaromático, metil-fenantrenos y dibenzotiofenos.

Para el caso de los compuestos triaromáticos y monoaromáticos las señales correspondientes a cada compuesto no están bien definidas, por lo que no se puede asegurar de que cada una corresponde a ese compuesto. Por lo tanto, no se realizó ningún tipo de estimaciones sobre el grado de madurez de las muestras a partir de los compuestos triaromáticos y monoaromáticos.

De igual manera, los valores obtenidos para los metil-fenantrenos y el fenantreno no pueden ser utilizados para la determinación del grado de madurez de las rocas, ya que no se obtuvo una buena resolución en algunos de los fragmentogramas, mientras que en otros, los valores de fenantreno obtenidos son menores que el resto de los isómeros



metilados, lo que podría estar asociado a una separación incompleta de la fracción de hidrocarburos aromática.

Por último se tienen los compuestos poliaromáticos de azufre (DBT), para el caso de las muestras se observar que las señales correspondientes a los isómeros 4,3+2-metildibenzotiofeno son más abundantes que el 1-metildibenzotiofeno (Índice MDBT, tabla 8), lo cual es de esperarse ya que esta distribución es característica del tipo de litología de las muestras estudiadas (siliciclástica). En cuanto al uso de estos compuestos como indicadores del grado de madurez se tiene una limitante; la cual es que para saber el grado de madurez que refleja la relación entre los isómeros se tiene que calibrar con otros parámetros como por ejemplo reflectancia de la vitrinita, pirólisis Rock-Eval u otros biomarcadores indicadores de la madurez térmica (Radke et al., 1991; Chakhmakhchev y Suzuki, 1995).

Tabla 8. Relaciones para compuestos poliaromáticos sulfurados (MDBT).

Muestra	Índice MDBT ¹
QG-29S (6)	0,88
QG-29S (13)	0,65
QG-29S (17)	0,90
QG-29S (21)	0,90
QG-29S (22)	0,93
QG-29S (23)	0,83
QG-29S (27)	0,71
Media	0,83
Desv. Est.	±0,11

¹ ver tabla 2, pg. 21



Comparación entre la geología local y resultados obtenidos:

Según Blanco et al. (2000) el intervalo estratigráfico en estudio se encuentra ubicado la sección del núcleo QG-29S constituida por arenas basales transgresivas, interestratificadas con argilitas de ambiente continental a nerítico intermedio, luego hacia el tope se evidencia el adelgazamiento y afinamiento de las arenas, hasta alcanzar la máxima superficie de inundación en lutitas con paleobatimetría de talud superior. En función del tipo de materia orgánica presente en las muestras estudiadas, se puede decir que las muestras correspondientes a lutitas se sedimentaron en ambientes marinos alejados de la línea de costa, donde el aporte de materia orgánica continental era intermedio, pero con un mayor aporte de materia orgánica marina. Mientras que los intervalos arenosos se sedimentaron en ambientes transicionales con mayor influencia terrestre, posiblemente producto de cambios de mareas, lo que generó cambios en la ubicación de la línea de costa y por lo tanto redistribución de los ambientes sedimentarios. Esto coincide con la geología, la cual indica que para el momento de la sedimentación del intervalo en estudio se estaba llevando a cabo un evento transgresivo, por lo que los ambientes marinos predominaban sobre los ambientes terrestres hacia las zonas que anteriormente correspondían a línea de costa. En cuanto a las condiciones paleoambientales de sedimentación en el intervalo estudiado, los parámetros utilizados indican condiciones de subóxicas a disóxicas, las cuales pueden llevarse a cabo en ambientes marinos, pero no son exclusivas de estos.

Trabajos realizados anteriormente asociados a rocas de edad Terciaria en la Cuenca Oriental de Venezuela (Chigne y Blanco, 2000; Gil, 2001; Moré, 2007; Quintero, 2007), han obtenido valores experimentales que indican que las rocas estudiadas se encuentran tanto en etapas de madurez térmica de catagénesis temprana y en ventana



del petróleo. Tal es el caso de los resultados obtenidos en este trabajo, donde se tiene que el intervalo estratigráfico estudiado, posee un grado de madurez de catagénesis, entrando en ventana del petróleo; coincidiendo así con trabajos previos; lo cual apoyaría la hipótesis de que existen rocas fuente de edad Terciaria en la Cuenca Oriental de Venezuela.



5. CONCLUSIONES

- En base a los resultados obtenidos se puede decir que el tipo de materia orgánica presente en las muestras estudiadas es del tipo mixta, tanto marina como terrestre; por consecuencia el querógeno es del tipo II, con un aporte predominantemente marino que terrestre; tanto las muestras de lutitas (7,21,22,23,27) como en los extractos de las areniscas intercaladas con lutitas (13 y 17).
- Existe la posibilidad de que haya ocurrido expulsión y acumulación del bitumen en estratos próximos con alta porosidad, como es el caso de las muestras QG-29S (13 y 17), las cuales corresponden a areniscas intercaladas con lutitas y se evidenció la presencia de porosidad secundaria por fracturamiento, lo que incrementa la capacidad de acumular el bitumen expulsado. Por lo tanto, la materia orgánica presente en estas muestras es el producto del querógeno+bitumen presente en los intervalos lutíticos y la materia orgánica soluble (MOS), acumulada en los intersticios porosos y fracturas de las fracciones arenosas.
- Las condiciones paleoambientales de sedimentación para las muestras estudiadas indican que fueron entre subóxicas a disóxicas; excepto por una muestra la QG-29S (21), la cual corresponde a una lutita, sedimentada en condiciones más reductoras asociadas a un medio anóxico.
- Se estima que el grado de madurez alcanzado para las muestras corresponde a una etapa de catagénesis, entrando en ventana del petróleo, donde ocurre la generación y expulsión de cantidades moderadas de hidrocarburos líquidos.



- En base a las características que debe poseer una roca para ser considerada una roca fuente, se puede decir que los intervalos lutíticos estudiados poseen tanto la cantidad necesaria de carbono orgánico (COT), como el tipo de materia orgánica (querógeno II) y la madurez necesaria (ventana del petróleo) para ser considerada como una roca fuente del petróleo que se encuentra activa, mientras que las muestras correspondientes a areniscas tienen la capacidad de almacenar los hidrocarburos generados por las lutitas.



6. RECOMENDACIONES

A continuación se presentan una serie de sugerencias que pueden ser realizadas con el fin de mejorar el estudio, específicamente para el intervalo y el núcleo estudiado, en su totalidad y de esta manera comprender mejor el aporte de hidrocarburos por rocas Terciarias en la Cuenca Oriental de Venezuela.

- Realizar la determinación del tipo de querógeno y grado de madurez por medio de la técnica de pirólisis Rock-Eval y por medio de la reflectancia de la vitrinita.
- Estudiar un intervalo estratigráfico de mayor amplitud para determinar diferencias de madurez, facies orgánicas y migración del bitumen en la misma columna sedimentaria.
- Realizar petrografía de secciones finas para poder afinar las descripciones de las muestras y así lograr determinar la sección estratigráfica a la que pertenecen éstas.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberdi, M., López, E. y Galarraga, F., 1996. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuela Basin. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos*, Vol. 21, N° 1. p. 7- 21.
- Alberdi, M. y López, L., 1999. Biomarker 18 α (H)-oleanano: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol 13, N° 8. p. 751-759. (2000).
- Blanco, B., Giraldo, C. y Chigne, N., 2000. Marco Tectono-estratigráfico de la Parte Norte de los Estados Guárico y Anzoátegui: Implicaciones para la evaluación petrolífera. *Memoria VII Simposio Bolivariano Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*, Caracas, S.V.G., p. 161-181.
- Chakhmakhchev, A. y Suzuki, N., 1995. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Buzuluk depresión, Russia. *Organic Geochemica*. Vol. 23, N° 7, p. 617-625.
- Chigne, N. y Blanco, B., 2000. Sistemas petroleros del Terciario: Una clave para la exploración petrolera de la región Norcentral de la Cuenca Oriental de Venezuela. *Memoria VII Simposio Bolivariano Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas*, Caracas, S.V.G., p. 460-467.
- González de Juana, C., Arozena, J. y Picar, C., 1980. *Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Fonvisis, Caracas. Tomo I y II, 1031p.
- Gil, J., 2001. Identificación de biomarcadores específicos de generación Terciaria en la Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra. Escuela de Química. Facultad de Ciencias, U.C.V.



- Hughes, W., Holba, A. y Dzou, L., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, N° 17, p. 3581-3998.
- Hunt, J., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology* (1^{ra} edición). W. H. Freeman and Company, San Francisco. 617p.
- Hunt, J., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology* (2^{da} edición). W.H. Freeman and Company, San Francisco. 743p.
- Killops, S. y Killops, V., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Longman Scientific & Technical, Reino Unido y John Wiley & Sons, Nueva York. 393p.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela (modificado 1970) PDVSA Intevep www.pdvsa.com/lexico, visitado en Junio 2008.
- Liu, L., Lee, Y., 2004. Geochemistry of source rocks in the lower Tertiary Nadu Formation, Eastern Depression of the Baise Basin, Guangxi Province, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 41, 135 – 157.
- Moré, J., 2007. Caracterización geoquímica de las rocas de la Cuenca Oriental (Cretácicas y Terciarias) y de crudos pertenecientes a la Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra. Escuela de Química. Facultad de Ciencias, U.C.V.
- Parnaud, F., Gou, Y., Pascual, J.C., Truskowski, I., Gallango, O. y Passalacqua, H., 1995. Petroleum geology of the central part of the Eastern Venezuela Basin. En: Tankard, A.J., Suárez, R. y Welsink, H. *Petroleum Basins of South America*: AAPG Memoir 62, p. 667-679.



- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, 2^{da} edición, Reino Unido. Tomo II, 1155p.
- Quintero, K., 2007. Caracterización de biomarcadores del bitumen y su posible relación con parámetros inorgánicos en rocas del pozo La Vieja VZ-1X, en el intervalo estratigráfico entre 778,7 y 1094,2 metros de profundidad, Cuenca Oriental de Venezuela. UCV, Facultad de Ciencias, Postgrado en Geoquímica. Trabajo Especial de grado. Especialización en Geoquímica de Hidrocarburos.
- Radke, M., Welte, D. y Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, p. 1-10.
- Radke, M., Welte, D. y Willsch, H., 1991. Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. *Chemical Geology*, Vol 93, p. 325-341.
- Rodríguez, E., 2008. Determinación de los intervalos ricos en materia orgánica en el núcleo QG-29S para rocas del Terciario de la Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra. Escuela de Química. Facultad de Ciencias, U.C.V.
- Schou, L. y Myhr, M., 1988. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry*, Vol. 13, p. 61-66.
- Schumberger, 1997. Well evaluation Conference, Schumberger Surencó C.A., Caracas Venezuela.



- Talukdar, S., Gallango, O. y Ruggiero, A., 1986. Formación La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas madre de petróleo. VI Congreso Geológico Venezolano, p. 3606- 3641.
- Tissot, B. y Welte, D., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, 2^{da} edición, Nueva York, p. 699.
- Tocco, R., Alberdi, M., Ruggiero, A. y Jordán, N., 1993. Organic geochemistry of Carapita Formation and terrestrial crude oils in the Maturin Sub-basin, Eastern Venezuela Basin. Organic Geochemistry, Vol. 21, Nº 10, p. 1107-1119.
- Vandenbrouke, M., 2003. Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure. Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP, Vol. 58, No. 2, p. 243-269

8. ANEXOS

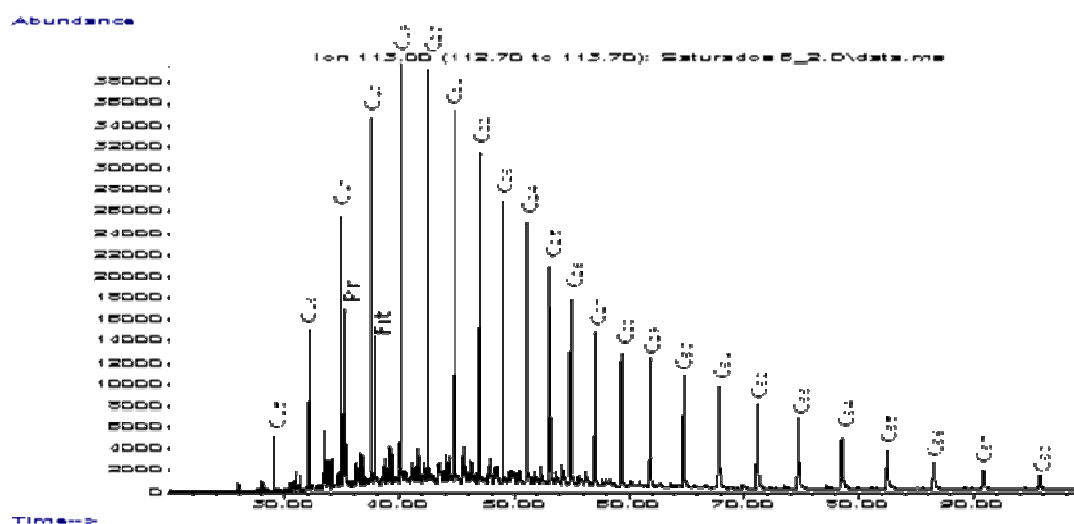
8.1. Anexo 1. *Concentraciones de COT para las muestras a estudiar y su respectiva profundidad (Rodríguez, 2008).*

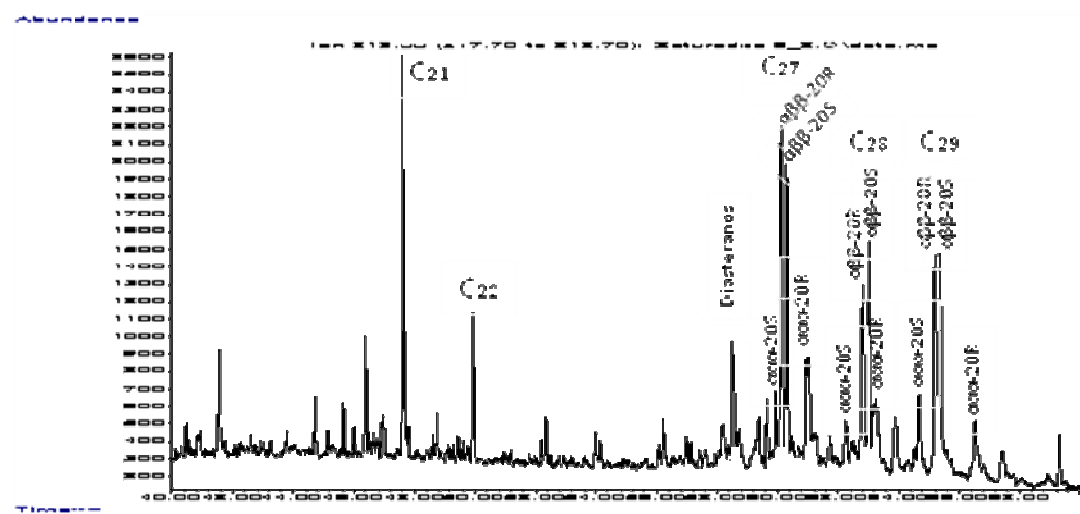
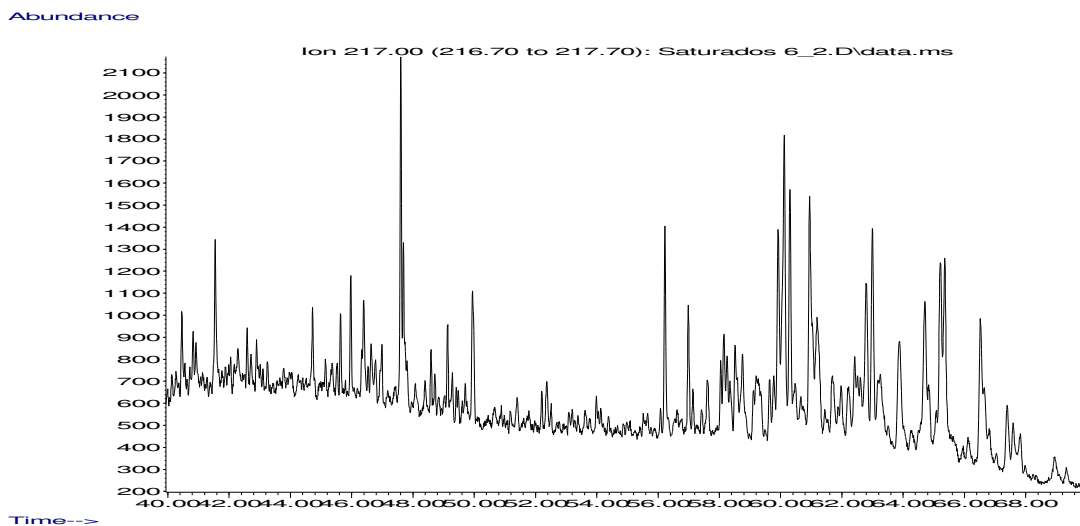
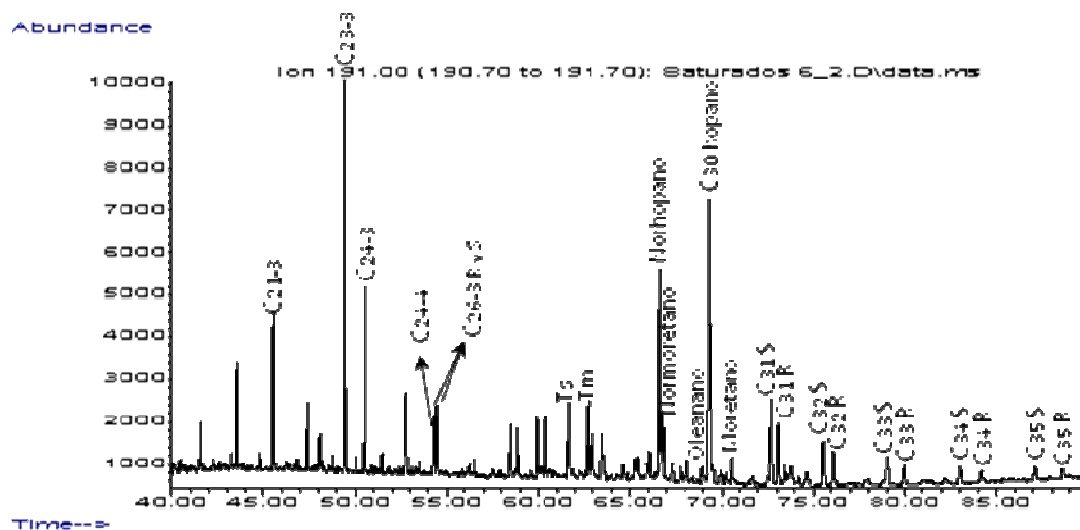
Muestra	N° núcleo	Profundidad muestra (m)	% m/m COT ($\pm 0,05$)
6	4	3790,5	2,28
13	4	3785,4	2,06
17	3	3782,0	2,02
21	3	3779,9	2,41
22	3	3778,7	2,73
23	3	3778,0	2,64
27	2	3775,3	2,14

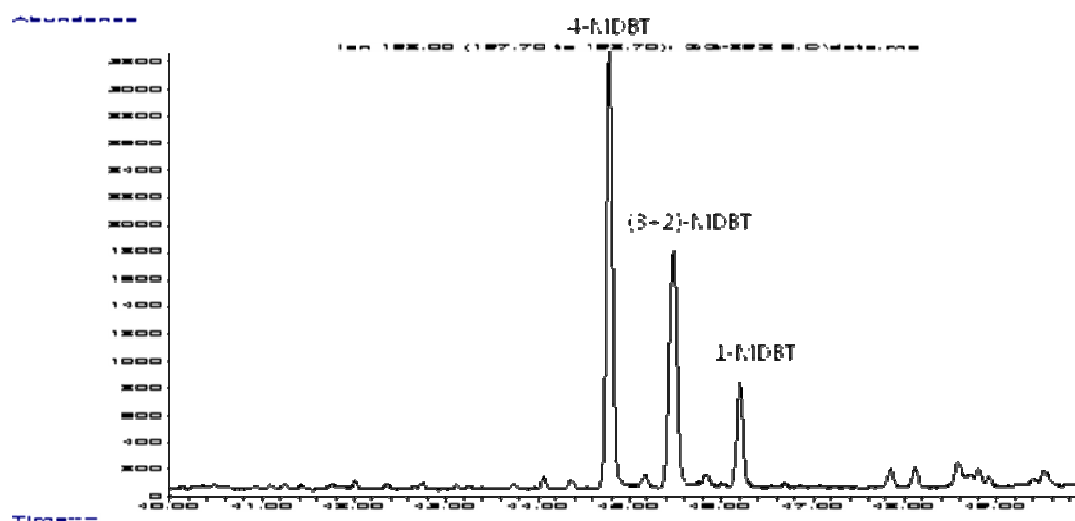
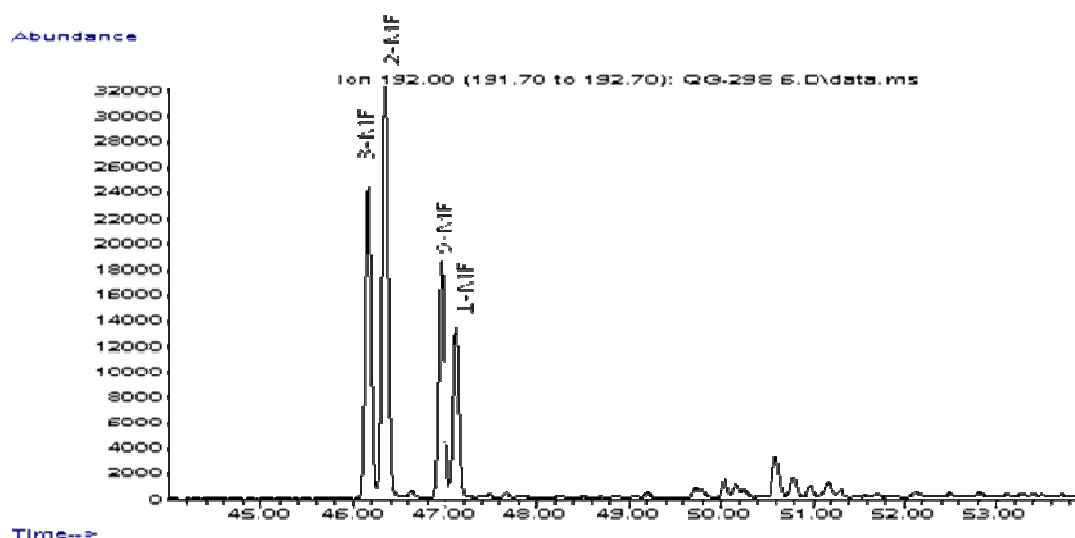
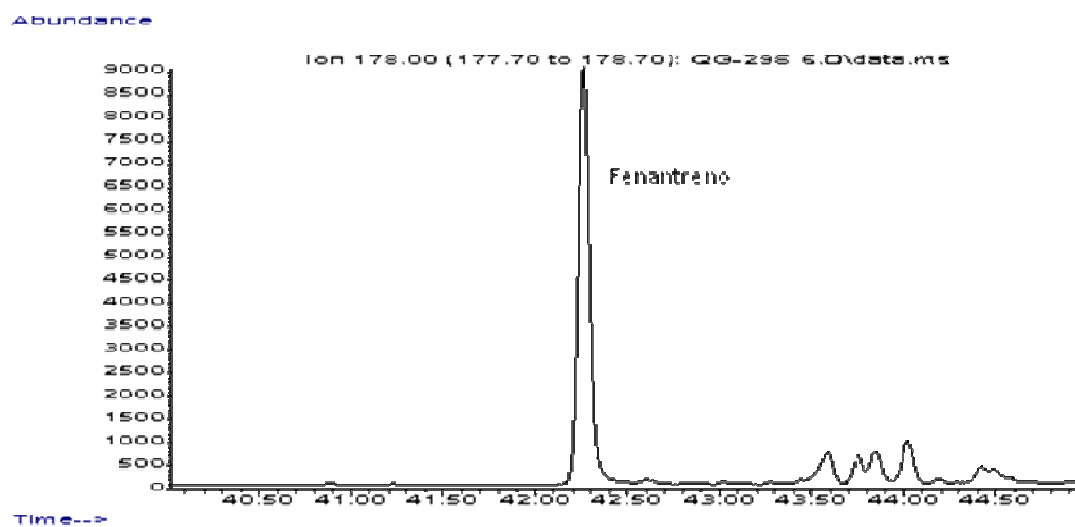
8.2 Anexo 2. *Fragmentogramas obtenidos para cada una de las muestras estudiadas de hidrocarburos saturados y aromáticos en el orden m/z: 113-191-217-218-178-192-198-231-253.*

MUESTRA QG-29S (06)

Ion 113

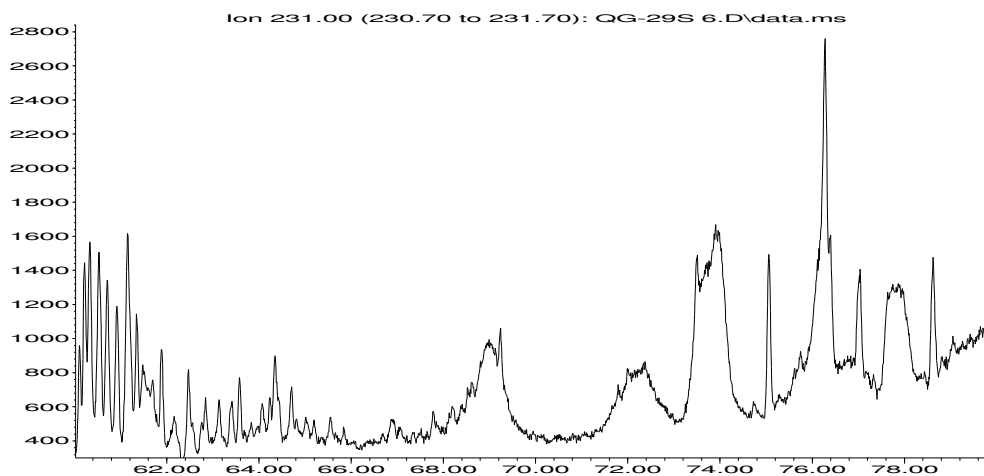




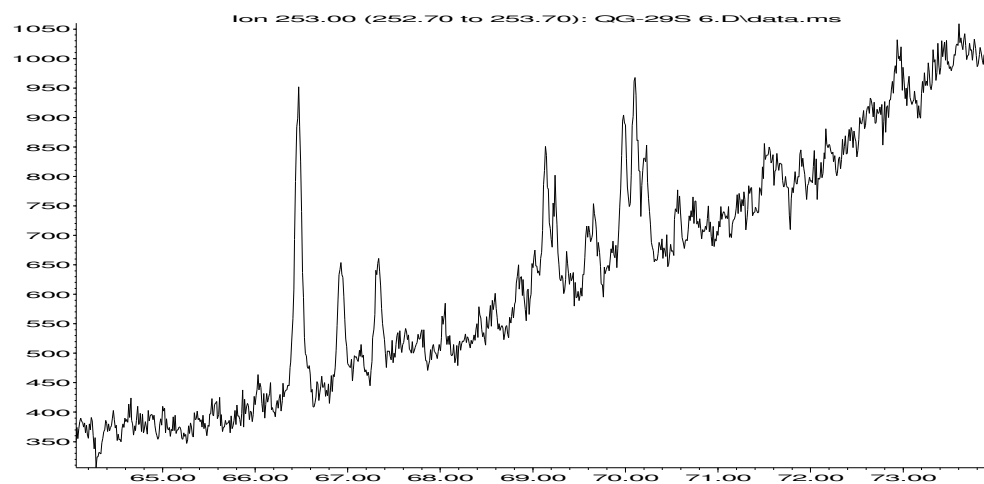




Abundance



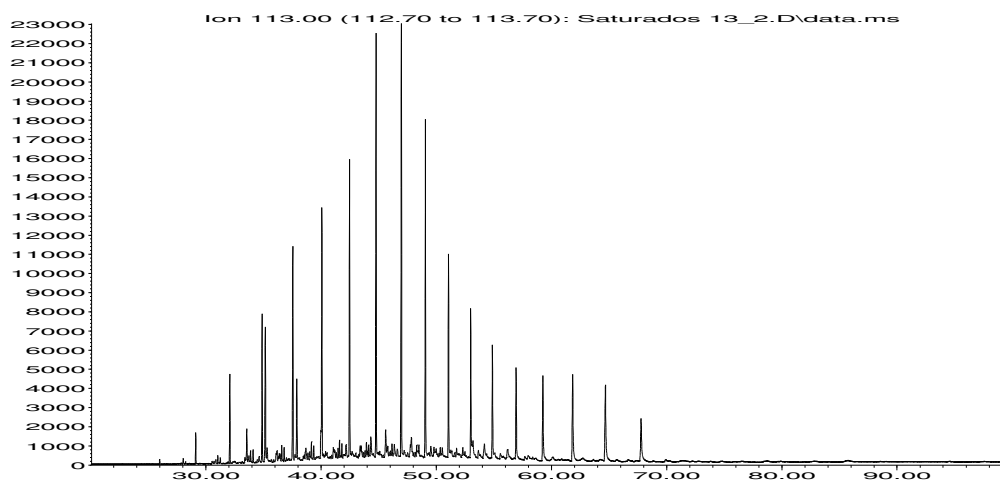
Time-->
Abundance



Time-->

MUESTRA QG-29S (13)

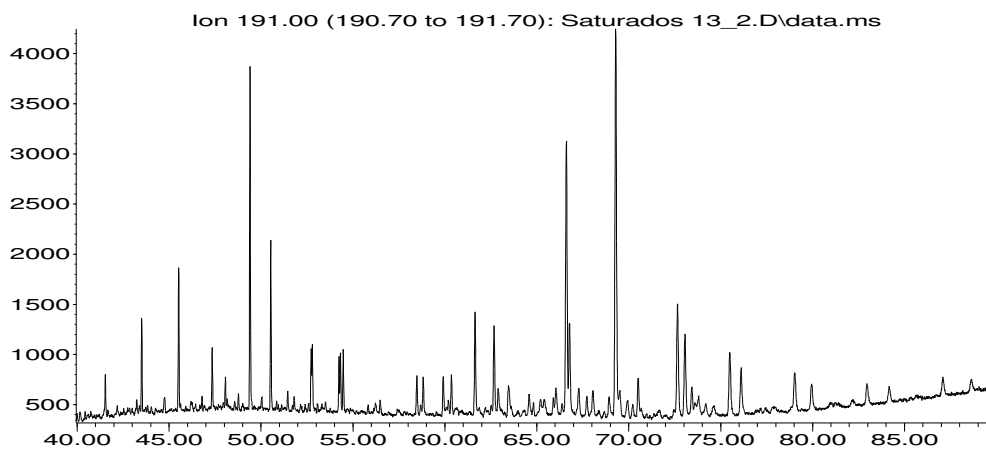
Abundance



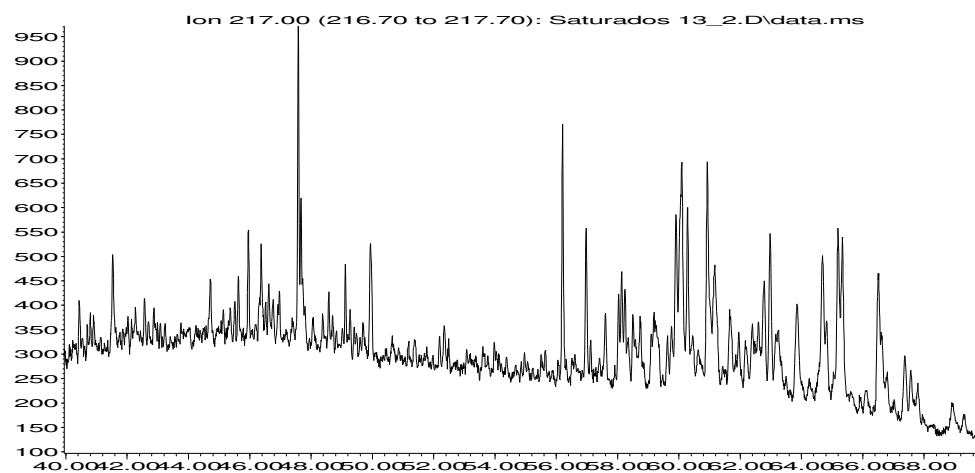
Time-->



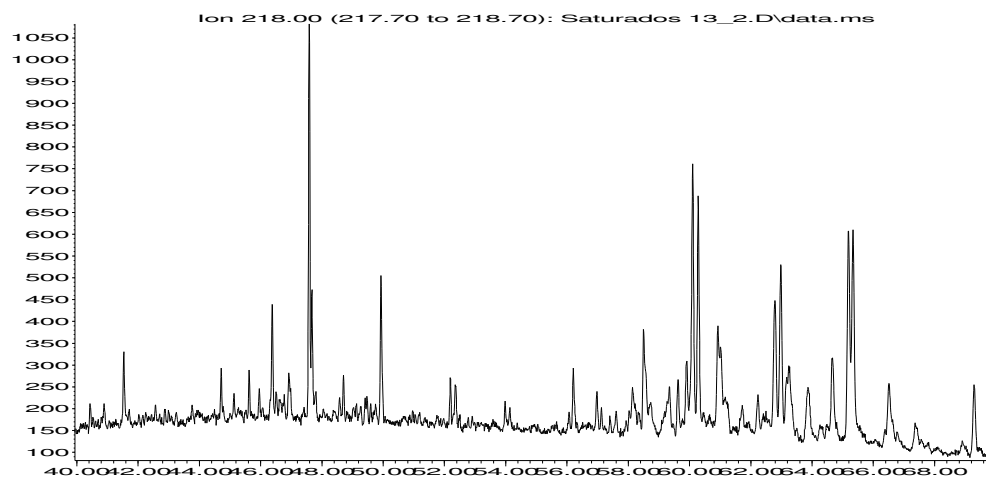
Abundance



Abundance



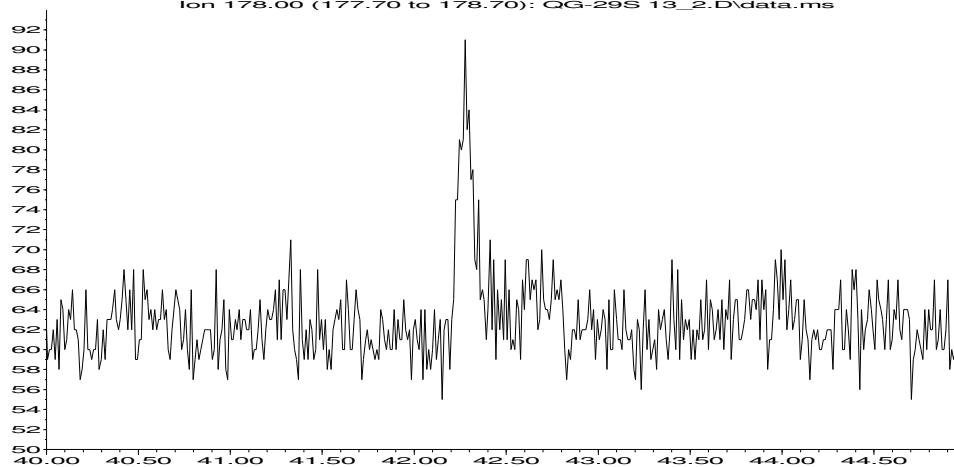
Abundance





Abundance

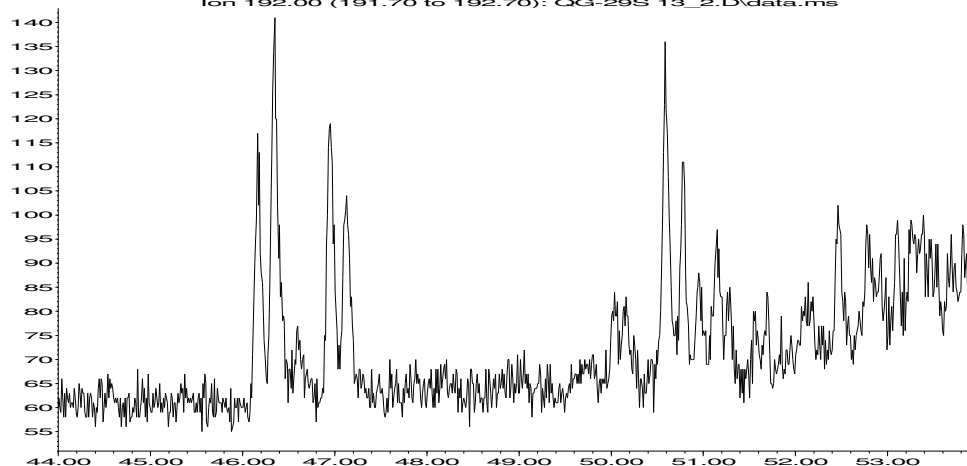
Ion 178.00 (177.70 to 178.70): QG-29S 13_2.D\data.ms



Time-->

Abundance

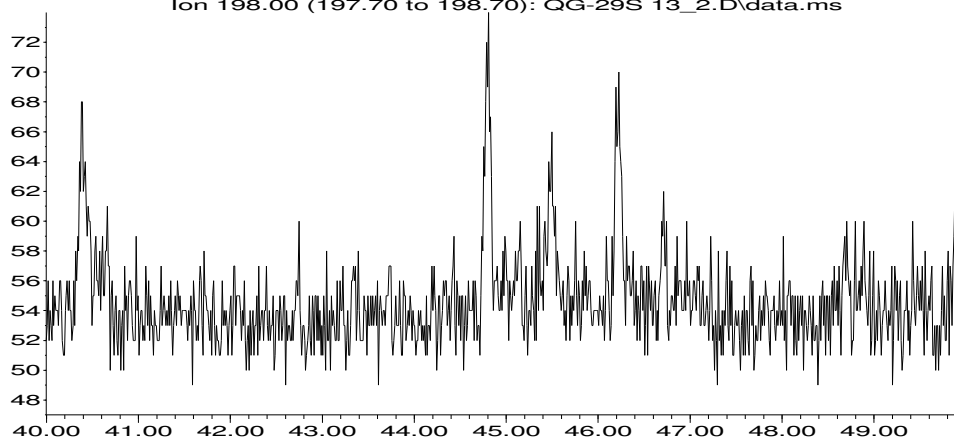
Ion 192.00 (191.70 to 192.70): QG-29S 13_2.D\data.ms



Time-->

Abundance

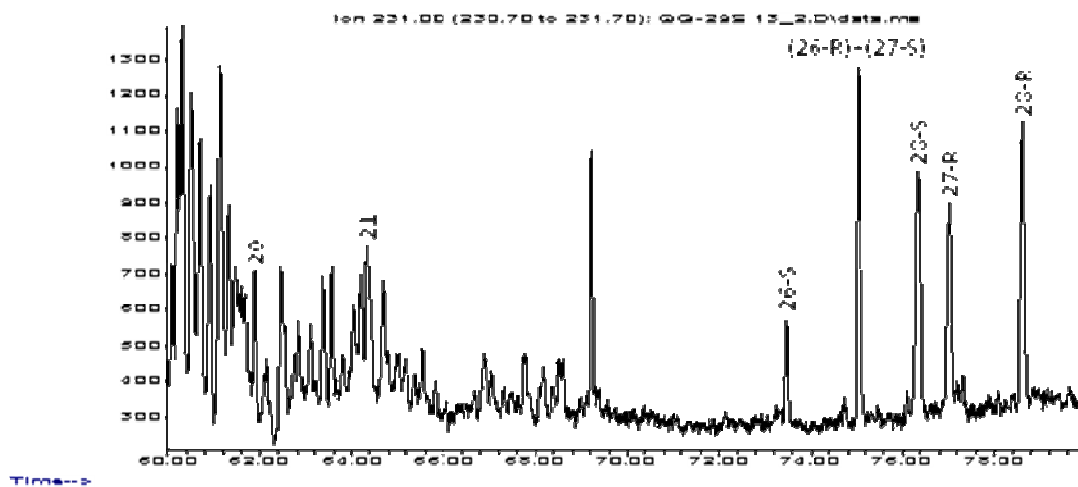
Ion 198.00 (197.70 to 198.70): QG-29S 13_2.D\data.ms



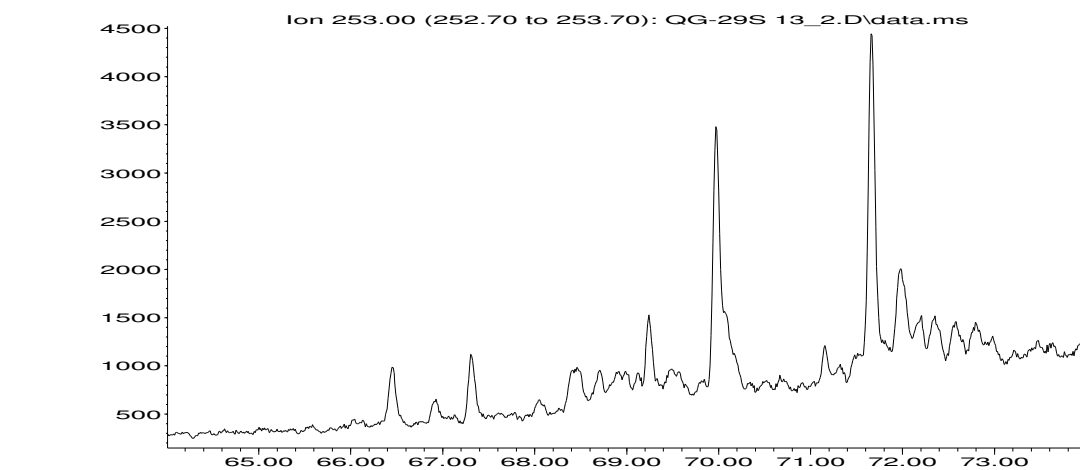
Time-->



Abundance

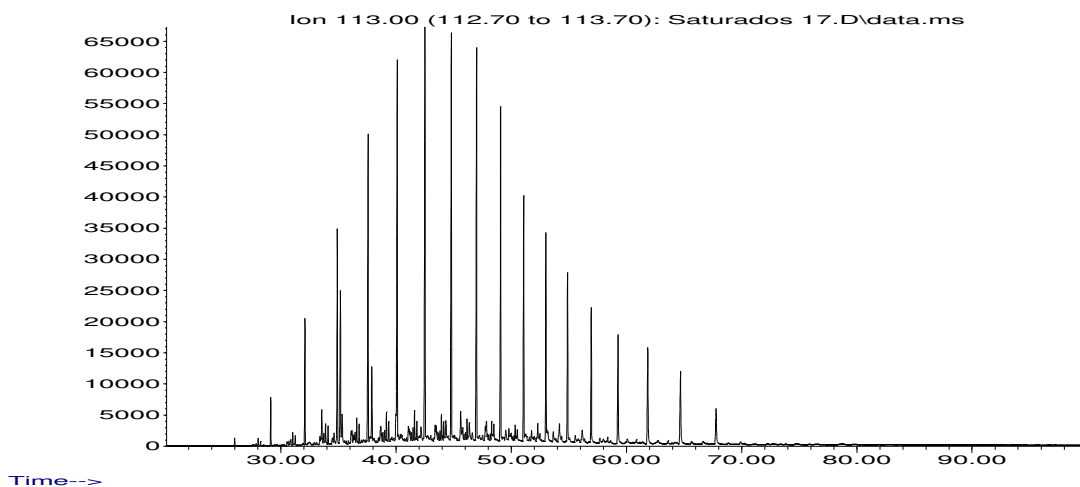


Abundance



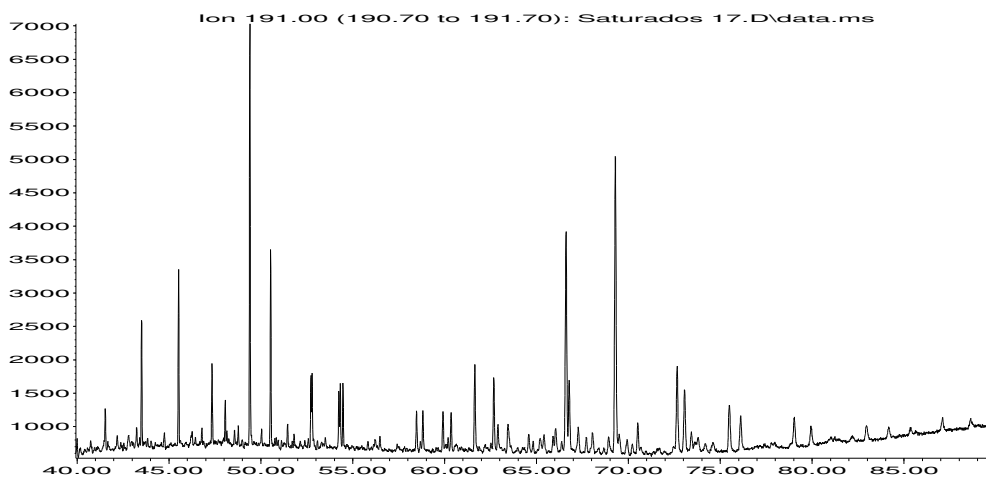
MUESTRA QG-29S (17)

Abundance

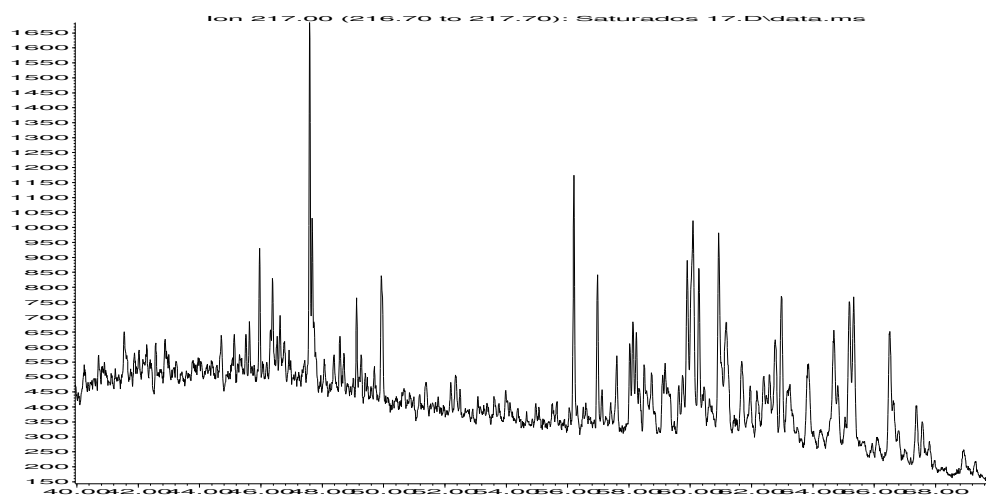




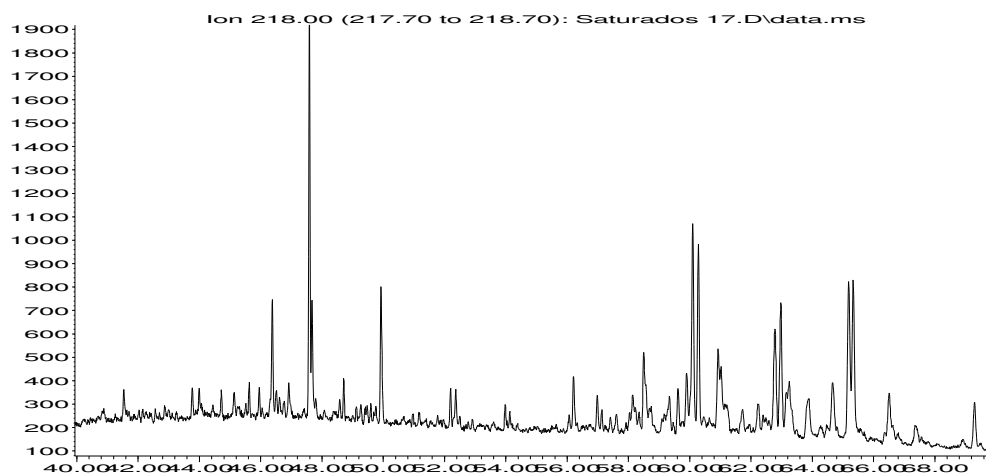
Abundance



Time-->
Abundance

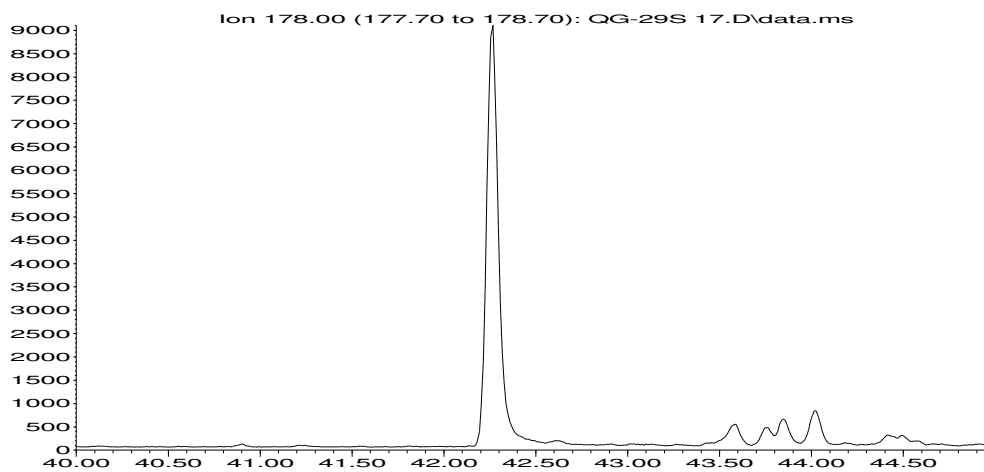


Time-->
Abundance

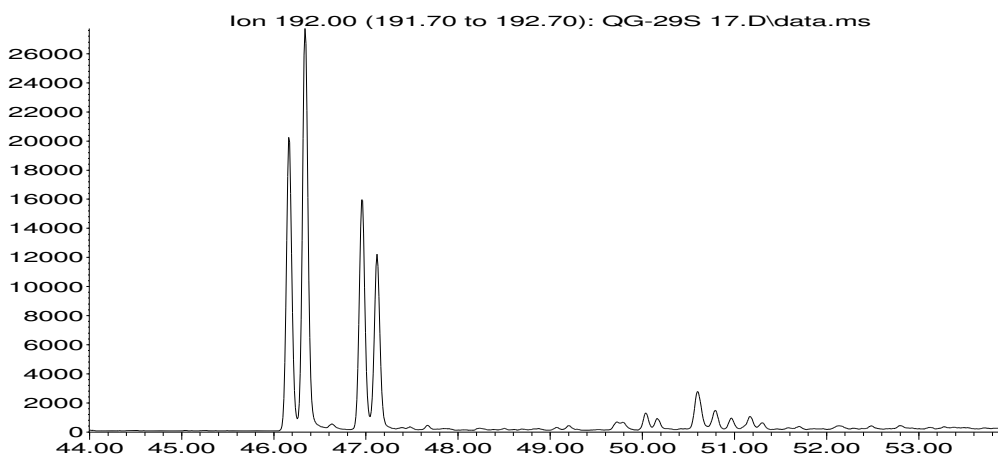




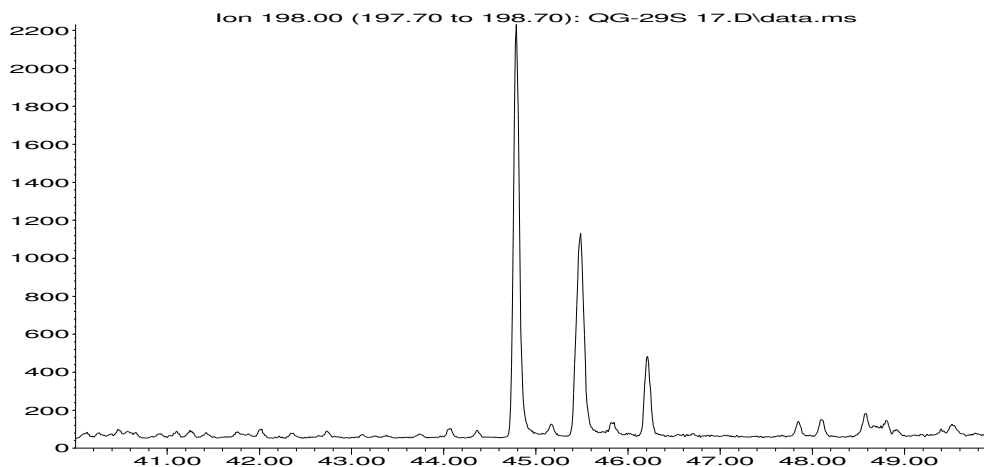
Abundance



Abundance

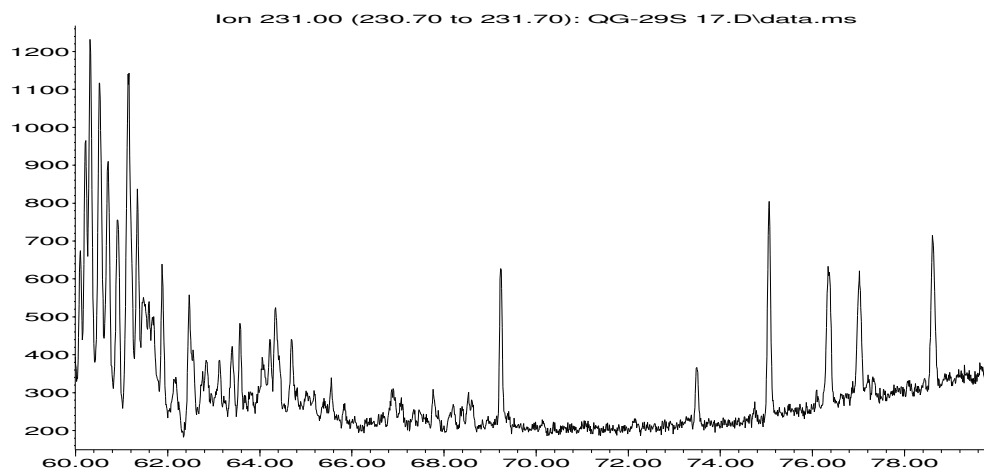


Abundance

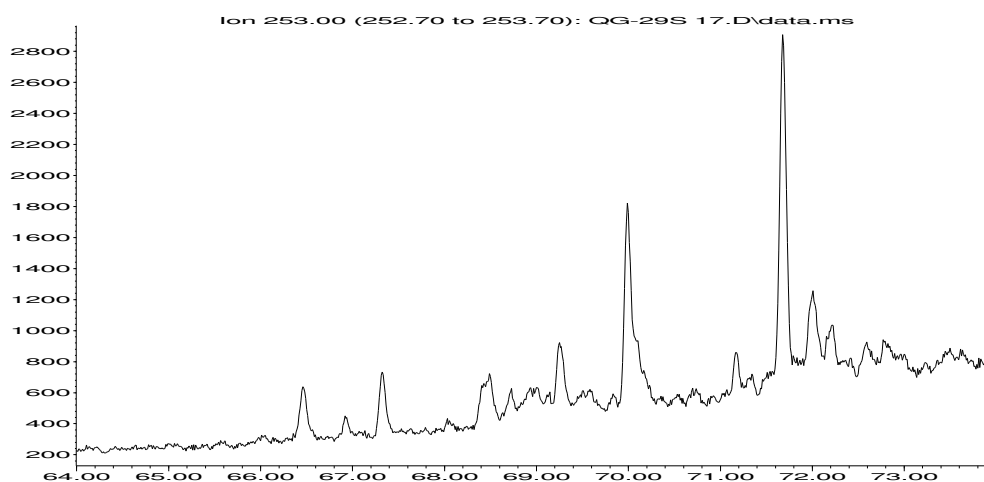




Abundance



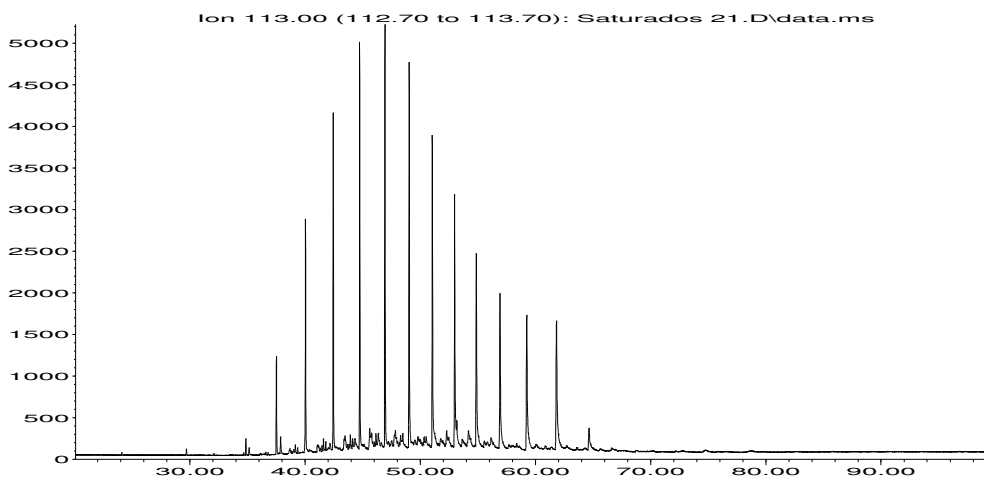
Time-->
Abundance



Time-->

MUESTRA QG-29S (21)

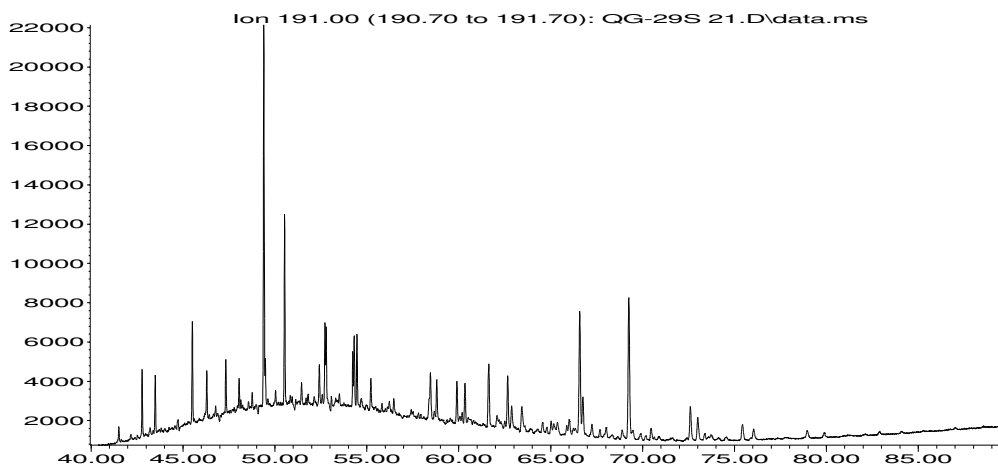
Abundance



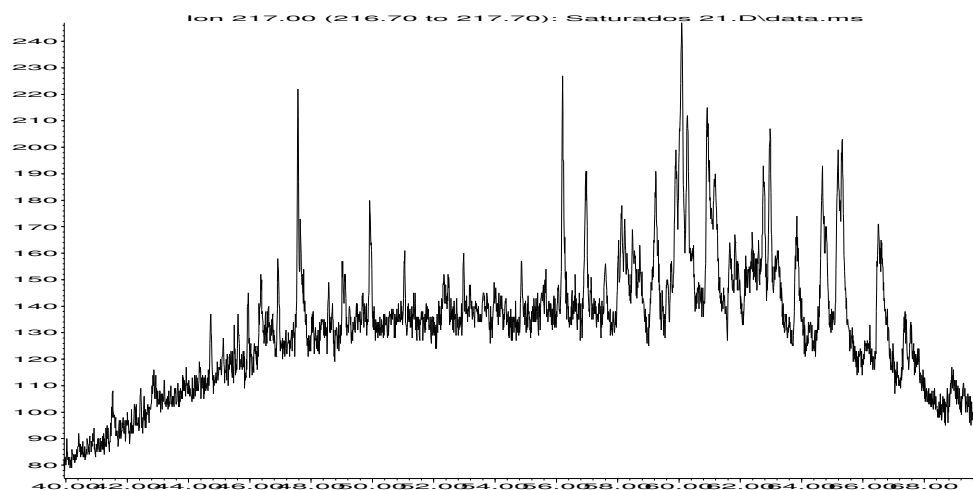
Time-->



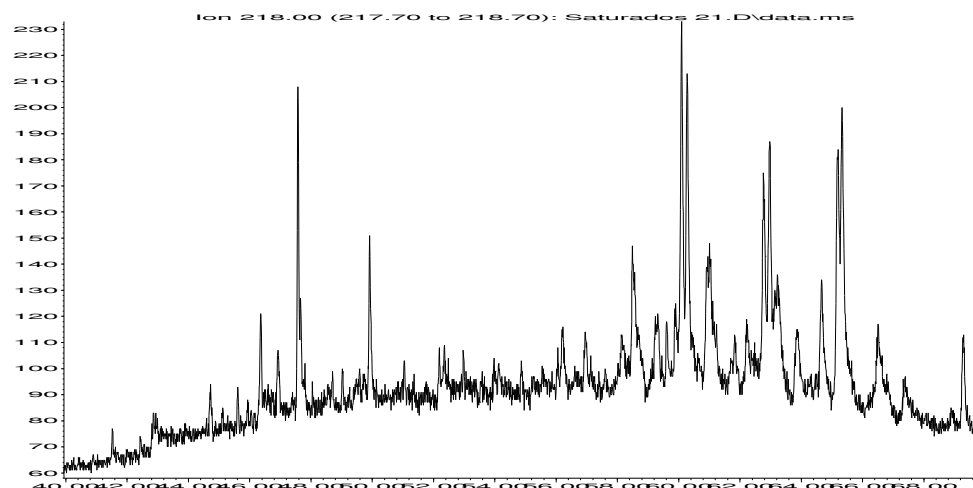
Abundance



Abundance

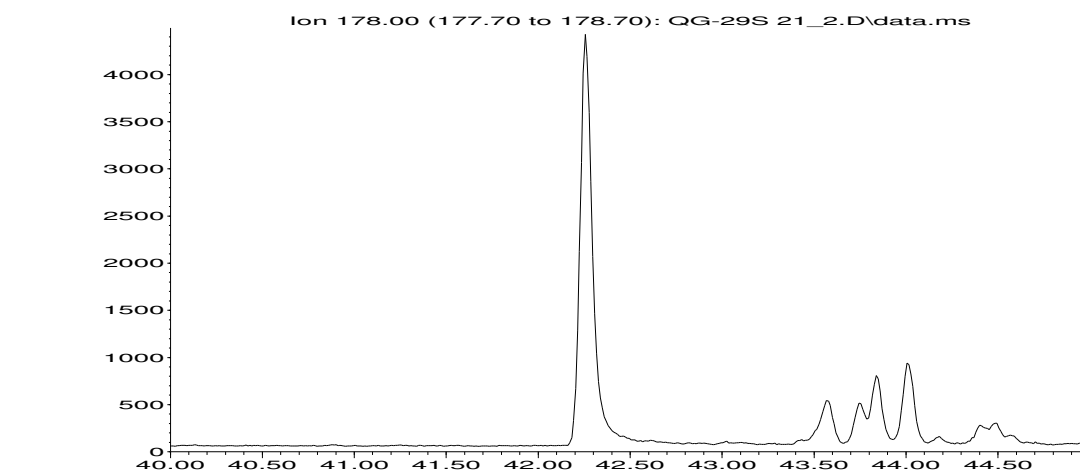


Abundance

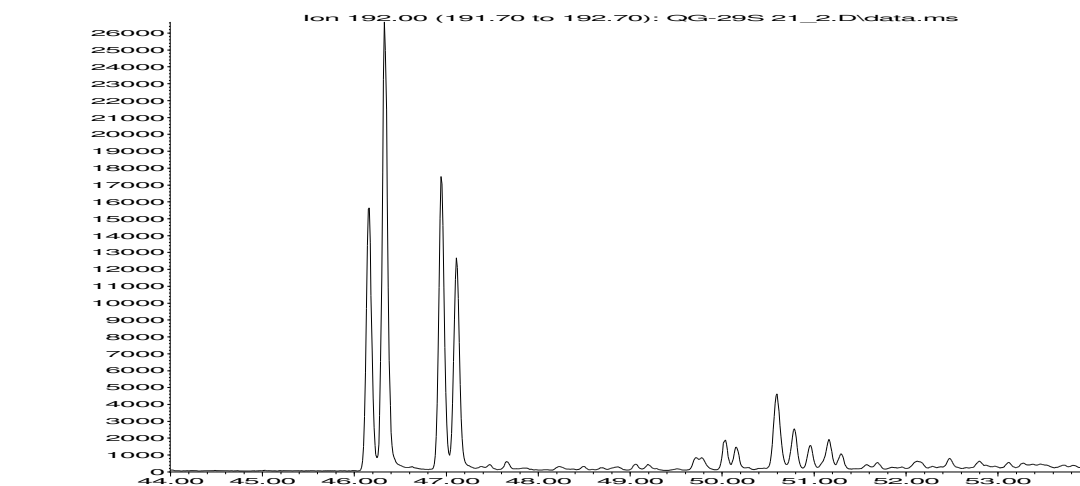




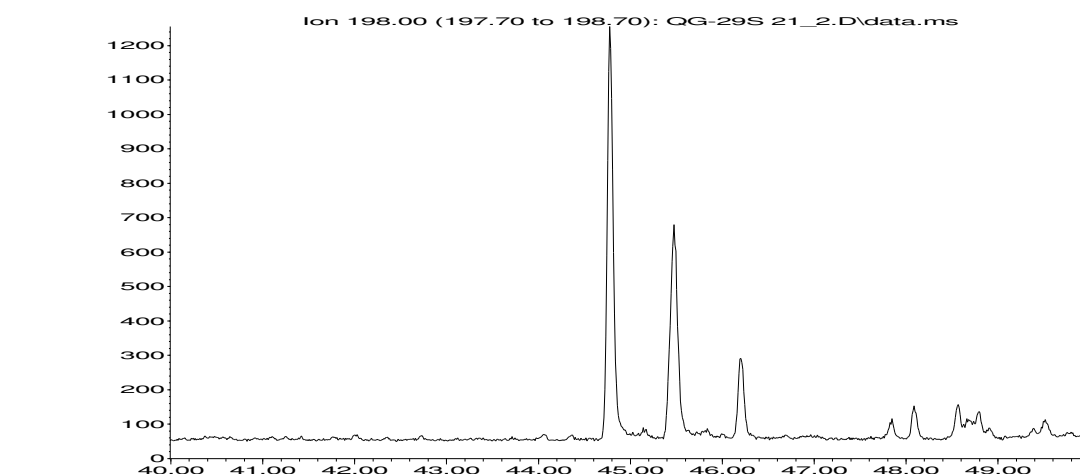
Abundance



Abundance

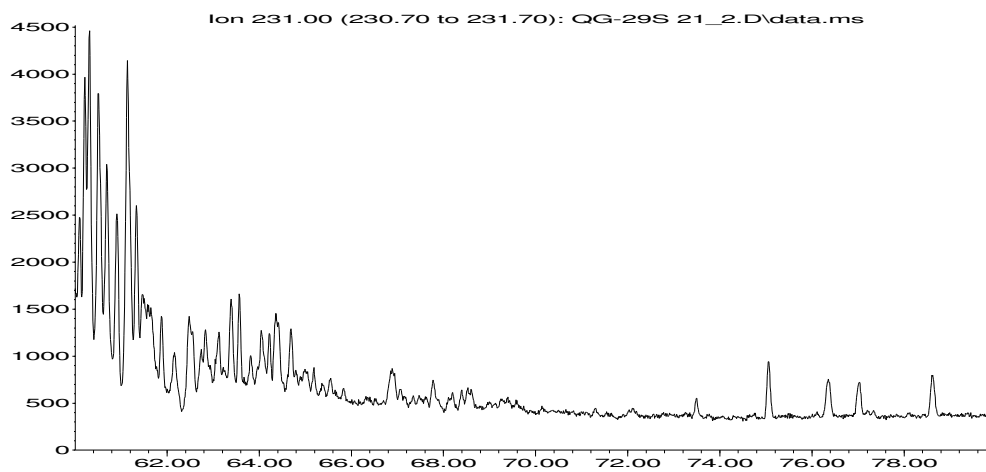


Abundance

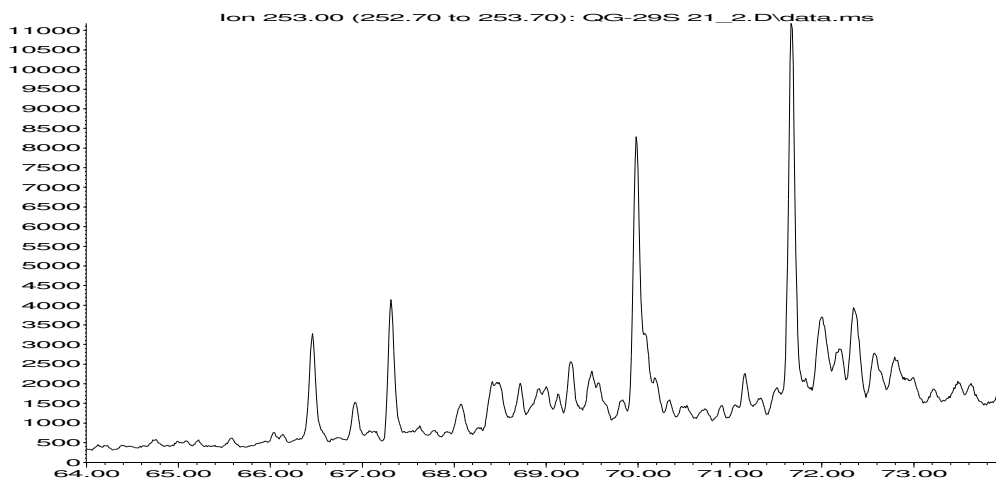




Abundance



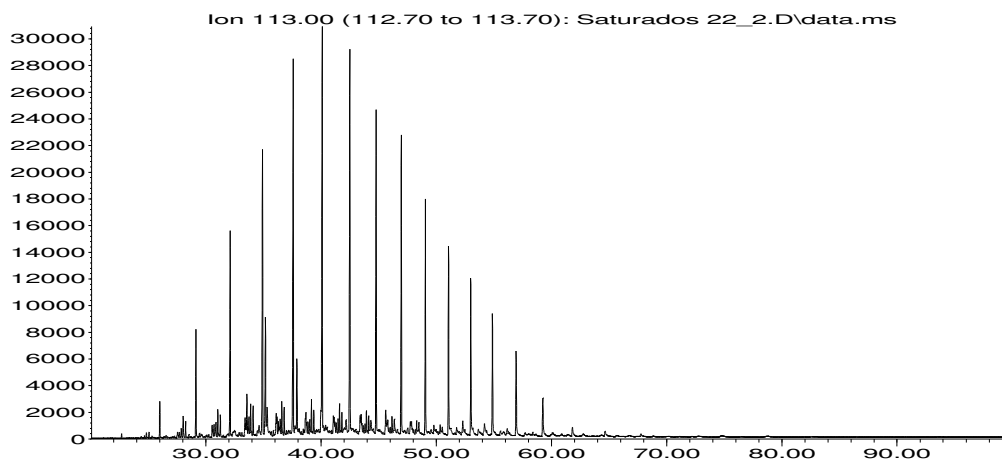
Time-->
Abundance



Time-->

MUESTRA QG-29S (22)

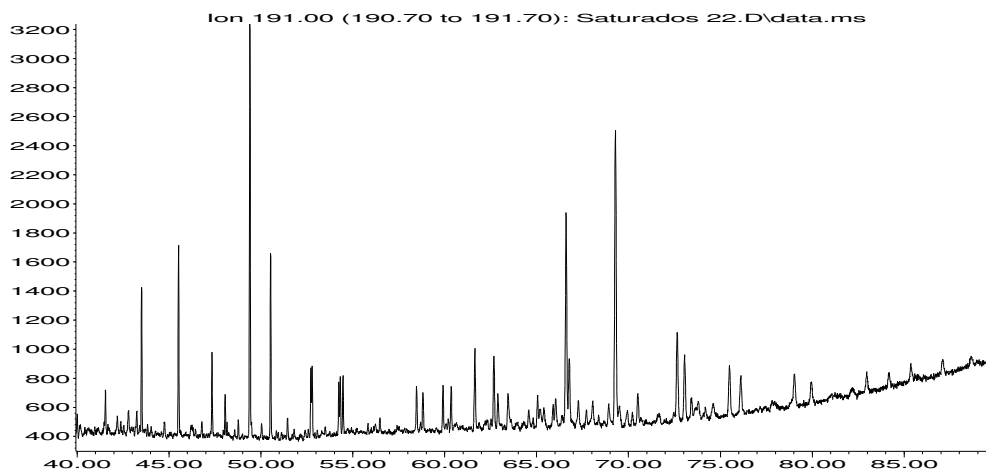
Abundance



Time-->

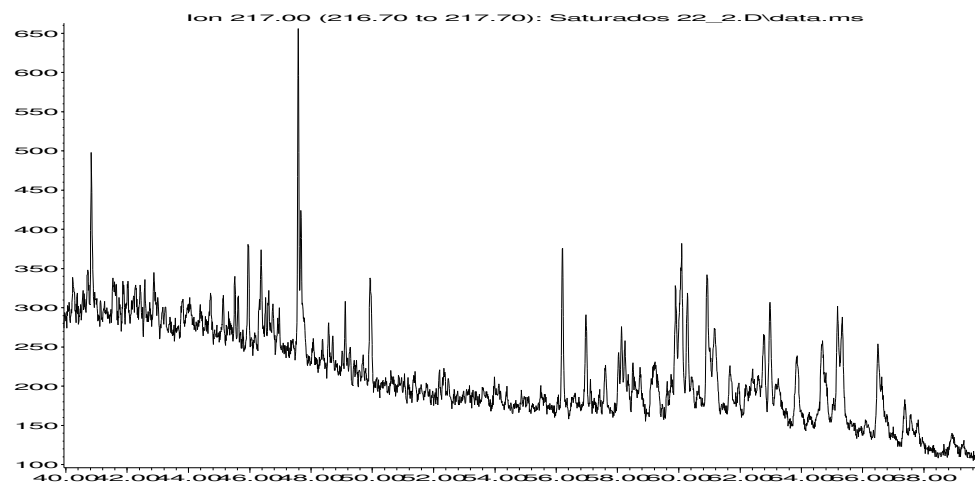


Abundance



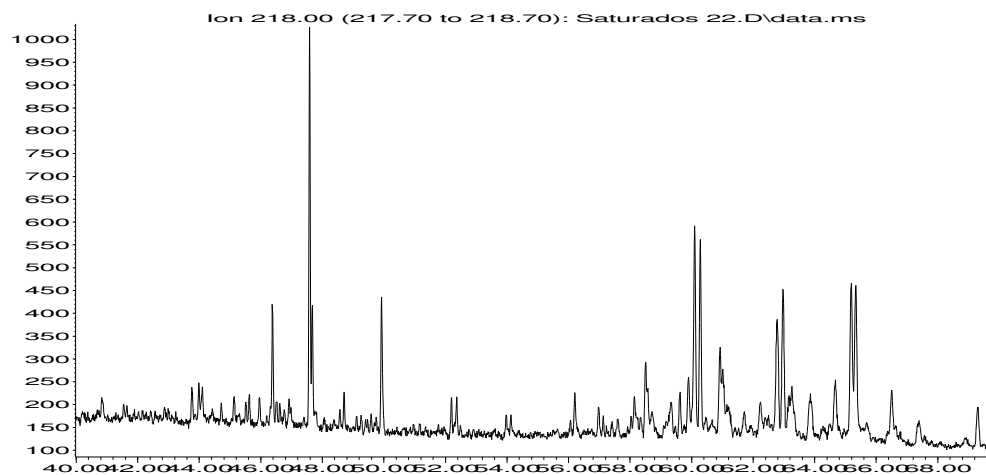
Time-->

Abundance

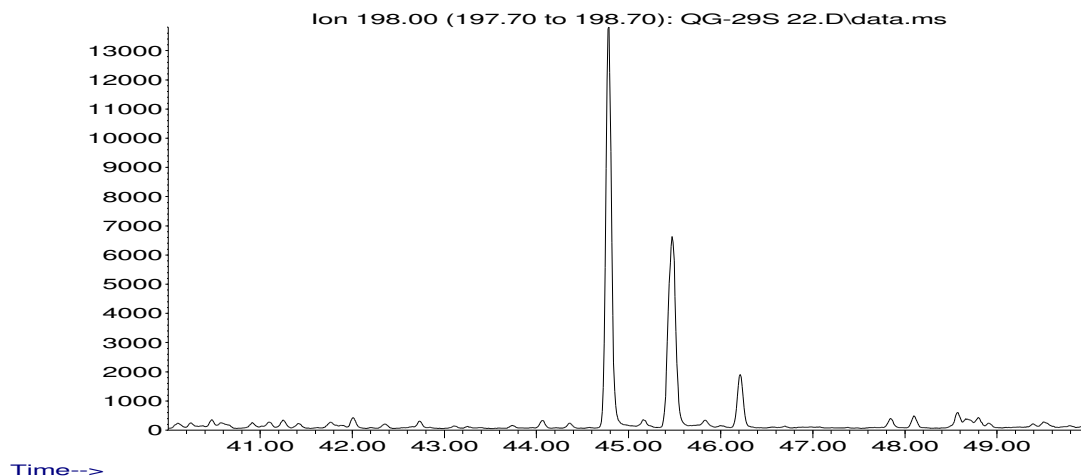
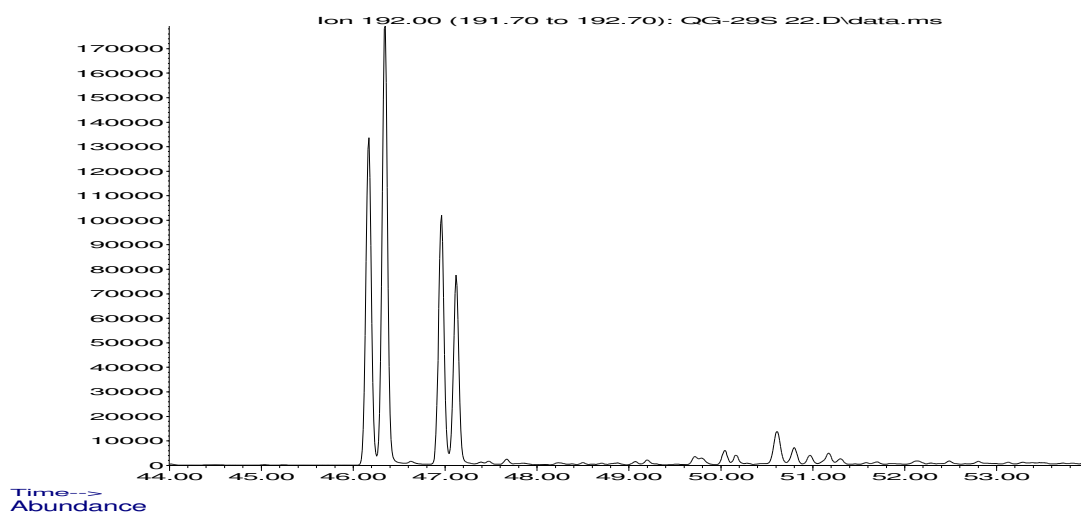
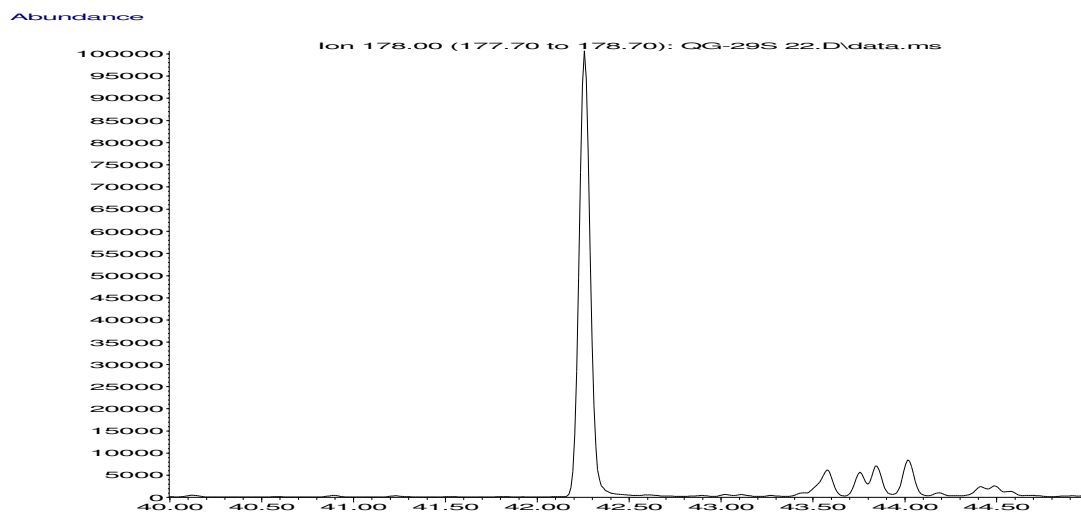


Time-->

Abundance

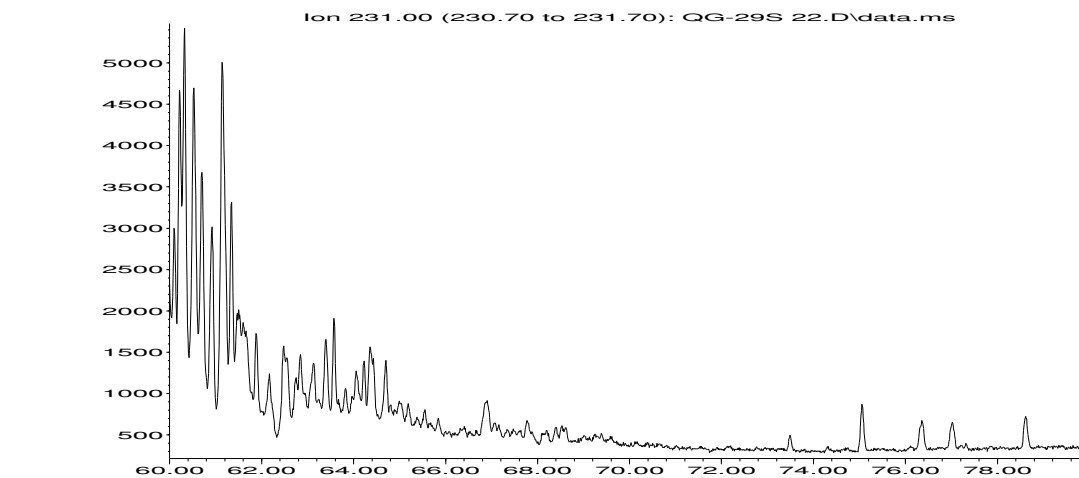


Time-->

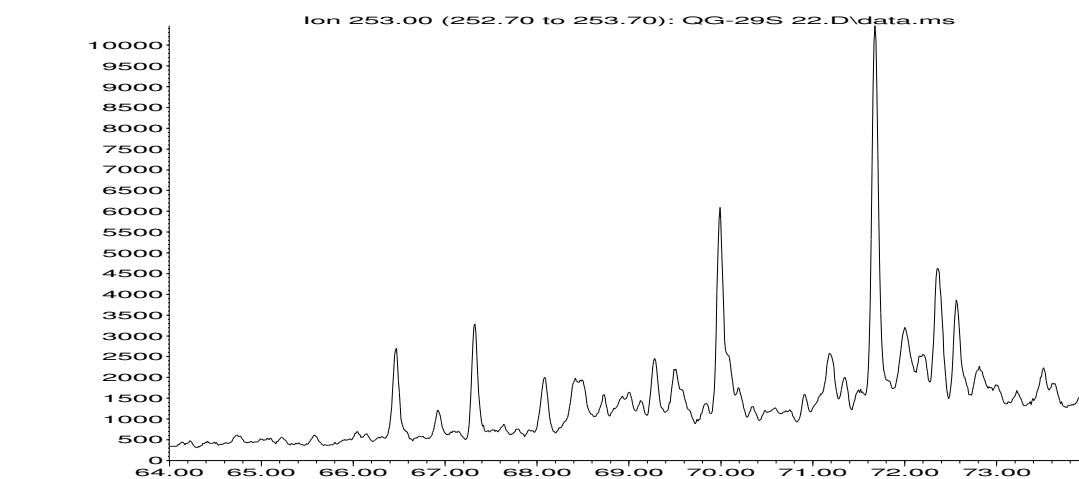




Abundance



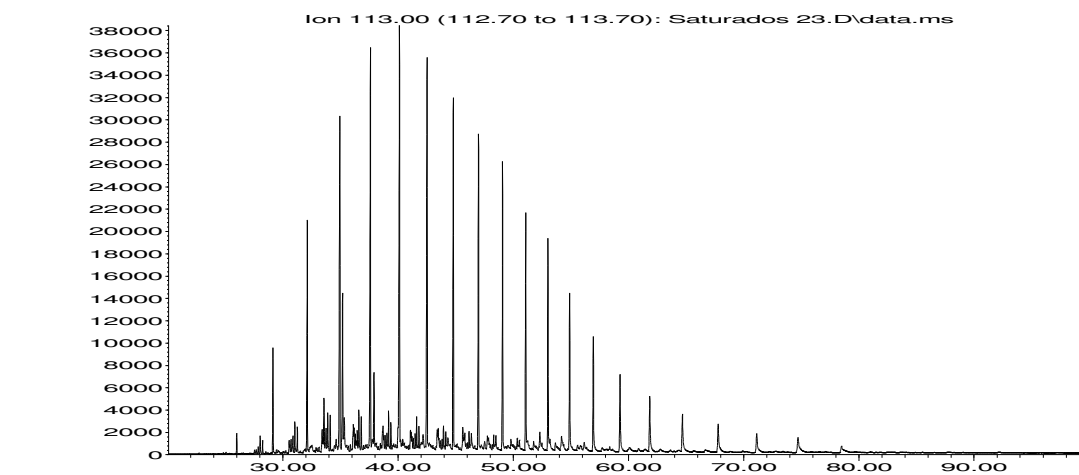
Time-->
Abundance



Time-->

MUESTRA QG-29S (23)

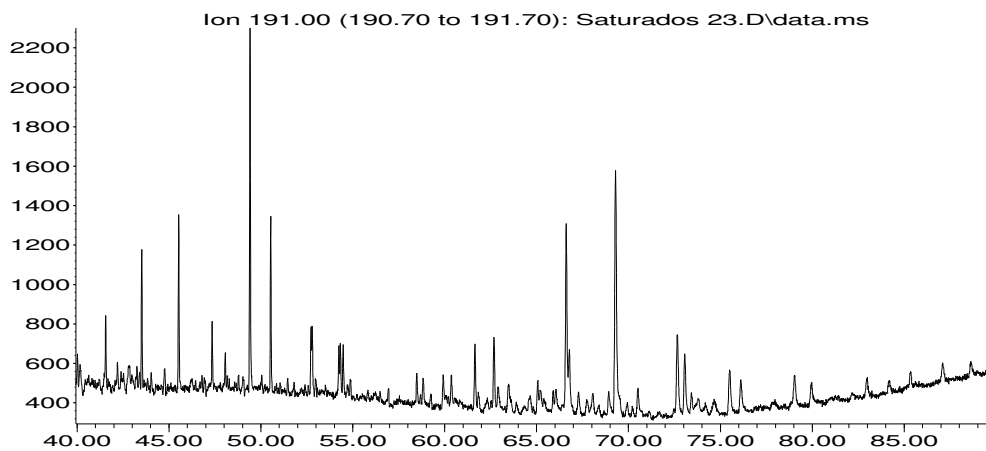
Abundance



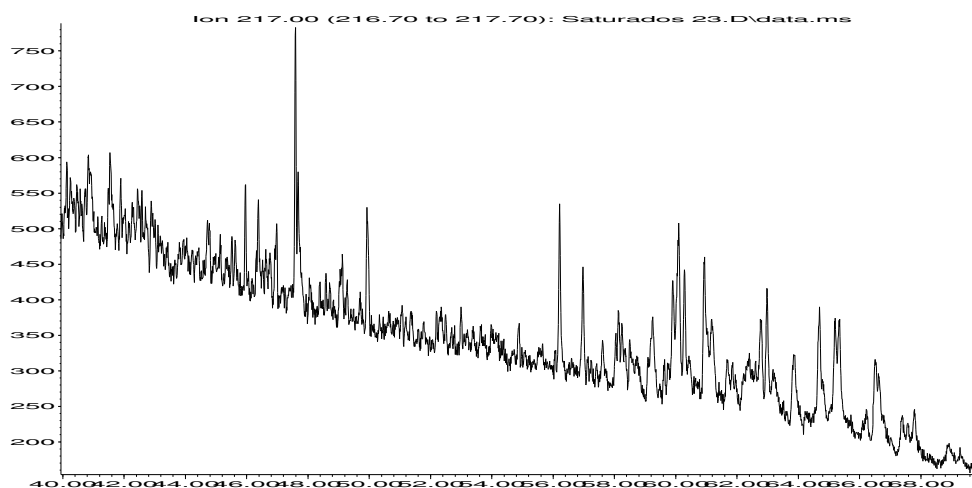
Time-->



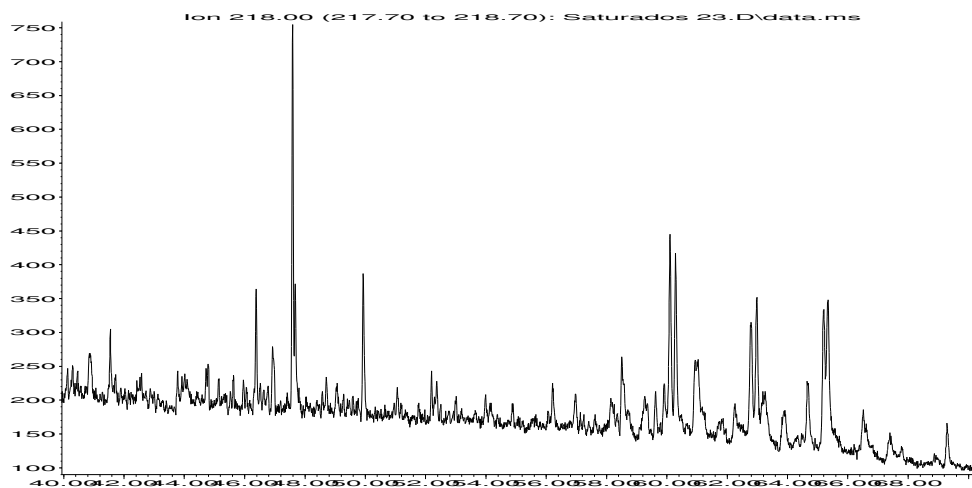
Abundance



Abundance

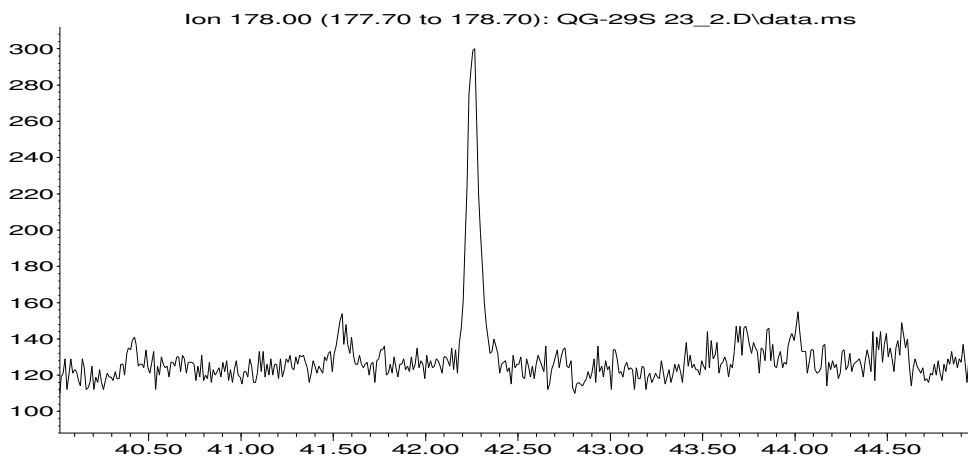


Abundance

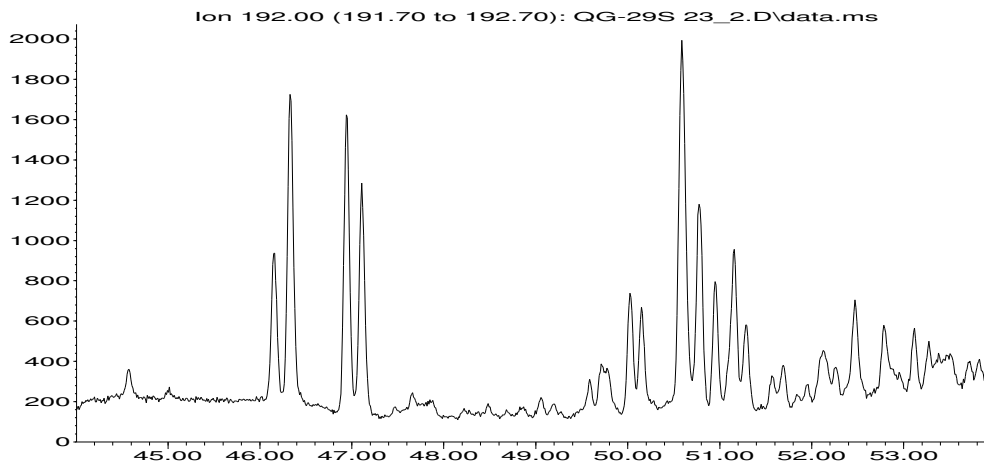




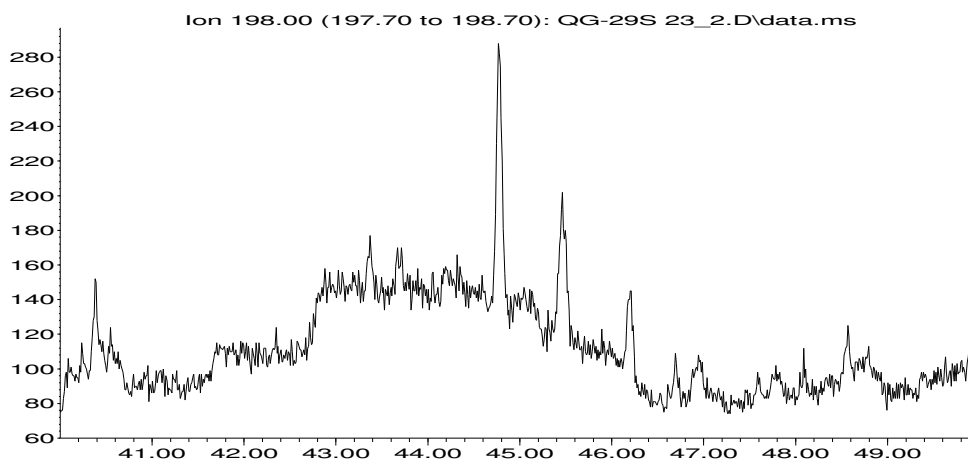
Abundance



Abundance

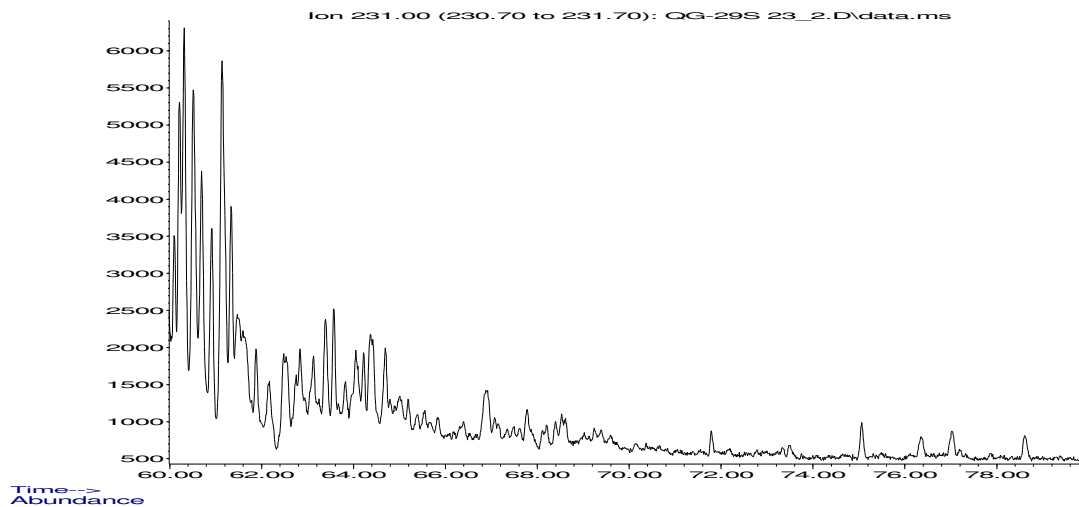


Abundance

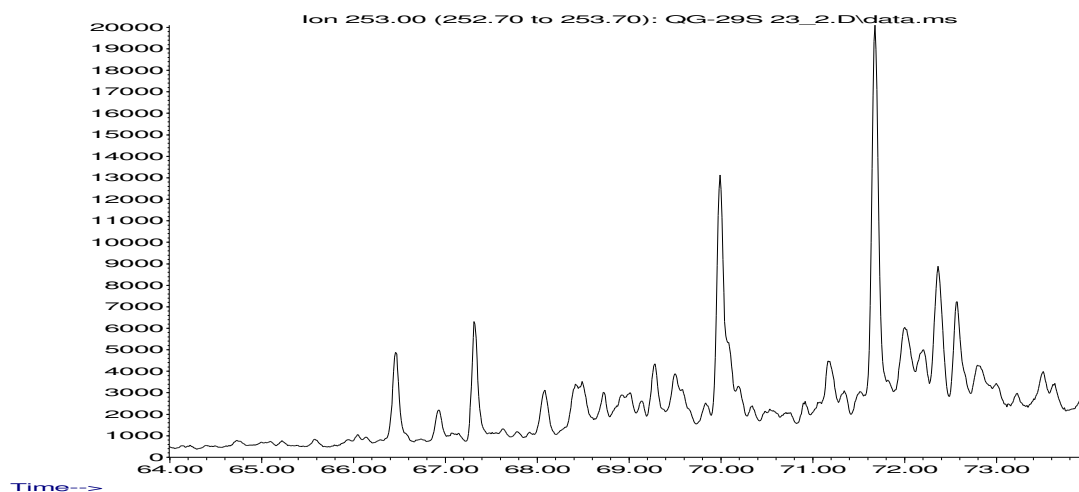




Abundance

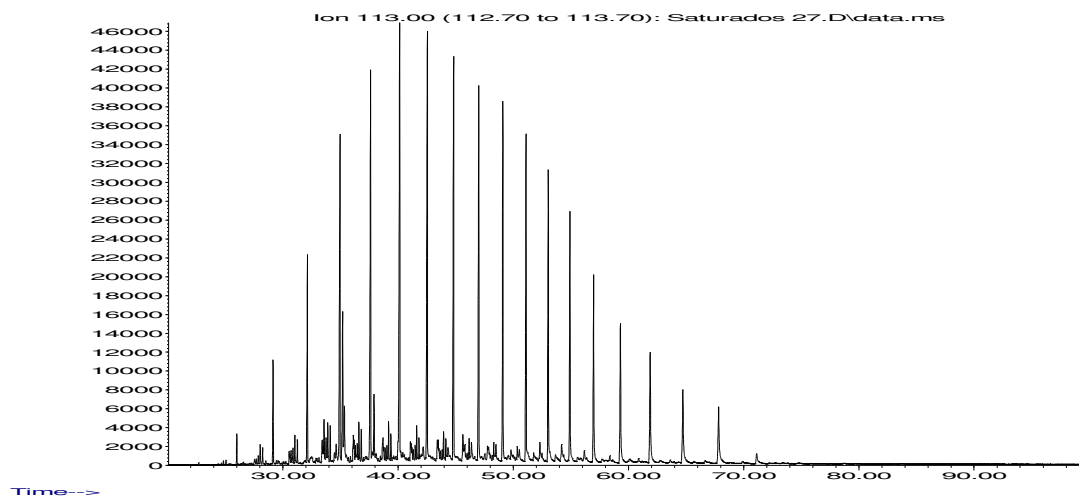


Abundance



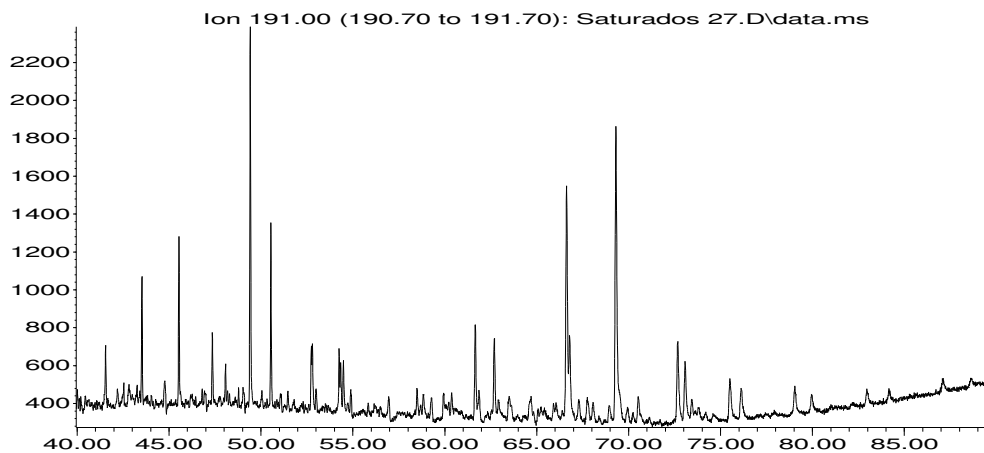
MUESTRA QG-29S (27)

Abundance



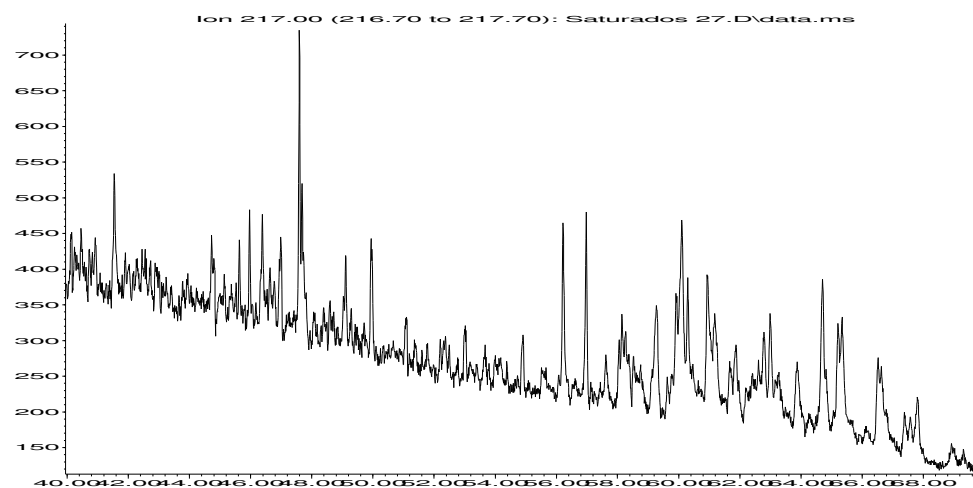


Abundance



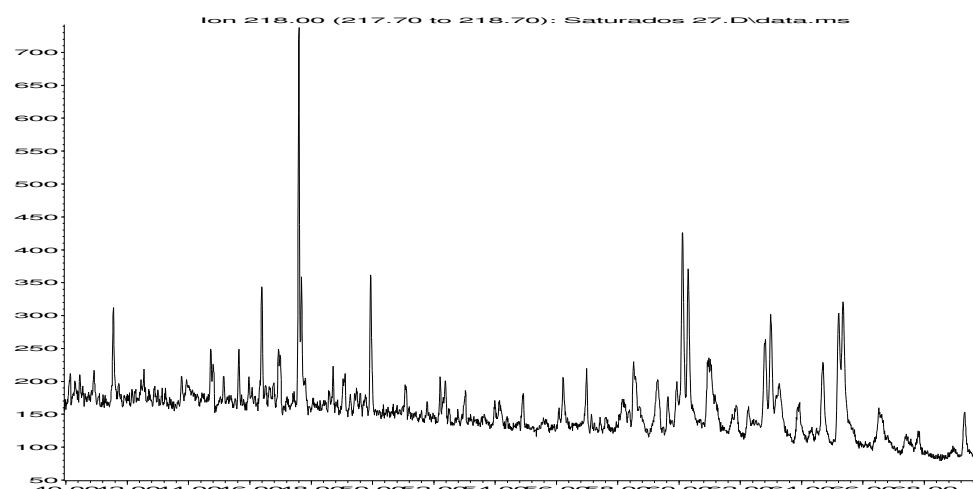
Time-->

Abundance



Time-->

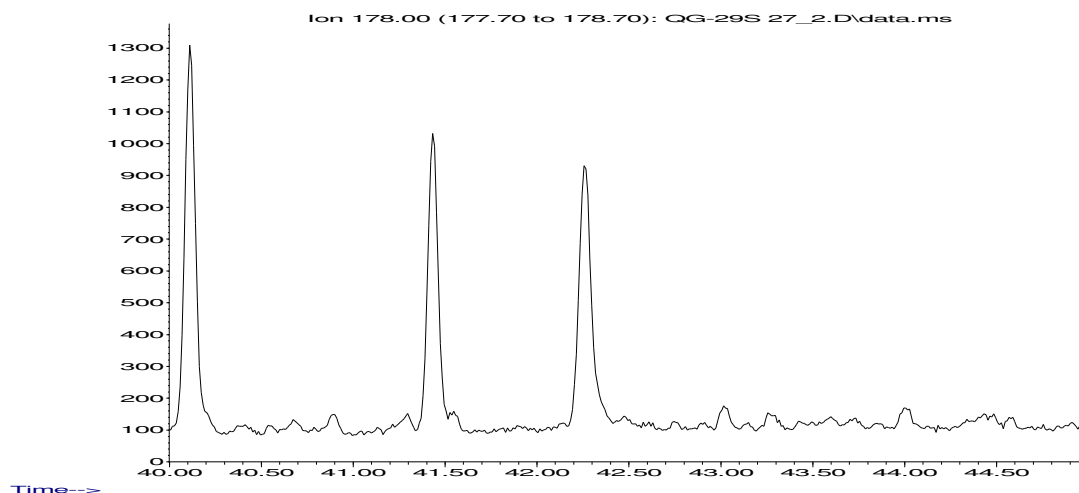
Abundance



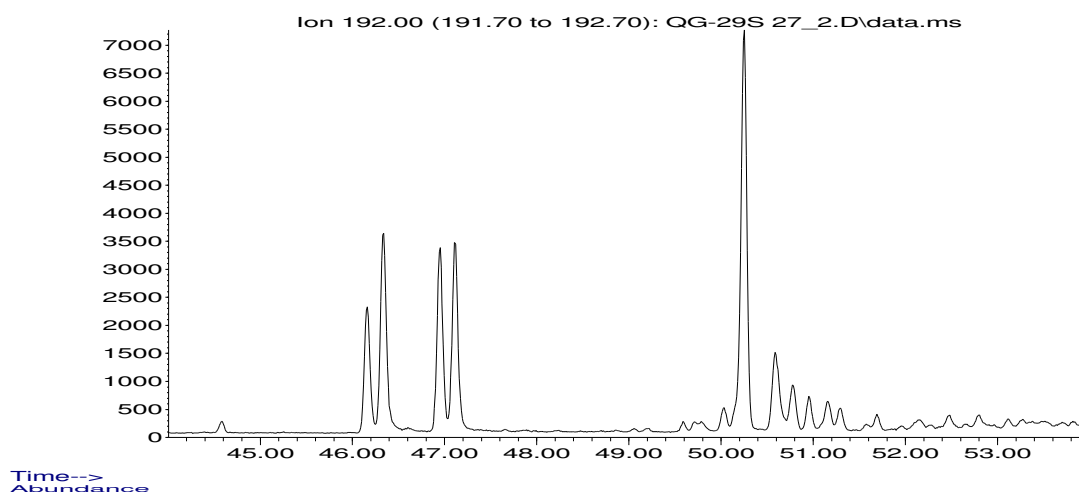
Time-->



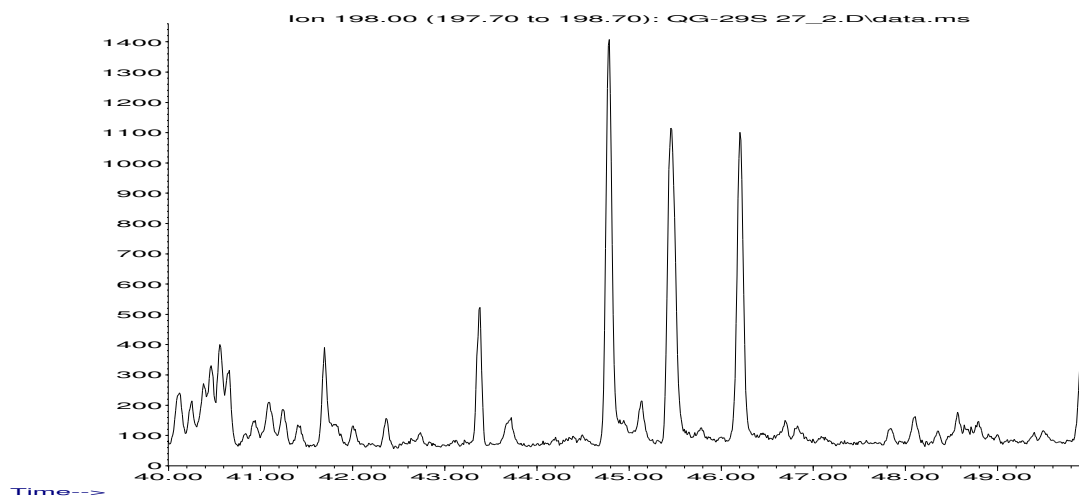
Abundance



Abundance

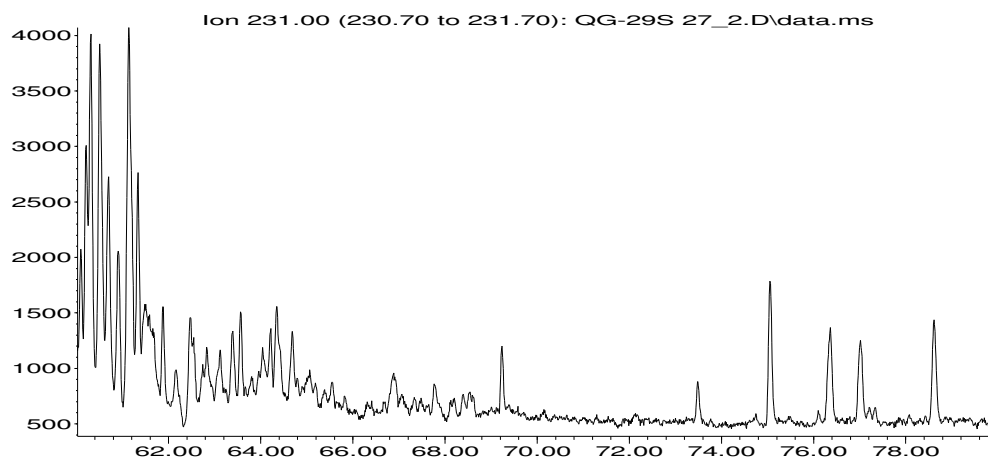


Abundance



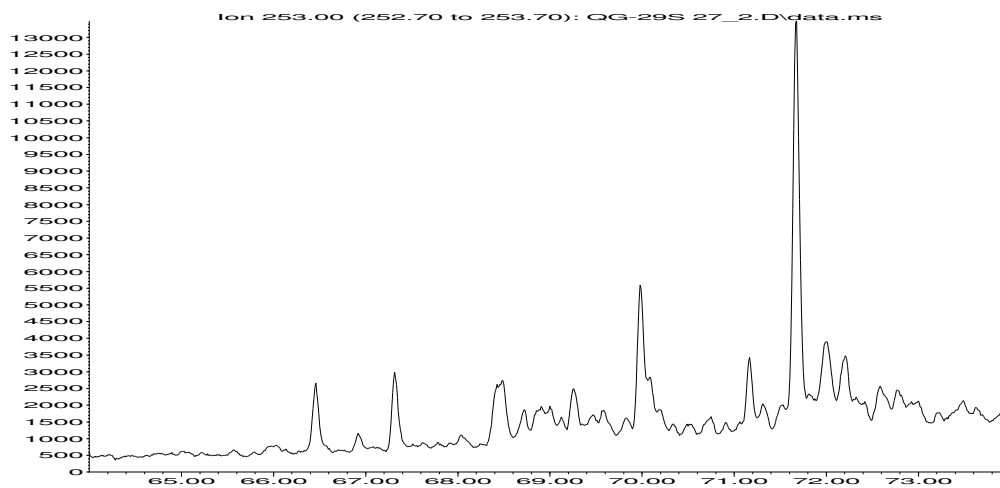


Abundance



Time-->

Abundance



Time-->