



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO EN GEOQUÍMICA
ESPECIALIZACIÓN EN GEOQUÍMICA DE HIDROCARBUROS

APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA DE YACIMIENTOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS CRUDOS EN LAS FORMACIONES OFICINA Y MERECURE DEL CAMPO SOCORORO OESTE, ÁREA MAYOR DE OFICINA, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la Ing. Eliana Alvarado para optar al título de Especialista en Geoquímica de Hidrocarburos.

Caracas, marzo 2017



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



Comisión de Estudios de
Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el **Trabajo Especial de Grado** presentado por la Ing. **ELIANA ALICIA ALVARADO GALLARDO**, titular de la cédula de identidad N° 11.414.191, bajo el título: **"Aplicación de la Geoquímica de Yacimientos en la Determinación de la Calidad de los Crudos en las Formaciones Oficina y Merecure del Campo Socororo Oeste, Área Mayor de Oficina, Cuenca Oriental de Venezuela"**, a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de Especialista en Geoquímica de Hidrocarburos, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día jueves 23 de marzo de 2017, a las 2:00 p.m., para que la Ing. Eliana Alicia Alvarado Gallardo, lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el salón de seminarios "Dr. Augusto Bonazzi" del Instituto de Ciencias de la Tierra, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

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



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



Dra. Karla Quintero

C.I. N° 16.589.488

Instituto de Ciencias de La Tierra

Facultad de Ciencias, U.C.V.

Jurado



Dra. Délia Visbal

C.I. N° 14.250.719

Corporación Venezolana de Petróleo

Jurado



Dra. Liliana López

C.I. N° 4.824.562

Instituto de Ciencias de La Tierra

Facultad de Ciencias, U.C.V.

Tutora

RESUMEN

Los yacimientos ubicados en el Área Mayor de Socororo, poseen una gran variabilidad en sus propiedades físico-químicas, siendo los valores de gravedad API de 12-16° API y viscosidad entre 6,3 a 13,24 centipoise, con una distribución de fluidos bastante marcada, donde los yacimientos de gas se ubican hacia la parte superior de la columna estratigráfica y la zona petrolífera a partir de las arenas inferiores, pertenecientes a las formaciones Oficina y Merecure, correspondientes a un modelo sedimentológico fluvio-deltaico, con amplia explotación desde la década de los años 40 y finales de los años 50. Sin embargo, son yacimientos de baja productividad en sus pozos, a consecuencia de estas variaciones en la calidad de sus fluidos y a la pobre consolidación de las arenas de los yacimientos, los factores de recuperación en el Área Mayor de Socororo son bajos. Basado en este contexto y como una contribución al estudio de la geoquímica de yacimientos en Venezuela, este proyecto tuvo como objetivo general realizar la caracterización de testigos de núcleo en el pozo ES-452 del campo Socororo (estado Anzoátegui), en un intervalo de profundidad de 2882 a 4505 pies, determinando la calidad de los hidrocarburos acumulados, zonas de acumulación o ausencia de hidrocarburos en los yacimientos, la composición y la variabilidad de los hidrocarburos.

En cuanto a la metodología empleada, se describieron 17 testigos del núcleo del pozo ES-452, se realizó la composición mineralógica a través de la difracción de rayos-X (*DRX*), se determinaron tanto la concentración de carbono orgánico total (COT) como la extracción de la materia orgánica (MOE), se determinó la composición SARA, gravedad API a través de la pirólisis Rock-Eval 6 en modo yacimiento, y se analizaron los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y marcadores aromáticos.

Como resultado de la evaluación de estos parámetros para determinar la variabilidad de estos extractos de crudos, primeramente se determinó que las fases minerales en las muestras correspondieron a cuarzo y arcillas como la caolinita e illita, carbonatos como calcita y siderita; también en algunos intervalos, microclino, dolomita, albita, sanidina, ankerita y goethita, mineralogía representativa de la columna de la Formación Oficina. Hubo correspondencia entre las concentraciones de COT y MOE, siendo una medida de la recuperación crudo, si MOE es casi todo el COT, se infiere que el 100% fue recuperado, y si MOE es menor que el de COT, los compuestos pesados posiblemente quedaron sorbidos a los minerales y en los espacios porosos más pequeños del espacio llenado por las primeras cargas de hidrocarburos. De la composición SARA, los saturados mostraron concentraciones bajas hacia el tope y base de la columna, al igual que los aromáticos mostraron su concentración más baja hacia la base, y las resinas y asfaltenos, mostraron los valores de mayor concentración también hacia la parte final de la columna estratigráfica,

distinguiéndose 5 tendencias en las variaciones de estas composiciones pero no de una forma continua desde la base hacia el tope. Los valores más altos de gravedad API estimados a través de Rock-Eval 6 en modo yacimiento, se relacionaron con las mayores cantidades de hidrocarburos livianos y menores cantidades de NSO+A, lo que indicó buena correspondencia entre estos componentes y la gravedad API estimada. La composición de los hidrocarburos de la MOE, son un reflejo de la composición SARA, donde se determinó que la MOE esta enriquecida en resinas y asfaltenos (equivalente a NSO + A de pirólisis) y sugirió que pirolisis Rock-Eval en modo yacimiento puede ser un análisis más rápido al determinar la composición y movilidad del crudo sorbido en la roca, con miras a la aplicación de métodos de recuperación. El análisis de biomarcadores en las fracciones de saturados y aromáticos, y su aplicación en las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, permitió inferir un origen de la materia orgánica tipo marino con variaciones de facies a terrígenas debido a la presencia de 18 α (H)-oleanano, la litología de la roca fuente de lutitas marinas a calizas a margas y las condiciones de sedimentación de anóxicas a subóxicas. Existió correspondencia entre las relaciones de madurez térmica calculadas a partir de los marcadores aromáticos y de hidrocarburos saturados. Las relaciones $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano} + \text{hopano})$, $C_{32}22S/(22S+22R)$ y $C_{29}20S/(20S+20R)$ y los índices *MDR*, metilfenantreno y reflectancia de vitrinita calculada (*Rc*) versus la profundidad, sugirieron incremento de la madurez térmica hacia la base y tope del núcleo ES-452.

La existencia de diferentes cargas de crudo en capas o zonas en forma de "piel de cebolla" (*Onion Skin Model*) fue corroborada, la muestra de extractos de crudo adsorbido del núcleo, mostró la presencia de facies de origen terrígeno en cuanto a la fuente de la materia orgánica mientras que la muestra de crudo libre mostró solamente como fuente materia orgánica de origen marino. Así mismo, la madurez térmica en los extractos de crudo adsorbido en el núcleo es menor que la muestra de crudo libre. En cuanto a la alteración o procesos de post-generación, las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, mostraron una distribución de *n*-alcanos y de pristano y fitano, con alguna pérdida de alcanos de baja masa molecular lo que indicaría un nivel de biodegradación incipiente pero la observación de hopanos desmetilados o 25-norhopanos en todas éstas y ligera alteración de esteranos regulares (C_{27} al C_{29}), y cuya presencia infiere una biodegradación severa según la escala de Peters y Moldowan (1993) sugirió la existencia de más de una carga de crudos.

ABSTRACT

The reservoirs located in the Greater Socororo Area, have a great variability in their physicochemical properties, being the values of API gravity of 12-16° API and viscosity between 6.3 to 13.24 centipoise, with a distribution of fluids where the gas reservoirs are located towards the upper part of the stratigraphic column and the petroleum zone from the lower sands, belonging to the Oficina and Merecure formations, corresponding to a fluvial-deltaic sedimentological model, with extensive exploitation since the 1940's and the late 1950's. However, these are reservoirs of low productivity in their wells, as a result of these variations in the quality of their fluids and the poor consolidation of the reservoir sands; the recovery factors in the Socororo Area are low. Based on this context and as a contribution to the study of the reservoir geochemistry in Venezuela, this project had as general objective to characterize core samples in the ES-452 well of the Socororo field (Anzoátegui state), in a depth interval from 2882 to 4505 feet, determining the quality of the accumulated hydrocarbons, zones of accumulation or absence of hydrocarbons in the reservoirs, composition and variability of hydrocarbons.

As for the methodology used, 17 core's samples from the well ES-452 were described, the mineralogical composition was performed through X-ray diffraction (XRD), both total organic carbon (TOC) concentration and extraction of organic matter (EOM), the SARA composition, API gravity was determined through Rock-Eval 6 pyrolysis in the reservoir method, and the biomarkers of the saturated hydrocarbon fractions and aromatic markers were analyzed.

As a result of the evaluation of these parameters to determine the variability of these crude oil extracts, firstly the mineral phases in the samples corresponded to quartz and clays such as kaolinite and illite, carbonates such as calcite and siderite; Also in some intervals, microcline, dolomite, albite, sanidine, ankerite and goethite, mineralogy representative of the column of the Oficina formation. There was a correspondence between the concentrations of TOC and MOE, being a measure of the crude oil recovery, if MOE is almost all the TOC, it is inferred that 100% was recovered, and if MOE is lower than that of TOC, possibly heavy compounds remained and absorbed to the minerals and in the smaller porous spaces of the space filled by the first hydrocarbons charges. From the SARA composition, the saturates showed low concentrations towards the top and bottom of the column, just as the aromatics showed their lowest concentration towards the base, and the resins and asphaltenes showed the highest concentration values also towards the final part of the stratigraphic column, distinguishing 5 trends in the variations of these compositions but not in a continuous way from base to top. The higher values of API gravity estimated through Rock-Eval 6 in reservoir mode were related to higher amounts of light hydrocarbons and lower

amounts of NSO + A, indicating a good correspondence between these components and the estimated API gravity. The hydrocarbons composition of the MOE is a reflection of the SARA composition, where it was determined that the MOE is enriched in resins and asphaltenes (equivalent to NSO + A pyrolysis) and suggested that Rock-Eval pyrolysis in reservoir mode can be a rapid analysis in determining the composition of the sorbed crude oil in the rock and its mobility, with a view to the application of recovery methods. The analysis of biomarkers in the saturated and aromatic fractions and their application in the samples of crude oil extracts of the ES-452 core allowed to infer an origin of marine-type organic matter with terrigenous facies variations due to the presence of 18α (H) -oleanane, the lithology of the source rock from marine shales to limestones to marls and sedimentation conditions from anoxic to suboxic. There was a correspondence between the thermal maturity ratios calculated from the aromatic and saturated hydrocarbons markers. The relationships $C_{30}\text{moretane}/(C_{30}\text{moretane} + \text{hopane})$, $C_{32}22S/(22S + 22R)$ and $C_{29}(20S / 20S + 20R)$, the MDR and methylphenanthrene ratios and calculated vitrinite reflectance (R_c) versus depth suggested an increase in maturity towards the base and top of the ES-452 core.

The existence of different oil charges in layers or onion skin forms (Onion Skin Model) was corroborated, the sample of extracts of crude adsorbed from the core, showed the presence of facies of terrigenous origin in terms of the organic matter source while the sample of free crude oil showed only as a source of organic matter of marine type, and the maturity in the extracts of crude oil adsorbed in the core showed less maturity than the free crude sample. To the alteration or post-generation processes, crude extracts samples of the ES-452 core showed a distribution of n-alkanes and pristane and phytane, with some loss of alkanes of low molecular mass which would indicate an incipient biodegradation but the observation of demethylated hopanes or 25-norhopanes in all of these and slight alteration of regular steranes (C_{27} to C_{29}), and whose presence infers a severe biodegradation according to the Peters and Moldowan scale (1993) suggested the existence of more than one crude oil charges.

DEDICATORIA

Dedicado a mis padres Ramón Elías Alvarado y Blanca Gallardo de Alvarado,
a mis hijos Eduanny y Roger

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, a mis padres y a la ilustre Universidad Central de Venezuela.

A mi tutora, la profesora Liliana López por su dedicación y valiosa experiencia, por siempre enseñarme y aconsejarme durante este tiempo y al profesor Salvador Lo Mónaco por su soporte y presencia.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV por el financiamiento para este trabajo a través del proyecto *Aplicación de la técnica de pirólisis Rock-Eval a la geoquímica de yacimientos de crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela* (N° PG-03-8204-2011/1-2).

A Statoil de Venezuela, por apoyarme y permitirme culminar el Trabajo Especial de Grado, en especial al señor Eudes Cedeño y la señora Luisa Cipollitti, como máximos representantes de esta empresa tan prestigiosa en el Área de Explotación y Producción de hidrocarburos.

A mis familiares y amigos que de una u otra forma colaboraron durante este proceso de investigación.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	OBJETIVO	2
3.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Descripción y geología del área de estudio	3
3.1.1	Ubicación/Descripción	3
3.1.2	Geología Regional	5
3.1.2.1	Subcuenca de Guárico	6
3.1.2.2	Subcuenca de Maturín.....	6
3.1.3	Estratigrafía	7
3.1.3.1	Formación Merecure	7
3.1.3.2	Formación Oficina.....	8
3.1.4	Estructura	9
3.1.5	Estudios previos, modelo estratigráfico y sedimentológico del Área Socororo	10
3.1.6	Distribución actual de los fluidos.....	13
3.2	Revisión geoquímica de trabajos y estudios en la calidad de los hidrocarburos	14
3.2.1	Antecedentes de la geoquímica de yacimientos	14
3.2.2	Determinación de zonas productoras o no productoras de hidrocarburos	15
3.2.3	Heterogeneidades composicionales y calidad de los hidrocarburos acumulados	16
3.2.4	Continuidades laterales y/o verticales y compartimentalización de los yacimientos en función de los crudos presentes	24
3.2.5	Seguimiento de la producción en conjunto.....	28
3.2.6	Técnicas geoquímicas usadas en la caracterización los crudos en el yacimiento	30
3.2.6.1	Composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)	30
3.2.6.2	Cromatografía de gases	30
3.2.6.3	Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas.....	31
3.2.7	Biodegradación	32
3.2.7.1	Biodegradación de carácter aeróbico y/o anaeróbico	33
3.2.7.2	Susceptibilidad de los hidrocarburos a la biodegradación	34
3.2.7.3	Escalas de biodegradación.....	38
3.2.7.4	Biodegradación y biomarcadores versus profundidad	40
3.2.7.5	Biodegradación y su efecto en la madurez	41
3.2.7.6	Biodegradación y biomarcadores en mezclas de crudos y su efecto sobre la calidad de crudo	44
3.2.8	Hipótesis sobre la formación de 25-norhopanos	46
3.2.8.1	Uso como biomarcador y otras relaciones de evaluación de biodegradación ..	49
4	METODOLOGÍA	51
4.1	Levantamiento de información del campo Socororo.....	51

4.1.1	Plan de Desarrollo del Área Socororo 2002	51
4.1.2	De PetroUCV	51
4.1.3	Diferentes Trabajos Especiales de Grado (TEG).....	51
4.2	Técnicas y metodología experimental	51
4.2.1	Descripción de los testigos de núcleo	52
4.2.2	Composición mineralógica de la roca.....	54
4.2.2	Análisis químico	54
4.2.2.1	Determinación del carbono orgánico total (COT)	54
4.2.2.2	Extracción de la materia orgánica (MOE).....	55
4.2.2.3	Determinación de la composición SARA	56
4.2.2.4	Pirólisis Rock–Eval, método yacimiento	58
4.2.2.5	Análisis de los biomarcadores	59
4.2.3	Descripción de yacimiento	60
4.2.3.1	Distribución de contactos de fluidos.....	60
4.2.3.2	Análisis de fluidos (viscosidad de crudo y gravedad API)	60
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
5.2	Descripción de testigos de núcleo	62
5.1.1	Composición mineralógica de la roca.....	67
5.2	Análisis químico	72
5.2.1	Carbono inorgánico (CI) y carbono orgánico total (COT)	72
5.2.2	Materia Orgánica Extraíble (MOE).....	74
5.2.4	Composición SARA de los extractos de crudo	75
5.2.3	Pirólisis Rock–Eval, método yacimiento	78
5.2.5	Biomarcadores en hidrocarburos saturados	85
5.2.5.1	Distribución de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano	85
5.2.5.2	Distribución de los terpanos	86
5.2.5.3	Esteranos.....	91
5.2.5.4	Biomarcadores aplicados para determinar origen de la materia orgánica, litología de la roca fuente y ambiente de sedimentación	92
5.2.5.5	Biomarcadores aplicados a determinar madurez térmica.....	101
5.2.6	Marcadores Aromáticos	105
5.2.7	Procesos post- generación	115
5.2.8	Variabilidad de los de extractos de crudos con el crudo libre	121
5.3	Descripción de yacimiento.....	124
6.	CONCLUSIONES.....	126
7.	RECOMENDACIONES	133
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa del Área Socororo y la ubicación de sus campos (López et al., 2015)	4
Figura 2	Cuenca oriental de Venezuela (Cuenas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus Provincias Sedimentarias (tomado de Pérez de Mejía et al., 1980)	5
Figura 3	Registro tipo del pozo ES-434 y columna estratigráfica representativa del campo Socororo Oeste (tomado de Morales, 2002)	9
Figura 4	Mapa estructural nivel arena TU (tomado de Morales, 2002)	10
Figura 5	Modelo Sedimentológico para el Área de Socororo (tomado de Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997)	11
Figura 6	Modelo Sedimentológico para el Área de Socororo (tomado de Useche y Villamediana, 2005)	12
Figura 7	Distribución de fluidos en el Área de Socororo (tomado de Informe PDD Socororo, 2002)	13
Figura 8	Representación gráfica de la madurez térmica basada en la relación $C_{29}20S$ en los crudos en el campo Unidad, incrementando con la profundidad (tomado de Huang et al., 1994)	18
Figura 9	Representación gráfica del equilibrio entre dos fases (tomado de Godoy et al., 2008)	19
Figura 10	Representación gráfica del equilibrio entre dos fases (tomado de Godoy et al., 2008). Representación gráfica del modelo de llenado de poros en el yacimiento	22
Figura 11	Grafica del indicador de madurez para la relación $C_{29}20S$ vs. $C_{29}\beta\beta$ esteranos en muestras de extractos de crudo del campo Gazal en Arabia Saudita, para ilustrar la diferencia entre los extractos de crudo (adsorbido) y extractos de crudo libre (móvil) (tomado de Arori et al., 2009)	23
Figura 12	Representación gráfica de los registros de presión (a la izquierda) y petrofísicos (a la derecha)	26
Figura 13	Diagrama estrella sobre parámetros de madurez de 3 diferentes crudos	26
Figura 14	Comparación de distribución de homohopanos en crudos biodegradados no biodegradados Formación Monterrey (Requejo y Halpern, 1989)	37
Figura 15	Biodegradación versus profundidad (Peters y Moldowan, 1991)	41
Figura 16	Comparación de distribución de homohopanos en crudos de la Formación Monterrey comparados con madurez y API (Requejo y Halpern, 1989)	43
Figura 17	Comparación del índice de homohopanos en crudos de la Formación Monterrey comparados con API (Requejo y Halpern, 1989)	43
Figura 18	Comparación del C_{30} y su correspondiente $C_{29}25$ -norhopanos (Moldowan y McCaffrey, 1995)	49
Figura 19	Ubicación de los pozos ES-452 y ES-417 en el campo Socororo	52
Figura 20	Ubicación de los pozos ES-452 y ES-417 en el mapa arena TL. Tomado de PetroUCV 2001	53
Figura 21	Equipo LECO, modelo C-144 para la obtención de carbono total	54
Figura 22	Muestras pulverizadas del pozo ES-452 y las muestras de MOE obtenidas a 4 profundidades	55
Figura 23	Materia orgánica soluble de 3 muestras seleccionadas del núcleo ES-452 (a3226, 4427 y 4462 pies)	56
Figura 24	Cromatografía de adsorción en columna para 3 muestras seleccionadas del núcleo ES-452 (a 3226, 4427 y 4462 pies)	56
Figura 25	Separación de las fracciones SARA a través de cromatografía de adsorción en columna (3226, 4427 y 4462 pies)	57

Figura 26	Fracciones de hidrocarburos saturados eluidas con <i>n</i> -hexano para las muestras de 3226, 4427 y 4462 pies	57
Figura 27	Muestra a profundidad 3226 pies en el rotaevaporador	57
Figura 28	Muestra a profundidad 3226 pies con los aromáticos obtenidos	58
Figura 29	Mapa nivel TL, campo Socororo, ubicación de pozos ES-417/ ES-434 (pozo tipo)/ES-436/ES-437	64
Figura 30	Pozos ES-417 y ES-434 (pozo tipo). Secuencias agradacionales (Merecure) y progradacionales y retrogradacionales (Oficina)	65
Figura 31	Pozos ES-436/ES-437 y ES-434 (pozo tipo)	65
Figura 32	Registro del pozo ES-417 con la descripción de las muestras y sub-unidades realizadas por Morales (2002)	66
Figura 33	Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 2914 y 3226 pies	68
Figura 34	Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 3514 y 3724 pies	69
Figura 35	Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 3950 y 4418 pies	70
Figura 36	Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 4427 y 4462 pies	71
Figura 37	Concentraciones de carbono orgánico total (COT) y de materia orgánica extraíble (MOE) de las muestras de núcleo del pozo ES-452 versus profundidad y comparado con el ES-417	73
Figura 38	Distribución de la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los crudos de las muestras en el núcleo del pozo ES-452 con la profundidad	76
Figura 39	Pirogramas de pirólisis y oxidación de las muestras analizadas del núcleo ES-452	81
Figura 40	Pirogramas de pirólisis y oxidación de las muestras analizadas del núcleo ES-452	82
Figura 41	Parámetros obtenidos por pirolisis método yacimiento en función de la profundidad: hidrocarburos en el intervalo de C_1 a C_{21} (S1r), hidrocarburos en el intervalo de C_{22} a C_{40} (S2a), hidrocarburos C_{40+} (S2b) y resinas + asfaltenos (NSO + A)	83
Figura 42	Parámetros obtenidos por pirolisis modo yacimiento en función de la profundidad: carbono orgánico total (COT), gravedad API calculada y cantidad de hidrocarburos libres (Oil)	84
Figura 43	Fragmentogramas $m/z = 113$ (A) y cromatogramas con detector <i>FID</i> (B) de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3008 y 4504 pies)	85
Figura 44	Fragmentogramas $m/z = 191$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3724 y 4462 pies), mostrando la serie de terpanos	86
Figura 45	Fragmentogramas $m/z = 217$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3247 y 4462 pies)	91
Figura 46	Patrón de distribución de la serie de homohopanos de los extractos de las muestras de las muestras del núcleo ES-452	93
Figura 47	Relación entre $C_{31}22R/C_{30}$ hopano versus C_{26}/C_{25} (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452	94
Figura 48	Relación entre C_{24-3}/C_{23-3} versus C_{22-3}/C_{21-3} (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452	94
Figura 49	Relación entre $C_{35}S/C_{34}S$ versus C_{29}/C_{30} Hop (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452	95

Figura 50	Distribución de los metilhopanos ($m/z = 205$) de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3724 y 4462 pies)	96
Figura 51	Fragmentogramas $m/z = 412$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (3159, 3226, 3724 y 4462 pies)	97
Figura 52	Distribución de terpanos donde se observa la presencia del $18\alpha(H)$ -oleanano a 3226 pies	98
Figura 53	Distribución del $18\alpha(H)$ -oleanano versus la profundidad de las muestras del núcleo ES-452	98
Figura 54	Distribución de esteranos, fuente de materia orgánica y tipo de litología (Moldowan et al., 1985)	99
Figura 55	Diagrama ternario para esteranos del núcleo ES-452	100
Figura 56	Índice de C_{30} esterano versus índice de oleanano como indicador de aporte de la materia orgánica para los extractos de las muestras del núcleo ES-452	101
Figura 57	Indicadores de madurez para las relaciones $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30} \text{moretano}/(C_{30} \text{moretano} + \text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$, $C_{29}(20S/20S+20R)$ y $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ y para las muestras del núcleo de ES-452	103
Figura 58	$C_{29}20R$ versus $C_{29}\beta\beta$ como relaciones indicadoras de madurez térmica para los extractos de las muestras del núcleo ES-452	103
Figura 59	Índice MDR versus la profundidad	106
Figura 60	Fragmentogramas $m/z = 184$ y 198 de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3046, 4462 y 4504 pies)	107
Figura 61	Fragmentogramas $m/z = 178$ y 192 de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 2914-B, 3046, 4462 y 4504 pies)	109
Figura 62	Índices de MF (tabla 14) versus la profundidad	110
Figura 63	Gráfico para el cálculo de R_c (Radke et al., 1986)	111
Figura 64	Gráfico de la reflectancia de la vitrinita calculada (R_c) vs el índice metilfenantreno MF-1 (Kvalheim et al., 1987; Radke et al., 1983; 1984)	112
Figura 65	Gráficos de las relaciones que infieren madurez térmica relaciones $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30} \text{moretano}/(C_{30} \text{moretano} + C_{30} \text{hopano})$ y $C_{32}(22S/22S+22R)$ y los índices de dibenzotiofeno y metilfenantreno, y R_c	113
Figura 66	Comparación de las composiciones SARA con madurez con las muestras del núcleo ES-452	115
Figura 67	Fragmentogramas $m/z = 191$ y 177 de muestras del núcleo en el pozo ES-452 (a 3159 y 4462 pies)	118
Figura 68	Fragmentogramas $m/z = 217$, 259 y 231 con las muestras de los extractos de crudo del núcleo	119
Figura 69	Comparación de los esteranos en el fragmentograma $m/z = 217$ en las muestras a 3122 y 3159 pies	120
Figura 70	Relación del $(C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta)$ para el pozo ES-452 (crudo y extracto de crudo del núcleo ES-452)	122
Figura 71	Relación del Índices C_{30} esterano y oleanano para el pozo ES-452 (crudo y extracto de crudo del núcleo ES-452)	122
Figura 72	Comparación C_{30} oleanano en la muestra del crudo y en una de las muestras de los extractos de crudo del núcleo ES-452	123
Figura 73	Tendencia de viscosidad y gravedad API con la profundidad de las arenas del Área Socororo Oeste	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Características generales del Área de Socororo. (Tomado del Informe Oficial de Reservas 2015)	5
Tabla 2	Escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993)	39
Tabla 3	Escala de biodegradación MANCO Larter et al. (2012)	40
Tabla 4	Muestras del pozo ES-452	53
Tabla 5	Distribución de contactos de fluidos (gas-crudo y agua) en el campo Socororo Oeste	61
Tabla 6	Descripción de las muestras a las profundidades de 4505 y 4462 pies del núcleo ES-452	62
Tabla 7	Unidades genéticas del estudio de Morales (2002)	63
Tabla 8	Concentraciones de carbono orgánico total (COT), materia orgánica extraíble (MOE) y SARA (hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas + asfaltenos) de las muestras del núcleo ES-452	72
Tabla 9	Relación de COT con la presencia o ausencia de hidrocarburos y característica litológica	74
Tabla 10	Composición SARA del crudo y de los extractos de crudos del pozo ES-452 del campo Socororo (López et al., 2015)	78
Tabla 11	Resultados de la evaluación de la pirolisis Rock-Eval (modo yacimiento)	80
Tabla 12	Biomarcadores saturados para inferir origen, litología y condiciones de sedimentación de la materia orgánica, $m/z= 113$ y 191	88
Tabla 12	Biomarcadores saturados para inferir origen, litología y condiciones de sedimentación de la materia orgánica, $m/z= 191$ y 217 (continuación)	89
Tabla 13	Biomarcadores saturados para inferir madurez de la materia orgánica, $m/z= 113, 191$ y 217	90
Tabla 14	Biomarcadores de marcadores aromáticos, para inferir madurez de la materia orgánica, $m/z = 178, 184, 192$ y 198	108
Tabla 15	Biomarcadores indicadores de biodegradación muestras de extractos de crudo núcleo ES-452	117
Tabla 16	Comparación muestras de crudo y de extractos de crudo del núcleo ES-452 para las relaciones de isomerización del esterano $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$, $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30}moretano/(C_{30}moretano+hopano)$ e índices de oleanano, gammacerano y C_{30} esteranos	121
Tabla 17	Propiedades físicas de los crudos en el campo Socororo Oeste (tomado de Informe PDD Socororo, 2002)	124

ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice I. Descripción de las muestras

Apéndice II. Análisis geoquímico.- Hidrocarburos saturados

Apéndice II. Análisis geoquímico.- Hidrocarburos aromáticos

1. INTRODUCCIÓN

El Área Mayor de Socororo posee un área de 270 km² de superficie, localizada en el flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela y al suroeste del Área Mayor de Oficina, con un total de 93 pozos perforados. Se encuentra ubicada en el estado Anzoátegui en los alrededores de la ciudad de Pariaguán, limitada al oeste por los campos Elotes y Budare, al este con el campo Yopales, al norte con el campo Caracoles y al sur con los campos de Junín (Zuata) y comprende los campos Socororo (Este, Oeste y Noreste), Cachicamo y CariCari (Morales, 2002). Las formaciones que conforman la columna estratigráfica principal del Área corresponden a Mesa, Las Piedras, Freites, Oficina, Merecure, Tigre, Canoa (estas dos últimas conforman el Grupo Temblador) y Carrizal, suprayacentes al basamento ígneo-metamórfico de la Guayana venezolana (Precámbrico), siendo las productoras Oficina y Merecure (Useche y Villamediana, 2005).

El desarrollo de estos campos petroleros comenzó a principios del año 1940 y a partir de ese momento se han realizado distintos estudios con el objeto de resolver las complejidades desde el punto de vista estático (estructural, estratigráfico y sedimentológico) como dinámico (energía de los yacimientos, calidad y variabilidad de los fluidos) debido a la baja productividad de sus yacimientos vistas en los últimos años.

Es por eso que en este Trabajo Especial de Grado se aplicará como herramienta integradora la geoquímica de yacimientos, en el reconocimiento de diferencias significativas en la composición arenas impregnadas de crudos de un pozo, lo cual puede contribuir a entender la historia de llenado de los yacimientos. Para ello, se comenzará con una revisión bibliográfica que contiene la descripción y geología del área, trabajos sobre la aplicación de la geoquímica de yacimientos y estudios sobre la calidad de los hidrocarburos y de procesos post-generación que afectan a la calidad de los mismos. Seguidamente, se explica la metodología experimental aplicada, y se analizan y discuten los resultados basados en las características los fluidos de acuerdo al tipo de materia orgánica y litología de roca fuente, madurez, procesos de alteración y mezclas, a través de los objetivos que se mencionan a continuación.

2. OBJETIVO

Como una contribución al estudio de la geoquímica de yacimientos en Venezuela, este proyecto tiene como objetivo general realizar la caracterización de testigos de núcleo con miras a determinar la calidad de los hidrocarburos acumulados en el pozo ES-452 del campo Socororo (estado Anzoátegui), en un intervalo de profundidad de 2882 a 4505 pies, el cual se realizará de la manera siguiente:

1. Determinar las zonas de acumulación o ausencia de hidrocarburos (zonas productoras o no productoras) en los yacimientos.
2. Determinar la composición de los hidrocarburos acumulados y la variabilidad de composición en el yacimiento.
3. Determinar la composición textural y de yacimiento.
4. Identificar las zonas de mejor calidad de yacimiento.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se hace referencia a la ubicación y la descripción del área en estudio, su geología en cuanto a la estratigrafía y estructura, así como también los trabajos previos referidos a los modelos sedimentológicos y estratigráficos que servirán de soporte al área de Socororo Oeste, y se mencionan las condiciones actuales de los fluidos de los yacimientos desde un punto de vista dinámico. Seguidamente, se presenta una revisión geoquímica de trabajos y estudios referidos a la calidad de los hidrocarburos en los yacimientos, que incluirá antecedentes de la aplicación de la geoquímica en yacimientos, la determinación de zonas productoras y no productoras de hidrocarburos, las heterogeneidades composicionales de los crudos y como esta variación lateral y areales vista en la continuidad o no de éstos en los yacimientos. También se mencionarán otras aplicaciones de la geoquímica de yacimientos como la producción de crudos en conjunto y del uso de la cromatografía de gases y del análisis composicional SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Por último, se presenta la biodegradación como proceso post-generación que ocurre en los yacimientos a través de la remoción bacteriana selectiva en un proceso casi secuencial como resultado de la alteración de los distintos compuestos a distinta velocidad, es decir un proceso controlado por la cinética de la actividad bacteriana.

3.1 Descripción y geología del área de estudio

3.1.1 Ubicación/Descripción

El Área Mayor de Socororo posee un área de 270 km² de superficie, localizada en el flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela (es una depresión que tiene un área aproximada de 165.000 km²) al suroeste del Área Mayor de Oficina. Se encuentra ubicado en el estado Anzoátegui en los alrededores de la ciudad de Pariaguán, limitada al oeste por los campos Elotes y Budare, al este con el campo Yopales, al norte con el campo Caracoles y al sur con los campos de Junín Zuata (figura 1) (López et al., 2015). Comprende los campos Socororo (Este, Oeste y Noreste), Cachicamo y CariCari con un total de 93 pozos perforados, descubiertos entre la década de los años 40 y finales de los años 50 (Alfonzo y Caicedo, 2007).

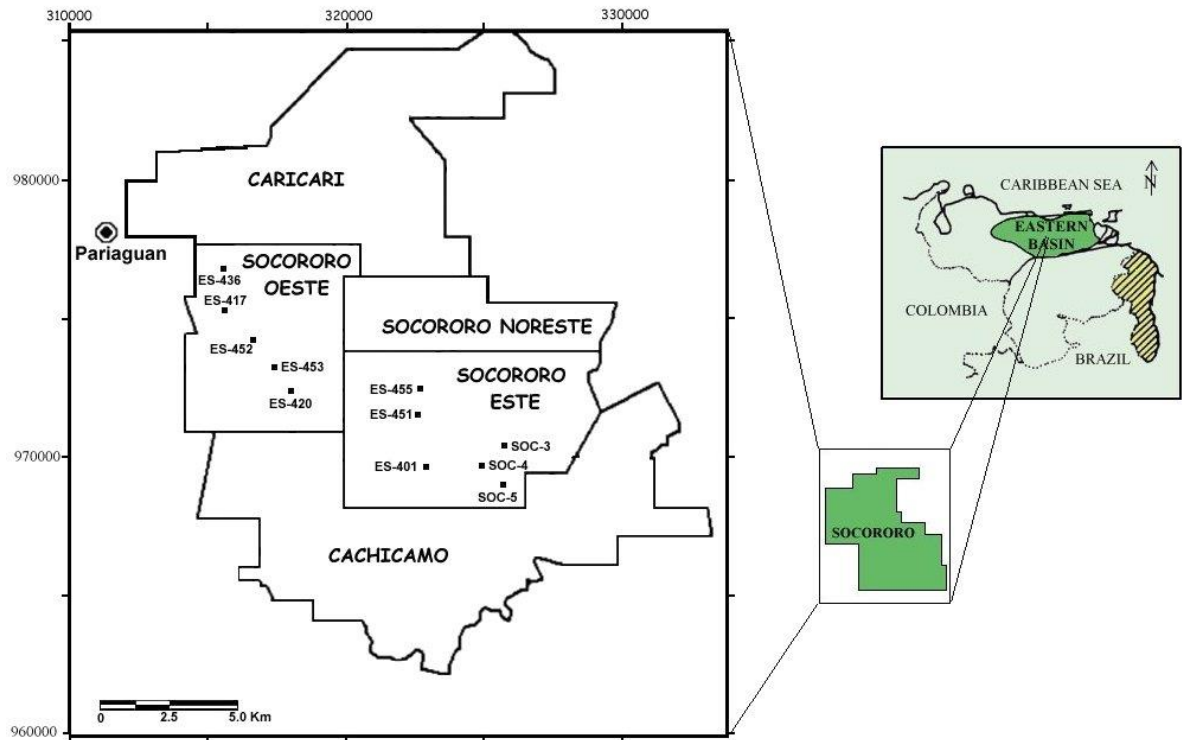


Figura 1. Mapa del Área Socororo y la ubicación de sus campos (López et al., 2015).

Según las características litológicas en los campos ubicados en el Área Mayor de Oficina, los yacimientos en el Área de Socororo corresponden a arenas lenticulares y de poco espesor. Las principales formaciones productoras del Área de Socororo se sedimentaron durante la época del Mioceno inferior y Mioceno medio (formaciones Merecure superior y Oficina inferior).

Aproximadamente se encuentran un total de 103 yacimientos de crudo y 77 yacimientos de gas. En la zona de Socororo Oeste, esta distribución de fluidos está bastante marcada, ubicándose los yacimientos de gas hacia la parte superior de la columna estratigráfica (entre las arenas A-R de la Formación Oficina) y la zona petrolífera a partir de las arenas S hasta las U pertenecientes a las formaciones Oficina y Merecure) (Informe PDD Socororo, 2002). Los valores promedios de profundidad de los pozos, gravedad API y porosidad corresponden a 3.850 pies, 16° API y 28% respectivamente, mientras que la saturación de agua varía entre 9% y 50%, mostrando una amplia zona de transición debido a la calidad de los crudos presentes en el área. La solubilidad inicial de los yacimientos (relación de gas inicial Rsi), varía entre 85 a 1200 Pcn/Bn, que indica también que existe variabilidad en la calidad de los crudos (González y González, 2003). En la tabla 1, se muestran los volúmenes iniciales y las reservas del Área de Socororo, referidas al año 2013, así como también valores actuales de la energía de los yacimientos y la recuperación actual de los mismos (González y González, 2003).

Tabla 1. Características generales del Área de Socororo. (Tomado del Informe Oficial de Reservas 2015).

POES/GOES (MMBN/MMMPCN)	892/286
Reservas Recuperables (MMBN/MMMPCN)	109/199
Producción acumulada (MMBN/MMMPCN)	14/21
Reservas Remanentes (MMBN/MMMPCN)	94/178
Profundidad promedio (pies)	3850
Presión actual (lpc)	1000-1600
Factor de recobro (%)	2

Leyenda:

POES (MMBN): Petróleo original en sitio expresado en millones de barriles normales

GOES (MMMPCN): Gas original en sitio expresado en miles de millones de pies cúbicos normales

Para ubicarse en el área de estudio, se hará una reseña sobre la geología regional, estratigrafía y estructuras predominantes, y los últimos estudios sobre la caracterización estática del Área de Socororo, que sirven de base para este proyecto.

3.1.2 Geología Regional

La Cuenca Oriental de Venezuela es una cuenca tipo “foreland” o cuenca de antepaís y se desarrolló durante el Neógeno sobre el margen pasivo del Mesozoico tardío del cratón de Sur América (Parnaud et al., 1995). Por sus características estratigráficas, estructurales y sedimentológicas, la cuenca se ha dividido en dos Subcuencas: la Subcuenca de Guárico y la Subcuenca de Maturín, las cuales están separadas por el corrimiento de Anaco y su proyección suroccidental El Alto de Altamira (González de Juana et al., 1980) (figura 2).

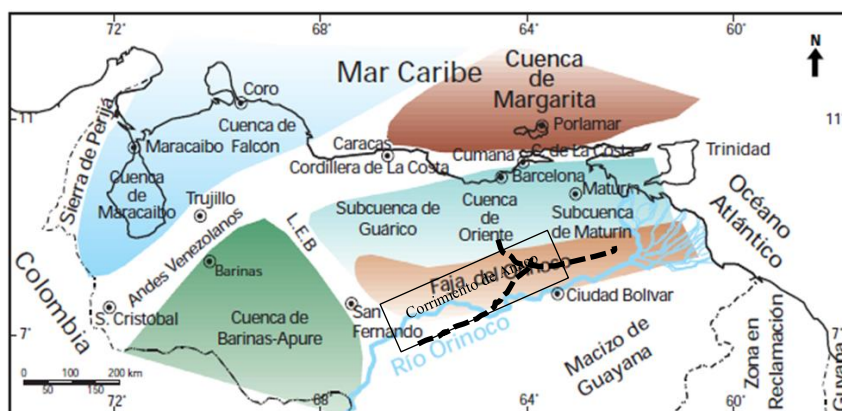


Figura 2. Cuenca oriental de Venezuela (Cuenas petrolíferas de Venezuela, basadas en la distribución de sus Provincias Sedimentarias (tomado de Pérez de Mejía et al., 1980)

3.1.2.1 Subcuenca de Guárico

Esta subdivisión comprende los campos del estado Guárico y norte del estado Anzoátegui. El flanco norte de la subcuenca se encuentra asociado al frente de deformación donde se ubica el sistema de fallas de Guárico, el cual sobrecarga rocas cretácicas y terciarias, produciendo un marco tectónico complejo. Hacia el sur, la estructura es más sencilla, con evidencias de depresiones estructurales en las que se conservaron rocas jurásicas y paleozoicas, con un acuífero de las secuencias cretácicas y terciarias en la misma dirección. Las principales trampas son combinaciones de tipo estructural y estratigráfico, en los campos alejados del frente de corrimientos.

Las rocas fuente principales están asociadas a los grupos Guayuta y Temblador, las cuales se suponen sobrecorridas actualmente por el frente de deformación del norte de Guárico (incluyen rocas ígneo-metamórficas (Grupo Villa de Cura) y Cretácico –Terciarias como: Mucaria, Garrapata, Guárico, Roblecito, Peñas Blancas, Naricual, Quebradón, Quiamare y Chaguaramas, donde las seis últimas están concentradas en el propio frente de corrimientos, en el llamado "Complejo de Chacual" (modificado de González de Juana et al., 1980).

3.1.2.2 Subcuenca de Maturín

La Subcuenca de Maturín constituye la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental. Podría afirmarse que la deformación estructural y los acuíferos de las unidades estratigráficas hacia el sur definen dos dominios operacionales: uno al norte del Corrimiento de Pirital y otro al sur, donde pertenecen el Área Mayor de Oficina y en ella se encuentra el Área de Socororo.

La estratigrafía de la Serranía del Interior Oriental representa en buena parte la sedimentación del flanco norte de la Subcuenca de Maturín, corresponde a una secuencia sedimentaria espesa y compleja que abarca desde el Cretácico inferior hasta el Pleistoceno, en la que se alternan ambientes fluvio-deltaicos y marinos someros hasta su relleno final de ambientes continentales. Hacia el sur de la Subcuenca de Maturín, en los campos del Área Mayor de Oficina en Anzoátegui y sus equivalentes orientales en Monagas, los yacimientos importantes se encuentran en las formaciones Oficina y Merecure, con sellos de lutitas extensas como la Formación Freitas (WEC-Schlumberger, 1997).

Los principales sistemas petroleros de la Subcuenca de Maturín son: (1) Guayuta-Oficina y (2) Guayuta-Carapita (WEC-Schlumberger, 1997). El primero de ellos se relaciona con los campos del flanco sur de la Subcuenca de Maturín e incluye las formaciones Querecual y San Antonio (Grupo Guayuta) del Cretácico tardío como rocas fuentes principales, las cuales son cargadas estratigráfica y tectónicamente hasta

nuestros días. El yacimiento principal está constituido por las unidades Oligo-Miocenas como Merecure, Oficina y Freites; el sello principal son las formaciones Oficina y Freites, con generación de la trampa durante la deformación del Oligoceno tardío hasta el presente.

El segundo sistema correspondiente a Guayuta-Carapita, se refiere al flanco norte de la Subcuenca de Maturín e involucra una mayor heterogeneidad de yacimientos y sellos, con una generación más joven que para el primer sistema (WEC-Schlumberger, 1997).

El Área de Socororo se encuentra ubicada al sur de la Sub-cuenca de Maturín y pertenece al Área Mayor de Oficina, su sistema petrolífero se caracteriza por tener como roca fuente a las Formaciones Querecual (perteneciente al Grupo Guayuta –Carapita) y las lutitas de la Formación Oficina, como rocas yacimientos a las Formaciones Oficina y Merecure y como sellos a la falla principal de Cachicamo, la cual es la barrera principal (González y González, 2003). Con respecto a la estratigrafía y estructura predominantes para la Sub-cuenca de Maturín y al Área de Socororo, se hace referencia a continuación.

3.1.3 Estratigrafía

La columna estratigráfica regional se extiende desde el basamento ígneo-metamórfico del complejo basal de Guayana (Precámbrico) hasta el Pleistoceno, y está conformado por las formaciones mencionadas a continuación: Hato Viejo (Paleozoico-Devónico), Carrizal (Paleozoico-Devónico superior a Carbonífero inferior), Canoa y Tigre (Grupo Temblador, Aptiense-Campaniense), Merecure (Oligoceno-Mioceno inferior), Oficina (Mioceno inferior a medio), Freites (Mioceno Medio a tardío basal), Las Piedras (Mioceno superior-Plioceno) y Mesa (Plioceno-Pleistoceno (García y Quintero, 2005). La columna estratigráfica penetrada por los pozos perforados en el Área de Socororo, descansa sobre esta misma columna estratigráfica mencionada anteriormente, tal como se muestra en la (figura 6), siendo las formaciones Merecure y Oficina, las principales productoras en el área y las que se describen a continuación.

3.1.3.1 Formación Merecure

La Formación Merecure en el Área de Socororo, está constituida estratigráficamente por una secuencia de cuerpos arenosos generalmente masivos. Dentro de estos cuerpos arenosos se puede conseguir intervalos de lutitas y limonitas delgadas que alcanza un espesor de 10 pies, aunque hay ciertos estratos que pueden llegar hasta los 40 pies. En esta formación se destacan las arenas “U”. Estas arenas se extienden hasta el

campo Temblador y sus ciclos sedimentarios se establecieron en la Edad Oligoceno-Mioceno Temprano que dieron origen a los yacimientos explotables del área del campo Socororo (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

La sedimentación de la Formación Merecure ocurrió en aguas dulces a salobres. El ambiente es típico de clásticos basales transgresivos depositados por corrientes fluviales entrelazadas y, en posición más distal, por condiciones deltaicas. Las areniscas se orientan preferencialmente en sentido aproximado norte-sur (Campos et al., 1985).

3.1.3.2 Formación Oficina

La Formación Oficina se describe como una serie de alternaciones de lutitas grises, gris oscuro y gris marrón, intercaladas e ínter estratificadas con areniscas y limolitas de color claro y grano fino a grueso. El material carbonoso es común, y en algunos pozos pueden encontrarse hasta 40 o 50 capas de lignito, que varían desde pocos centímetros hasta 60 cm de espesor y que son de considerable valor en las correlaciones. En general, las areniscas se hacen más abundantes, de mayor espesor y de grano más grueso hacia la base de la Formación (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

La Formación Oficina se sedimentó en un inmenso complejo fluvio-deltaico, donde son comunes las arenas lenticulares y de relleno de canales de ríos. Al norte del corrimiento de Anaco, la Formación Oficina se acumuló en condiciones marinas marginales a neríticas, con una mayor influencia marina en la parte media. En la figura 3, se muestra un registro tipo de un pozo del Área Socororo Oeste (pozo ES-434).

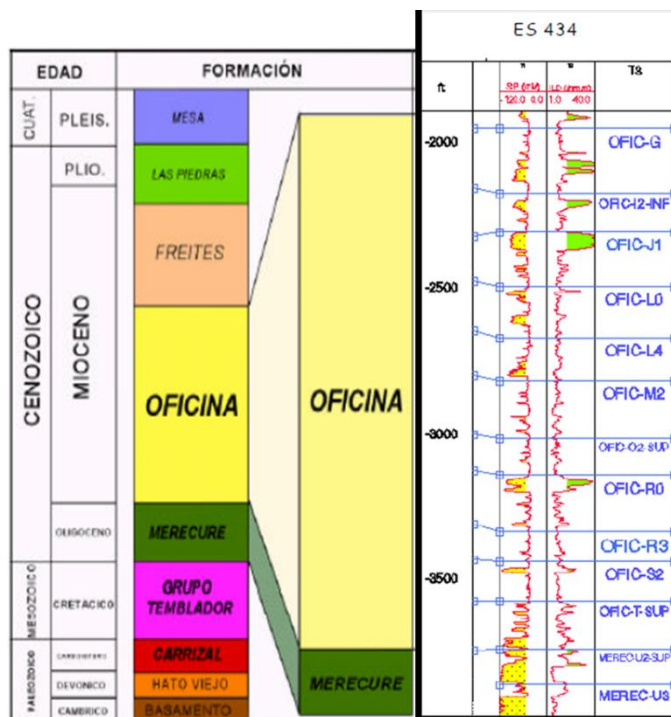


Figura 3. Registro tipo del pozo ES-434 y columna estratigráfica representativa del campo Socororo Oeste (tomado de Morales, 2002).

3.1.4 Estructura

La historia tectónica del centro del estado Anzoátegui, presenta una sucesión de largos lapsos extensivos y de períodos cortos compresivos desde el Oligoceno hasta el Cuaternario. El régimen de esfuerzos distensivos dio origen a un sistema de fallas normales, visto en general en todo el flanco sur de la Cuenca Oriental específicamente en la Sub-cuenca de Maturín, consisten en dos sistemas de fallas predominantes, más o menos perpendiculares entre sí.

El Área Mayor de Socororo posee este marco estructural conformado por un conjunto de fallas normales. El primero de estos sistemas de fallas tiene un rumbo NO-SE paralelo al rumbo de las capas y por lo general las fallas buzcan hacia el sur. El salto de estas fallas varía entre 25 – 100 pies y predominan los saltos del orden de los 40 pies. El otro sistema de fallas tiene un rumbo NE-SO y las fallas buzcan indistintamente hacia el este y hacia el oeste. Como consecuencia se puede decir que es una estructura monoclinual de buzamiento de 2 a 3 grados. En el Área de Socororo, la falla Cachicamo es la principal y está ubicada hacia el extremo sureste, y tiene un salto entre 80 y 240 pies, buzando hacia el noreste (figura 4). Este tipo de fallas son las responsables de las principales acumulaciones en el Área de Socororo.

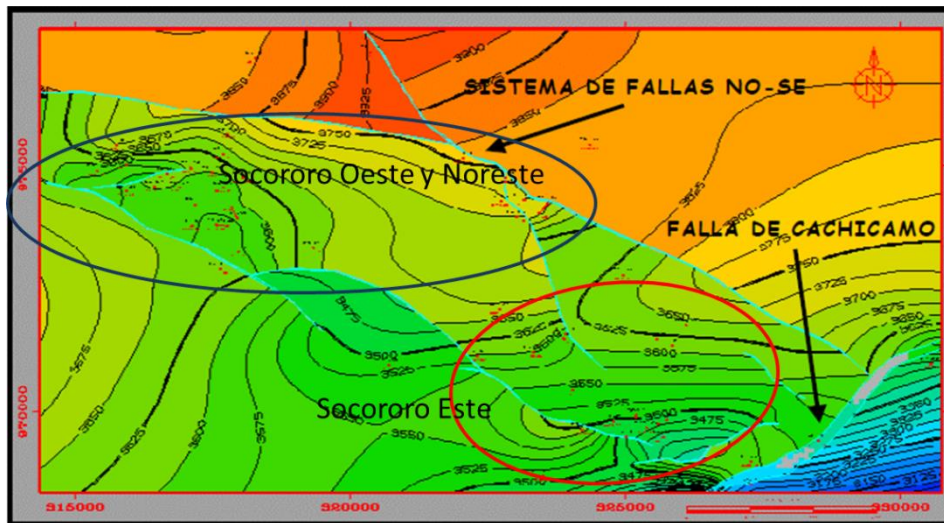


Figura 4. Mapa estructural nivel arena TU (tomado de Morales, 2002).

3.1.5 Estudios previos, modelo estratigráfico y sedimentológico del Área Socororo

Los estudios previos referidos al modelo estratigráfico y sedimentológico del Área de Socororo, se resumen a continuación.

El ambiente de sedimentación que se definió para el Área de Socororo, se caracterizó para la Formación Oficina (desde las arenas A hasta las arenas U1) del Mioceno como un sistema fluvio-deltaico representado por ciclos de inundación y progradación, haciéndose más marina de oeste a este y de sur a norte; y para la Formación Merecure (arenas U2 a la U10) del Oligoceno, como un ambiente mixto de frente deltaico con influencia de las mareas. El ambiente es típico de clásticos basales transgresivos, depositados por corrientes fluviales entrelazadas y en la posición más distal, por condiciones deltaicas, las areniscas se orientan preferencialmente en sentido norte-sur, a través de patrones de afinamiento o engrosamiento de grano respectivamente. De base a tope en la sección se definen canales distributarios, barras de desembocadura y llanuras de inundación como principales facies sedimentarias, pertenecientes a las arenas U3, U2M, U2U, U1L, U1M, TL y TM. Además, se puede interpretar de la arquitectura estratigráfica y sedimentológica obtenida, un ambiente de sedimentación fluvial hacia la base, representado por canales incisos en las arenas U2L, U3 y U4 (figura 5) (Hedberg et al., 1947 en Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

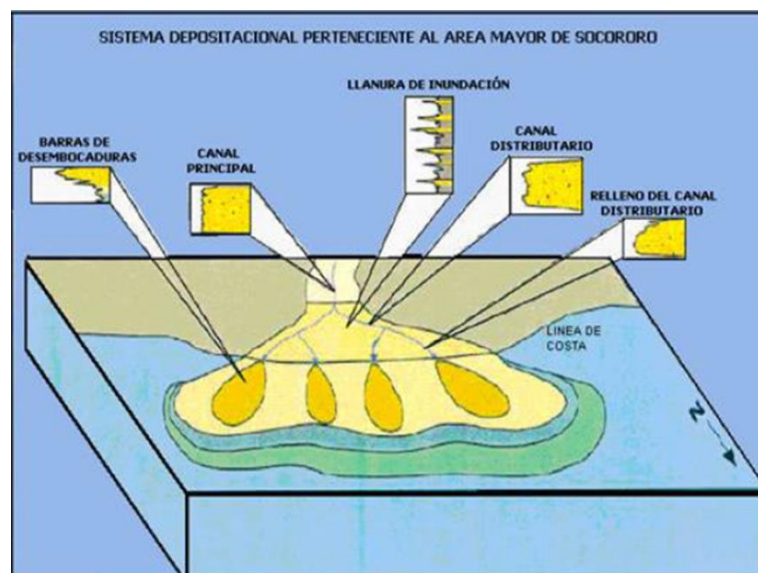


Figura 5. Modelo Sedimentológico para el Área de Socororo (tomado de Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997).

Morales (2002) definió un modelo geológico para las Formaciones Merecure y Oficina en el Área Socororo, específicamente al que corresponde al campo Socororo Oeste, agrupando en seis unidades genéticas la sección de completa de ambas formaciones (desde las arenas A hasta las U). Los límites de dichas unidades corresponden a las capas de lignitos de mayor extensión. Estos lignitos coinciden con los topes de los intervalos S2, R0, M2, J2, I2L y G. Se subdividieron las unidades genéticas en base a los patrones de empaquetamiento. La formación Merecure se caracteriza por presentar tendencias principalmente agradacionales, mientras que la Formación Oficina se caracteriza por presentar tendencias progradacionales y retrogradacionales.

Los ambientes sedimentarios fueron interpretados a partir de los registros de pozos. La Formación Merecure se interpretó como un ambiente de sedimentación fluvial, donde predominan las arenas tipo canales amalgamados y entrelazados. La Formación Oficina se interpretó como un ambiente de sedimentación de llanura deltaica, donde predominan las arenas tipo canales distributarios y abanicos de rotura, mientras que los sedimentos finos representan los depósitos de la llanura de inundación. Useche y Villamediana (2005) elaboraron un modelo estratigráfico – sedimentológico de los niveles estratigráficos U y J del campo Socororo Este, utilizando registros eléctricos de pozos; con el cual definieron 7 unidades estratigráficas con sus respectivas subunidades. Las unidades U4, U3, U2 (Inferior, Medio, Superior) pertenecientes a la Formación Merecure, y las unidades U1 (Inferior, Medio, Superior), J3 (L, M, U), J2 y J1 las cuales pertenecen o forman parte de la Formación Oficina. Definieron un ambiente fluvial para las unidades U4 y U3, caracterizado por la generación de canales entrelazados con una dirección preferencial SO-NE. Las unidades U2 (Inferior, Medio, Superior) y U1 (Inferior y Medio) fueron depositadas en un

ambiente deltaico de dominio fluvial donde se formaron canales distributarios en dirección SO-NE, con la presencia de algunas barras de desembocadura y abanicos de rotura formados en los canales, y la subunidad U1 Superior se caracteriza por ser una barra litoral típica de un ambiente deltaico de dominio de olas. Por último las unidades J3 (Inferior, Medio, Superior), J2 y J1 se depositaron en un ambiente deltaico dominado por mareas, caracterizados por canales estuarinos con dirección SO-NE y barras aisladas depositadas paralelas al buzamiento de la sedimentación producto del flujo y la facie predominante es de llanura deltaica o mareal y las lutitas son bien abundantes con espesores considerables (figura 6).

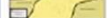
Unidad	FACIES	AMBIENTE SEDIMENTARIO	FORMACION
J1		 DELTA DE DOMINACION DE MAREAS	FORMACION OFICINA
J2			
J3U			
J3M			
J3L			
SALTO DE SECCION TL - K			
U1U		 DELTA DE DOMINACION DE OLAS	FORMACION MEREURE
U1M		 AMBIENTE FLUVIO - DELTAICO	
U1L			
U2U			
U2M			
U2L		 AMBIENTE FLUVIAL	
U3			
U4			

Figura 6. Modelo Sedimentológico para el Área de Socororo (tomado de Useche y Villamediana, 2005).

Concordando con estas tres propuestas de modelos sedimentológicos para el Área de Socororo, y tomándolas como soporte base para este proyecto, los ambientes de sedimentación predominantes para las Formaciones Merecure y Oficina, son representados por un sistema fluvio-deltaico.

3.1.6 Distribución actual de los fluidos

Los yacimientos de los campos de Socororo Este, Oeste, Cachicamo y Caricari, se encuentran en condiciones de presión cercanas a las iniciales (presión actual 1200 lpc; presión Inicial 1600 lpc), debido a la baja productividad en sus pozos, como consecuencia de varios factores dinámicos y estáticos: 1) la calidad de los fluidos presentes, 2) la presencia de yacimientos con crudos de bajas gravedades API asociados a acuíferos, y 3) yacimientos con crudos y gas libre, con arenamiento, debido a la pobre consolidación de las arenas de los yacimientos. Como consecuencia, los factores de recuperación en el Área de Socororo son bajos (Informe PDD Socororo, 2002).

En la zona de Socororo Oeste, Socororo Noreste y Caricari, la distribución de fluidos de acuerdo a la densidad de los mismos es bastante consistente, los yacimientos de gas libre se ubican hacia la parte superior de la columna estratigráfica (entre las arenas A-R de la formación Oficina) y la zona de petróleo a partir de las arenas S hasta las U pertenecientes a las formaciones Oficina y Merecure), mientras que hacia el campo Socororo Este, esta distribución comienza a comportarse mucho más variable, observándose yacimientos de crudo con capas iniciales o secundarias de gas y con altas relaciones de gas inicial, hacia el campo Cachicamo la distribución de fluidos presenta un gas mucho más seco hacia la parte superior de la columna y tal como se muestra en la figura 7 (Informe PDD Socororo, 2002).

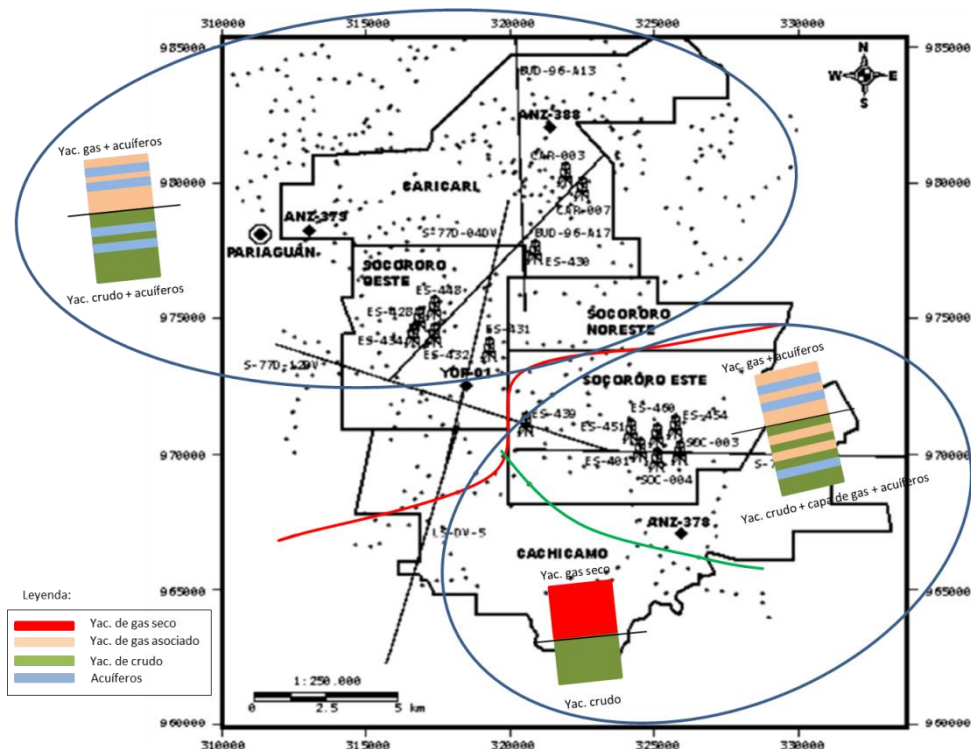


Figura 7. Distribución de fluidos en el Área de Socororo (tomado de Informe PDD Socororo, 2002).

Se puede afirmar que los mecanismos de producción que actúan en el Área de Socororo son los relacionados con gas en solución, capas de gas asociadas y empuje parcial o limitado de los acuíferos asociados, lo que muestra que las posibilidades de extracción de los fluidos son variables, determinándose entonces múltiples estrategias de explotación del área (Informe PDD Socororo, 2002).

3.2 Revisión geoquímica de trabajos y estudios en la calidad de los hidrocarburos

3.2.1 Antecedentes de la geoquímica de yacimientos

Para complementar los modelos convencionales de yacimientos, la industria del petróleo ha incorporado muchas otras aplicaciones que buscan la integración con otras disciplinas, como es la geoquímica del petróleo, la cual se utiliza tradicionalmente en la exploración de hidrocarburos a través de la caracterización y correlación del petróleo (crudo/gas), y rocas fuente. En las últimas décadas las técnicas geoquímicas se han aplicado exitosamente en la caracterización de yacimientos y desde la década de los 80, se encuentran en la literatura científica aplicaciones de la metodología geoquímica que ayudan a la resolución de problemas de producción y yacimientos (Larter et al., 1994; Larter y Aplin, 1995). Esta aplicación se conoce como geoquímica de yacimientos y está basada en el reconocimiento de diferencias significativas en la composición entre los crudos correspondientes a cada uno de los yacimientos productores (heterogeneidades verticales) y/o en sus diferentes zonas de extensión areal (heterogeneidades laterales) (Larter y Aplin, 1995; Baskin et al., 1995). La composición de los crudos depende del tipo de materia orgánica presente en la roca fuente y de su estado de madurez. Sin embargo, se reconocen procesos post-generación que alteran drásticamente ésta composición de los crudos durante la migración o en el yacimiento (Blanc y Connan, 1993). Mediante el análisis de estas heterogeneidades es posible entender los efectos de estos mecanismos y utilizar este conocimiento para mejorar las estrategias de producción y desarrollo.

Los trabajos de geoquímica de yacimientos involucran estudios detallados de las características geoquímicas de los fluidos producidos en cada pozo de un campo (crudo, gas, condensados y agua) como también consideran la integración con los estudios de la ingeniería de yacimientos, para determinar zonas productoras o no productoras de hidrocarburos, continuidades laterales y/o verticales, compartimentalización de los yacimientos, calidad de los hidrocarburos acumulados en diferentes zonas de un yacimiento (crudos livianos, pesados y extra-pesados) y seguimiento de la producción en conjunto

que representa la producción de crudos de diferentes yacimientos a través de un mismo pozo productor (Leythaeuser y Rückheim, 1989; Philp y Mansuy, 1997; Peters y Fowler, 2002).

A continuación se mencionarán algunas de las aplicaciones de la geoquímica de yacimiento relacionadas con la determinación de las heterogeneidades de los fluidos en los yacimientos.

3.2.2 Determinación de zonas productoras o no productoras de hidrocarburos

Una vez generado el petróleo, éste migra a través de cuerpos sedimentarios con porosidad y permeabilidad adecuada para permitir su movimiento hacia otros cuerpos sedimentarios que sirven de zona de acumulación. Con frecuencia terminan encontrando una capa de roca de muy baja porosidad y permeabilidad, y los fluidos quedan atrapados, formando un yacimiento, o por el contrario, si estos hidrocarburos no consiguen un sello que los retenga, podría una parte significativa de éstos llegar hasta la superficie terrestre (Peters y Fowler, 2002).

El petróleo reemplaza el agua de los poros de estos cuerpos sedimentarios en el proceso de migración y entrapamiento. Esto sucede muy lentamente y se considera un flujo, por lo tanto, requiere un potencial (presión) de gradiente, que surge de la diferencia de densidad entre el petróleo y la fase agua (flotabilidad). El proceso resulta en una distribución de petróleo y agua “en equilibrio” cuando estos fluidos dejan de moverse, ubicándose el petróleo hacia la parte superior y el agua a continuación de éste, y en el medio hay una zona de transición con un cambio gradual de una fase a la otra y su altura dependerá de la distribución y tamaño de los poros de estos yacimientos (Lang, 2011).

La presión disponible en la fase de petróleo resulta de la diferencia de densidad con el agua y la altura de la columna que actúa desde abajo. Si todos los poros son casi del mismo tamaño (bien clasificados), la presión suministrada permitirá que el petróleo penetre en la mayoría de ellos, ya que proporcionan una resistencia similar debido a la presión capilar. Para en rocas con diferentes tamaños de poro (pobrementemente clasificados), la misma presión permitirá penetrar en algunos poros pero en otros no. Así que para una roca con poros bien clasificados, es probable encontrar petróleo en la mayoría de los poros o ningún petróleo (debido a que no hay suficiente fuerza motriz para penetrar la capa), mientras que para las rocas con pobre escogimiento o clasificación, la saturación depende de la ubicación del nivel de agua libre, ya que los poros pequeños son penetrados sólo en las secciones más altas (Lang, 2011).

Para encontrar estos hidrocarburos (crudo y/o gas), los equipos multidisciplinarios especializados disponen de numerosos medios para identificar estas zonas propicias en una cuenca sedimentaria determinada, no sólo conociendo su sistema petrolífero sino el manejo de otras aplicaciones en superficie que permiten deducir las características geológicas del subsuelo. Para demostrar la existencia de crudo y/o gas en el subsuelo, la manera confiable de hacerlo es con la perforación de pozos en aquellas estructuras que cumplan con todos los elementos y procesos de un sistema petrolífero. Sin embargo, existen zonas petroleras del mundo hoy día que fueron identificadas por la presencia de filtraciones hacia la superficie, siendo éstas la manera de encontrar crudo durante los primeros años de la industria petrolera de más de un siglo (Peters y Fowler, 2002).

Una vez que el descubrimiento se ha materializado, la información sobre la litología y fluidos encontrados en la columna atravesada por el pozo darán muchas respuestas sobre el potencial de la trampa, y se definirán aquellas zonas como futuras productoras de hidrocarburos líquidos y/o gaseosos y aquellas que no lo serán, las razones de origen son las explicadas al principio de este punto pero también se puede tener la presencia de zonas con crudo y/o gas pero que desde el punto de vista de yacimientos, no serían objetivos de explotación y que quedarían como reservas remanentes como por ejemplo: yacimientos con baja porosidad y permeabilidad conteniendo crudos pesados con altas concentraciones de asfaltenos y resinas, y de azufre, yacimientos con baja saturación de crudo (entre 50–65%), asociados a grandes zonas de transición agua-petróleo (England y Mackenzie, 1989) y yacimientos con altas relaciones gas-crudo, presentando variaciones laterales en sus magnitudes; (Leythaeuser et al., 1989).

Todas estas variaciones o heterogeneidades que muestran los crudos en los yacimientos, han sido analizadas y son presentadas en el siguiente punto.

3.2.3 Heterogeneidades composicionales y calidad de los hidrocarburos acumulados

Las heterogeneidades o variaciones en la composición de los fluidos de los yacimientos (crudos y/o gas), siempre han sido materia de análisis para la industria petrolera ya que su impacto en las fases de explotación y producción. Muchos investigadores han tratado este tema desde los años 90, proporcionando la base del análisis de las variabilidades de los fluidos en los yacimientos.

England y Mackenzie (1989), fue uno de los primeros en analizar las variabilidades de los fluidos heredados de los procesos de llenado de los yacimientos en su trabajo “*La geoquímica orgánica de los yacimientos de los petróleos*”. Básicamente el estado inicial de los fluidos en el yacimiento muestra las

variaciones composicionales que son heredadas de los procesos sucesivos de llenado de las cargas provenientes de la migración de crudo y/o gas de la roca fuente que haya tenido la trampa, sin embargo, lo que se observa como estado final en los yacimientos es un estado termodinámico segregado (gravitacional y térmica), donde una vez ocurrido el equilibrio de todas las fuerzas actuantes, los procesos de mezcla (diversos procesos de transferencia de masa) se minimizan y hasta en algunas ocasiones se eliminan estas variaciones o heterogeneidades en los fluidos. Estas fuerzas actuantes se refieren a las fuerzas capilares, de flotabilidad (la capacidad de un fluido de moverse verticalmente, venciendo la fuerza de gravedad) y gravitacionales que ocurren en las partes interpartículas de los yacimientos.

Cuando las saturaciones de crudo superan el 50% dentro de los espacios interpartículas con referencia a los otros fluidos (agua y gas), estas variaciones composicionales heredadas son eliminadas. Los yacimientos se redistribuyen por ellos mismos a tasas de mezclas que son frecuentemente comparables con los tiempos del período geológico.

England y Mackenzie (1989), también consideró el análisis de parámetros de yacimiento útiles para observar estas variaciones tales como la relación gas crudo (RGC), presiones al punto de burbuja y las densidades de los fluidos junto con el análisis de parámetros geoquímicos como la madurez térmica. Los procesos de mezcla de los fluidos referidos en su trabajo son por convección térmica, por difusión molecular y por densidad, donde cada uno actúa en los yacimientos dependiendo de la dirección vertical y horizontal, siendo los más frecuentes por difusión molecular y por densidad.

La madurez térmica de los fluidos aumenta con la profundidad del yacimiento, lo que sugiere un proceso de múltiples cargas para que los crudos llenen estos yacimientos durante un período prolongado de tiempo. Por lo tanto, el conocimiento de las variaciones en la composición de crudo de un yacimiento a otro, la variación de facies orgánicas de la roca fuente y la madurez al momento de la expulsión de los hidrocarburos combinado con la historia tectónica de la cuenca puede ayudar a explicar la carga y el tiempo de colocación del crudo en su llegada a los yacimientos (Huang et al., 1994). Es bien sabido que el contenido de hidrocarburos saturados aumenta y el contenido de asfaltenos disminuye a medida que aumenta la madurez de los crudos y está a su vez aumenta con la profundidad (Tissot y Welte, 1984). En la figura 8, se muestra un gráfico de la profundidad versus la madurez de los crudos y su tendencia basado en la relación $C_{29}/20S$ (esterano C_{29} y sus isómeros S y R en el C_{20}) para el campo Unidad en Sudan (Huang et al., 1994).

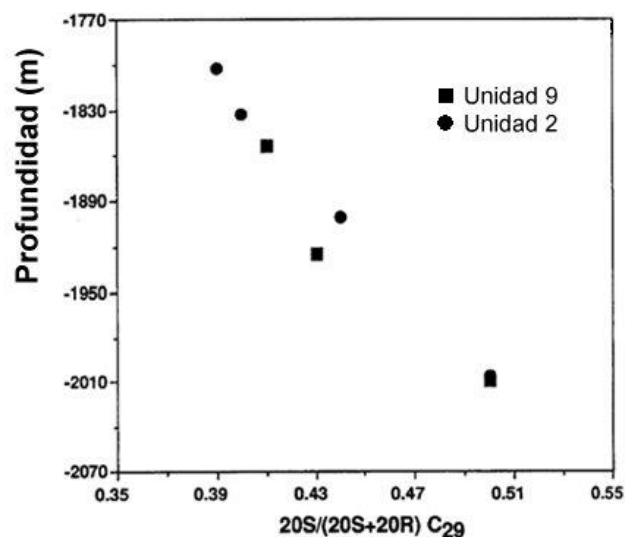


Figura 8. Representación gráfica de la madurez térmica basada en la relación $C_{29}20S$ en los crudos en el campo Unidad, incrementando con la profundidad (tomado de Huang et al., 1994).

En los yacimientos que se encuentran a grandes profundidades (altas temperaturas), por craqueo térmico, se pueden generar crudos más livianos, condensados y finalmente a gas y si es el caso, puede ocurrir la formación de pirobitumen (material orgánico sólido derivado de la alteración térmica en este caso de los crudos en el yacimiento). El crudo más liviano o gas generado pueden remigrar hacia la parte superior de la columna de fluidos dentro de la estructura (Peters y Fowler, 2002).

También se puede dar el caso, que por los procesos físicos dentro de los yacimientos ocurran cambios de presión y temperatura (debido a la producción de los fluidos) ocasionando algunas veces la liberación de los gases asociados al crudo y ocurra remigración hacia las partes altas de las estructuras formando capas de gas. Esto ocurre si el punto de burbuja en los crudos es alcanzado, una fase simple (líquido) fracciona en otra fase (gaseosa) y migran separadamente, y estas particiones del crudo entre estas fases dependen de las constantes de equilibrio de cada componente. Esto se conoce como fraccionamiento evaporativo (Thompson, 1987).

Se consideran dos fases, una líquida y una de gas o vapor (líquido-vapor), para que cumpla el equilibrio, tanto la temperatura, la presión y la fugacidad (potencial químico), en ambas fases se igualan (figura 9) (Godoy et al., 2008), así como actúan otras fuerzas como la gravedad, la capilaridad y la difusión relacionadas al tiempo geológico. También, colaboran la estructura y la geometría de los yacimientos en que estas fuerzas equilibren ambas fases (Dindoruk y Al Kindi, 2011).

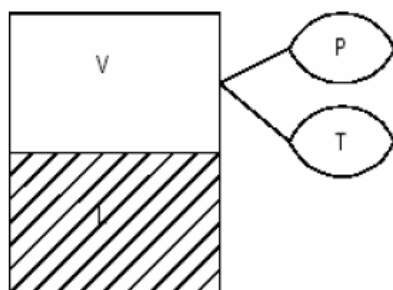


Figura 9. Representación gráfica del equilibrio entre dos fases (tomado de Godoy et al., 2008).

Donde:

TL =TV (T: temperatura en las fases líquida y de vapor, alcanzando equilibrio térmico).

PL =PV (P: presión en las fases líquida y de vapor, alcanzando equilibrio mecánico).

$\mu_L = \mu_V$ (μ : fugacidad en las fases líquida y de vapor, alcanzando equilibrio químico).

Los yacimientos cuando han alcanzado el equilibrio termodinámico, muestran tendencias claras de la profundidad versus la relación gas/crudo (RGC), presión de saturación y parámetros geoquímicos (Dindoruk y Al Kindi, 2011). Hay una clara evidencia durante la migración primaria de fraccionamiento evaporativo de componentes, tal como la pérdida preferencial de componentes NSO del bitumen expulsado de la roca fuente al crudo hacia el yacimiento (Hunt, 1996). El efecto del fraccionamiento evaporativo puede ocurrir en yacimientos que han sido llenados por un bitumen expulsado de una misma roca fuente (mismo origen) y que este proceso resulta en fluidos distribuidos con diferentes composiciones (Thompson, 1988).

Ross y Ames (1988), observaron estratificación de crudos en la cuenca Columbus en Trinidad con crudos livianos para yacimientos de poca profundidad y crudos pesados en yacimientos profundos, que fue opuesta a otro campo llamado Unity en Sudán, donde los yacimientos poco profundos contienen crudos pesados y los más profundos contienen crudos livianos. La separación vertical de los yacimientos en esta cuenca de Columbus oscila entre 600–1200 metros y se atribuyó la estratificación de los crudos por el efecto de fraccionamiento debido a la migración. La gran diferencia en la distancia de migración pudo haber dado lugar a fraccionamiento en la composición del crudo (Huang et al., 1994).

El fraccionamiento evaporativo o “*gas stripping*” significa la generación de corrientes de gas que remigran hacia otras partes de la columna de fluidos (generalmente hacia la parte superior de la misma). Los componentes de los fluidos que se pierden (ya sea en pequeñas cantidades o no), corresponden a los hidrocarburos finales de la cadena de los *n*-alcanos, es decir, los *n*-alcanos pesados (Thompson, 1988). Holba et al. (1996), en su trabajo realizado en el campo South Pass 61, también se refirieron a que los crudos encontrados en yacimientos someros, presentaban biodegradación y recibieron recargas de gas y

condensados migrados por procesos de fraccionamiento evaporativo. Los autores resaltan en su trabajo la consideración de heterogeneidades composicionales debidas a procesos de post-generación, como biodegradación y fraccionamiento evaporativo, que darían como resultado la no continuidad de los yacimientos.

Otros procesos que también contribuyen con las heterogeneidades composicionales en los crudos o variación en la calidad de los hidrocarburos acumulados, están referidos a procesos geológicos primarios como las interacciones roca-fluido, variaciones de facies orgánicas y distintas etapas de maduración, así como también, el fraccionamiento por migración y la biodegradación. En esta oportunidad se resaltarán los trabajos de varios autores sobre la importancia de éstos procesos de interacción roca-fluido, de la geometría de los yacimientos, como resultado del ambiente de sedimentación en la distribución de porosidad y permeabilidad, tanto areal como verticalmente y el efecto sobre la historia de llenado de los yacimientos.

Leythaeuser y Rückheim (1989), encontraron relaciones directas entre arenas con porosidades menores a 13% y la composición de los crudos, específicamente con los hidrocarburos saturados y la proporción de los compuestos NSO, observando en las arenas de baja porosidad un decrecimiento de los hidrocarburos saturados y un aumento del contenido de NSO. La relación de las propiedades roca-fluido con la composición de los crudos debe ser interpretada primeramente para reflejar los diferentes estados de llenado de las trampas debido a los episodios de incremento del soterramiento y madurez de las rocas fuentes. Para arenas que mostraron altos valores de porosidad se encontró crudo de alta madurez, mientras que en las arenas de baja porosidad se encontró crudo de baja madurez. Esta relación de madurez de los crudos versus la distribución de porosidad y permeabilidad, pueden sugerir un control predominante de las fuerzas de flotabilidad y las presiones de poro que son dependientes de la altura de la columna de petróleo durante estas estados de acumulación. Sin embargo, es también conocido que los crudos inmaduros expulsados tempranamente son los primeros en llegar a los yacimientos en las zonas de alta porosidad o menor presión de desplazamiento, entonces, la mezcla de los crudos maduros e inmaduros puede darse por los procesos de difusión y densidad a diferentes tasas con respecto al tiempo geológico. Si esta mezcla de crudos es lenta o incompleta, se preservarán en el tiempo las heterogeneidades composicionales heredadas del proceso sucesivo de llenado de los yacimientos provenientes de una roca fuente con progresivos estados de madurez.

Los yacimientos pueden exhibir un amplio rango de presiones de desplazamiento, donde las bajas presiones están ubicadas en los intervalos de areniscas de alta porosidad que algunas veces dependiendo

del ambiente de depositación, se encuentran adyacentes o cercanas a los intervalos de areniscas de baja porosidad o alta presión de desplazamiento, ocurriendo con el incremento progresivo de la columna de petróleo (Hillenbrand et al., 1991).

Las presiones de entrada de poros (permeabilidad) para los crudos para llenar varias arenas pueden haber sido diferentes. Esta diferencia en la presión de entrada de poro daría lugar para la colocación del primer crudo (menos maduro) en la arena más superficial, y el último crudo (más maduro) en la arena profunda, produciendo la tendencia observada en madurez con la profundidad vista en la figura 8 (Huang et al., 1994). Sin embargo, la composición del crudo vista a través de gradientes de petróleo como los gradientes observados en los campos en Alemania y en el Mar del Norte, han sido documentados en los estudios de Leythaeuser y Rückheim (1989) y, England y Mackenzie (1989). En estos gradientes se observaron variaciones en la composición total y en la distribución de biomarcadores, vistos en los extractos de crudo de muestras de núcleo. Por lo tanto, los gradientes de composición observados en los extractos de crudo no están presentes en los fluidos producidos. Como es sabido, solamente los fluidos en alta zonas de permeabilidad contribuyen a la producción. En consecuencia, los extractos de crudo en las muestras de núcleo a menudo difieren de fluidos producidos en la composición (Leythaeuser y Rückheim, 1989). Los gradientes composicionales presentes en los extractos de muestras de núcleo pueden que no sean vistos en los fluidos producidos. En otras palabras, se observa la mezcla de los crudos en las partes más permeables del yacimiento, pero no en las zonas con menos porosidad o en aquellos espacios que han sido reducidos por precipitación de asfaltenos (Huang et al., 1994).

La litología de las rocas del yacimiento puede influir en el grado de diferencia en la composición entre extractos de núcleos y fluidos producidos. El volumen del yacimiento con relación al volumen del petróleo disponible para el llenado del yacimiento, probablemente afecte la composición del crudo inicial en el yacimiento. Si el volumen del yacimiento es menor que el volumen disponible para el crudo, con una sola carga se podría llenar el yacimiento y se obtendría un crudo relativamente uniforme. Por el contrario, si el volumen del yacimiento es de mayor magnitud que permita el llenado con múltiples cargos de crudo, mostrará la variación en la composición inicial de crudo heredado del proceso de llenado y la mezcla del mismo en el yacimiento sería necesaria para producir la uniformidad en la composición (Huang et al., 1994).

La composición molecular y propiedades generales de los crudos producidos se diferencian de la composición de los crudos residuales (crudos que quedan en los yacimientos). Estas diferencias están relacionadas con el contenido de resinas y asfaltenos, y al rol de la adsorción de éstos sobre las superficies

minerales. Las técnicas de extracción de estos fluidos sobre las muestras de núcleo, no permiten recuperar estos crudos adsorbidos (fracciones) separadamente del crudo que se encuentra libre (móvil) en los mismos poros. En la figura 10, se muestra el modelo de llenado de poro en un yacimiento propuesto por Leythaeuser et al. (1995).

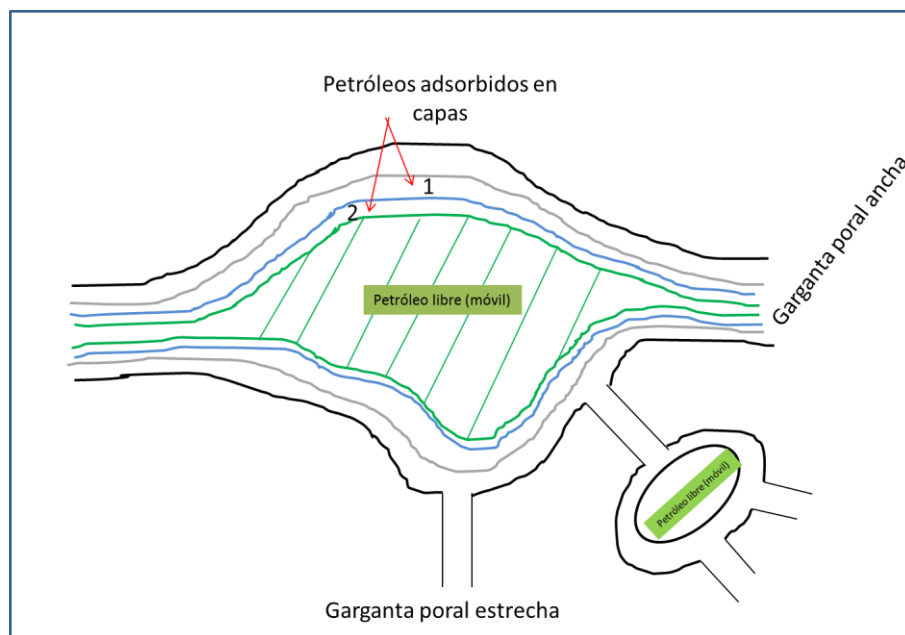


Figura 10. Representación gráfica del modelo de llenado de poros en el yacimiento (tomado de Leythaeuser et al., 1995).

Las diferencias geoquímicas entre las muestras de crudo recolectadas en el fondo del pozo en las pruebas de presión de las formaciones durante y después de la perforación a hoyo abierto “*DST: Drill Stem Test* y *RFT: Repeat Formation Test*”, y de las muestras de núcleos para los mismos horizontes son comunes. La gran mayoría de las veces, estas diferencias no son por contaminación con los lodos de perforación a base de aceite, sino el reflejo de diferencias en la composición donde los extractos de núcleo son enriquecidos en compuestos NSO comparados con los crudos producidos (fase móvil) (Peters y Fowler, 2001). La extracción convencional de crudos en muestras de núcleo pulverizadas sólo proporciona una composición promedio de crudo residual, que es diferente a la composición de los crudos que son recolectados de las pruebas de presión “*DST: Drill Stem Test*” (Bayliss, 1998).

Se plantea la hipótesis de que las diferentes cargas de crudo en el yacimiento se dan en forma de "piel de cebolla" (*Onion Skin Model*), en capas o zonas (Wilhelms et al., 1996; Schwark et al., 1997). Por lo tanto, el petróleo que se recupera primero en el núcleo representa la última carga (móvil en la red de poros)

mientras que el petróleo recuperado de último representa parte de la carga inicial(inmóvil) debido a la adsorción en las paredes de los poros (figura 11) (Arouri et al., 2009).

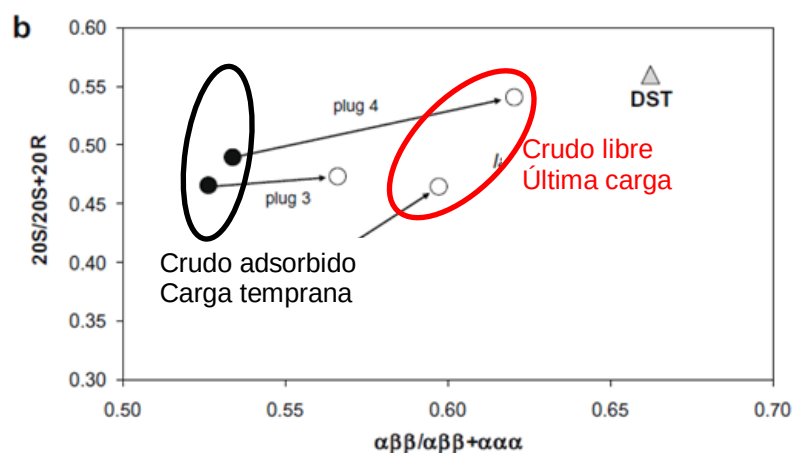


Figura 11. Grafica del indicador de madurez para la relación $C_{29}20S$ vs. $C_{29}\beta\beta$ esteranos en muestras de extractos de crudo del campo Gazal en Arabia Saudita, para ilustrar la diferencia entre los extractos de crudo (adsorbido) y extractos de crudo libre (móvil) (tomado de Arori et al., 2009).

Una carga de crudo que remigró o que se desplaza desde un yacimiento por cargas posteriores, es probable que deje detrás la fracción de crudo enriquecida en compuestos NSO (resinas y asfaltenos), las cuales por su polaridad pueden ser sorbidos por la superficie de los minerales (Wilhelms et al., 1996). Como tal, un mínimo de dos fases de crudo puede ser detectado en el caso de llenado múltiple en los yacimientos. El crudo libre (que representa la última carga de un crudo de mayor madurez) y el crudo adsorbido (correspondiente a una o más cargas anteriores, de menor madurez). La zonificación o estratificación de los crudos ocurre en un período geológico extendido (Leythaeuser et al., 2007).

El "modelo piel de cebolla" sugiere que los poros más grandes contienen la última carga, forzando a los restos de las cargas anteriores hacia adentro de los poros más pequeños y menos accesibles. La conclusión en el trabajo de Wilhelms et al., (1996) y Schwark et al., (1997), se basó en las observaciones anteriormente descritas, que la migración de los crudos inicialmente llena los poros más grandes del yacimiento (England y Mackenzie, 1989). Como el crudo se sigue acumulando en la trampa, sin duda, se produce la mezcla difusiva entre los fluidos que estaban y los que llegan, y la columna de crudo crece pudiendo llegar a extenderse. Durante este proceso, la presión de flotabilidad del crudo supera la presión capilar de entrada, que conduce al desplazamiento de una parte del crudo acumulado previamente en los poros cada vez más pequeños. Las gargantas estrechas de poros pudieran estar bloqueadas por compuestos ricos en NSO o asfaltenos precipitados, que eventualmente impiden la mezcla difusiva con cargas de crudos posteriores (Leythaeuser et al., 2007).

La mezcla y homogeneización de cargas múltiples es un proceso inevitable en el yacimiento pero pudiera esperarse que en una capa delgada con crudo migrado con anterioridad, sean adsorbidos sobre las superficies minerales de acuerdo con el modelo "piel de cebolla" de Wilhelms et al. (1996) y Schwark et al. (1997), es decir, que sea conservado en gran medida sin mezclar en algunos de los poros más estrechos, menos accesibles y más pequeños como resultado de la obstrucción de las gargantas estrechas por asfaltenos precipitados (Leythaeuser et al., 2007).

A pesar de que los procesos de la difusión y la flotabilidad pueden mezclar una columna de crudo en un solo lugar, el proceso es probablemente demasiado lento para causar una mezcla lateral a través de un yacimiento, especialmente donde los hidrocarburos están mal conectados, creando de este modo, la heterogeneidad de composición heredada de las cargas de los llenados sucesivos (England, 1994). Por tanto, es razonable suponer que las cargas individuales de crudos que han llenado una trampa a través de una historia geológica extensa, se pueden recuperar por separado de los yacimientos o cuerpos de transporte.

Cuando las heterogeneidades o variaciones heredadas de los procesos de llenado son preservadas en los yacimientos y como resultado la composición de los fluidos se ve afectada, se pudiera hablar de la existencia de continuidad o no, en los fluidos dentro de los yacimientos. En el próximo punto se profundizará con más detalle sobre esta incertidumbre.

3.2.4 Continuidades laterales y/o verticales y compartimentalización de los yacimientos en función de los crudos presentes

Las técnicas geoquímicas también han sido aplicadas a los estudios de continuidad y/o compartimentalización de yacimientos (Slentz, 1981) y en la producción en conjunto (Kaufman et al., 1987). Se dice que un yacimiento se encuentra compartimentalizado cuando esta subdividido en segmentos, los cuales se comportan como unidades de flujo de fluidos independientes de gradientes de presión distintos, causada por barreras que pueden ser fallas geológicas que generan sellos o por variaciones laterales en la calidad del yacimiento. Cuando un yacimiento es continuo, se comporta como una unidad de flujo que presenta un mismo gradiente de presión (Bradley et al., 1976).

Un conocimiento detallado de la continuidad de los yacimientos es esencial en los programas de desarrollo y de gestión de campos petroleros, ya que proporciona información crítica para determinar

buenos espaciamentos para la producción primaria y para la planificación de los programas de recuperación secundaria y terciaria (Kaufman et al., 1990).

La continuidad de los yacimientos puede ser identificada a través de la “huella digital” (*fingerprint*) de los crudos (análisis de la fracción C_{15-}), mostrando una forma similar si los yacimientos se encuentran conectados en diferentes zonas, o si no están conectados reflejarían una huella digital distinta. Por lo tanto, la continuidad de los yacimientos se define sobre la base de continuidad fluida de los crudos producidos y no por la continuidad de los cuerpos de arenas. Sin embargo, el enfoque proporciona poca comprensión con respecto a los procesos geológicos que controlan variación en la composición del crudo (huella digital) asociados con la discontinuidad del yacimiento (Huang et al., 1994). Las variaciones en la composición de los fluidos pueden identificar barreras de mezclas verticales, esta aseveración junto al modelado geológico y datos de ingeniería de yacimientos como los datos de presión (*Repeat Formation Test*), pueden ayudar a identificar las intercalaciones entre areniscas y lutitas (sellos), estructuras aisladas y crudos con distinta madurez en un mismo yacimiento (Alberdi y Toro, 1996).

En otros trabajos como el de Pomerantz et al. (2010), se hace referencia de la combinación del análisis entre biomarcadores y de gradientes en la composición para evaluar la conectividad los yacimientos, sugiriendo los siguientes métodos efectivos:

a.- Con la medición de la presión del fluido a varias profundidades en la columna de crudo a través de pruebas de formación como “*RFT: Repeat Formation Test*”, se obtiene información de los gradientes en la composición de los fluidos en función de su densidad; sin embargo, no es suficiente ya que pueden existir zonas de baja permeabilidad asociadas a eventos geológicos que acumulen presión y limiten la comunicación del fluido y no hayan sido detectadas,

b.- Los registros petrofísicos tales como los rayos Gamma (*Gamma Ray*) detectan cambios litológicos indicando potencialmente barreras o sellos, pero tales mediciones cerca del pozo no garantizan la extensión superficial de las capas a lo largo del yacimiento y no necesariamente tienen la resolución vertical para detectar las barreras pertinentes, la figura 12 muestra una representación de estos métodos y,

c.- Las huellas digitales (*fingerprints* geoquímicos) de crudos de diferentes lugares de la columna es otro método muy utilizado. Si las huellas digitales son similares, se supone que el yacimiento está conectado (figura 13). Sin embargo, si el yacimiento esta compartimentalizado en la actualidad, los crudos, pueden mostrar huellas digitales similares y si muestran diferencias en sus composiciones puede ser debido a

otros procesos post–generación como por ejemplo, la biodegradación. La única prueba de la conectividad del yacimiento viene durante la producción de los fluidos.

Gráfico Presión vs. Profundidad

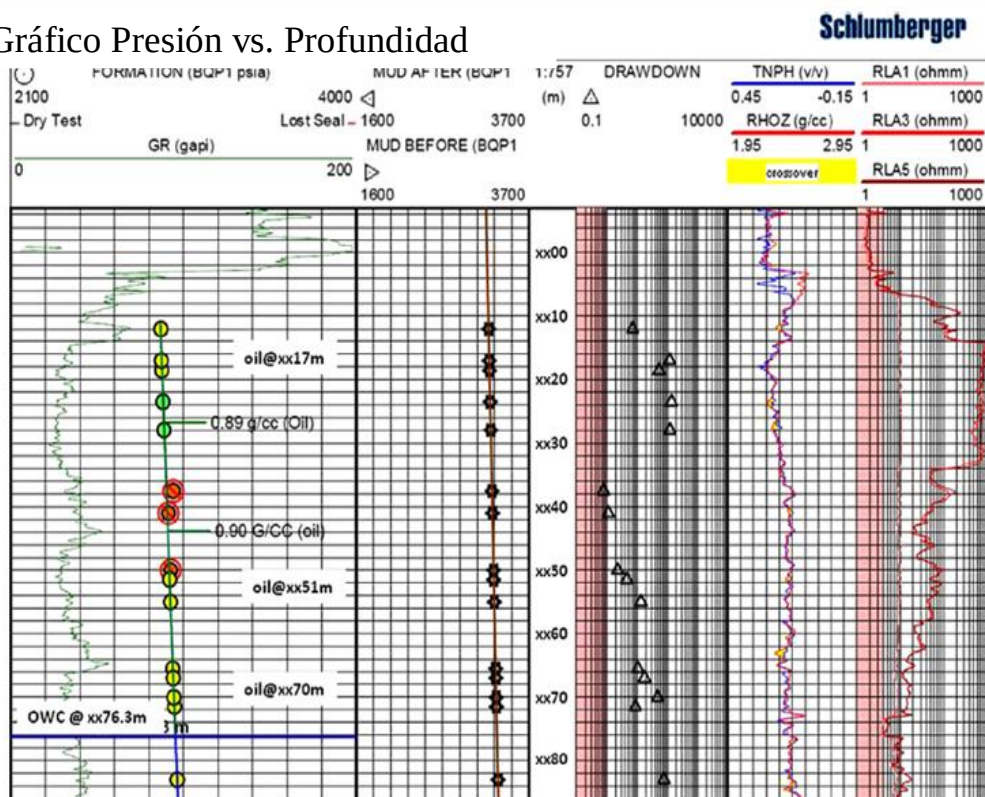


Figura 12. Representación gráfica de los registros de presión (a la izquierda) y petrofísicos (a la derecha) (tomado de Pomerantz et al., 2010).

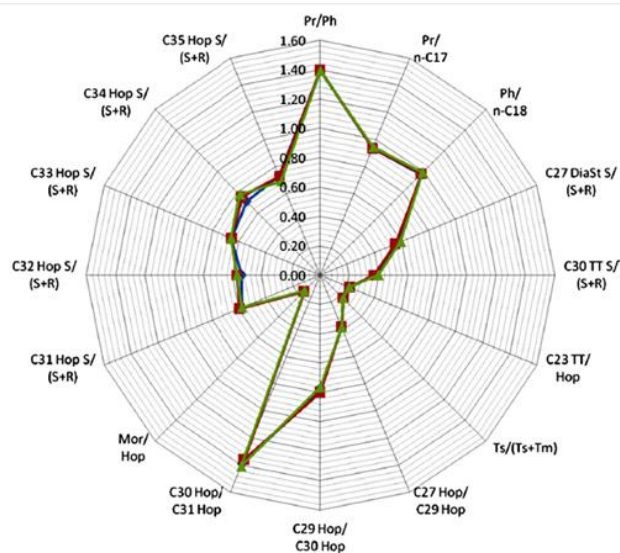


Figura 13. Diagrama estrella sobre parámetros de madurez de 3 diferentes crudos (tomado de Pomerantz et al., 2010).

De hecho, los yacimientos conectados “en o cerca del equilibrio” deben exhibir la clasificación composicional debido a la segregación gravitacional y potencialmente otras fuerzas, es decir, la variación de la densidad o API de sus fluidos presentes dentro de un mismo yacimiento, sugiriendo una buena conectividad vertical. Por lo tanto, la identificación de esta observación de forma correcta representa otra prueba de la conectividad de los yacimientos y que resulta diferente de las técnicas tradicionales de pruebas de presión, registros petrofísicos y huellas geoquímicas (Pomerantz et al., 2010).

La compartimentalización podría ser indicada cuando se encuentran diferencias en los fluidos relacionadas con su origen, madurez e identificación de procesos post–generación como biodegradación, lavado por agua y fraccionamiento evaporativo en diferentes partes de un yacimiento (Holba et al., 1996).

Las variaciones en gravedades API, relación gas crudo (RGC), la existencia de estructuras con fallas sellantes o no (complejidad estructural) y los procesos de post–generación ya mencionados, son evaluados en los yacimientos para identificar compartimentalización, con el uso de huellas digitales (*fingerprints*) permiten identificar familias de crudos, así lo mostró Permayer et al. (2013) en su trabajo en los yacimientos Ayoluengo y Hontomín en la cuenca Sedano en la provincia de Burgos, España, donde los crudos del yacimiento Ayoluengo (suprayacentes al yacimiento Hontomín) se encuentran en yacimientos compartimentalizados, debido a la complejidad estructural y aún no han sido biodegradados mientras que los crudos del yacimiento Hontomín si presentaron un bajo nivel de biodegradación.

Las fases de evaluación inicial y de producción, son etapas de suma importancia para el uso de técnicas geoquímicas como un aporte de las aplicaciones de la geoquímica de yacimientos. Por ejemplo, en yacimientos lenticulares provenientes de sistemas deltaicos, las heterogeneidades en los gradientes de composición en la columna de crudo son muy comunes y más allá de obtener evidencias con la ingeniería de yacimientos como pruebas de presión, análisis de presión, volumen y temperatura (PVT), datos de viscosidad y gravedades API, junto con la toma de información de carácter geoquímico como las huellas digitales, la cromatografía de gases, la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masa, el análisis isotópico de gases, aportan importantes soluciones para hallar las respuestas a las heterogeneidades producto de la historia del llenado del yacimiento, como consecuencia de fraccionamiento evaporativo, biodegradación y otros procesos que ocurren en los yacimientos. Sin embargo, mediante el monitoreo del comportamiento de la relación gas/crudo (historia de producción de los yacimientos) se podría identificar si las heterogeneidades en la columna de crudo son debidas a alguna de estas posibilidades, y si son continuas o no en los yacimientos (England, 2007).

Dindoruk y Al Kindi (2011), muestra el modelado de múltiples yacimientos regionalmente extensos en el Golfo de México y como resultado interpreta la conectividad de los yacimientos a través de datos de ingeniería (monitoreo y seguimiento de la producción, PVT) y geoquímica. Trabajos anteriores realizados por England (1994); y Wenger et al. (2002), donde estudiaron el modelado de la cuenca y la geoquímica del Golfo de México, sus procesos de mezcla y arquitectura usando geoquímica, así como también, la biodegradación y su relación sobre la calidad de los fluidos; sin embargo, ninguno cotejó sus resultados con datos de producción y de control como la relación gas/crudo (RGC) y la gravedad API, tal como lo realizó Dindoruk y Al Kindi (2011), para con ello determinar que los yacimientos se encontraban en yacimientos compartamentalizados.

Márquez et al. (2013), realizaron un trabajo en la cuenca del Lago de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela, donde utilizaron la geoquímica de yacimientos para determinar la conectividad o no de yacimientos en la parte central de la cuenca, para ello incluyeron el análisis isotópico de gases, como metodología evaluadora de la hipótesis, además de la evaluación de otros parámetros como las gravedades API, y las concentraciones de vanadio y níquel y azufre, también datos de gravedades API, con el objeto de identificar similitudes o diferencias en la composición de los fluidos tanto lateral como vertical. Como resultado, se evidenciaron dos tipos crudos, separados por la estructura y con diferente entrada de llenado de la cuenca, restándole solo la confirmación a través del monitoreo de la producción si efectivamente las barreras estructurales estarían presentes.

Otras de las aplicaciones que la geoquímica de yacimientos aporta en la gerencia de los yacimientos, está relacionada con la posibilidad de producción en conjunto de varias arenas. Esta situación se da cuando en una columna estratigráfica compuesta por muchos intervalos de areniscas de poco espesor intercaladas por lutitas (producto de un sistema fluvial-deltaico), donde no es económicamente rentable extraer los crudos contenidos en las arenas de forma separada, y para poder obtener un mayor rendimiento en la producción, se evalúa esta posibilidad de producción conjunta.

3.2.5 Seguimiento de la producción en conjunto

La geoquímica orgánica aplicada a yacimientos y producción requiere el reconocimiento de diferencias significativas en la composición de los fluidos correspondientes a cada una de las capas productoras. En la literatura especializada se presentan diversas aplicaciones de la geoquímica para la resolución de problemas en la producción. Se pueden mencionar los trabajos de Kaufman et al. (1987; 1990) entre los pioneros en la asignación de la producción en conjunto.

Los yacimientos de interés suelen ser evaluados en forma individual durante la terminación de los pozos con la finalidad de definirlos como yacimientos diferentes o si pueden ser producidos en forma simultánea. El método utilizado tradicionalmente en estos yacimientos para calcular el potencial productivo de cada nivel estudiado considera los valores de tasa de producción, porcentaje de agua y nivel logrado durante el ensayo individual por capa o yacimiento en la completación (Labayen et al., 2010). Sin embargo, cuando son producidos en conjunto no es posible mediante esta técnica determinar el comportamiento dinámico de todos los yacimientos. Si bien las intervenciones de pozos son comunes con posterioridad a la puesta en producción inicial, estas operaciones no suelen incluir nuevos ensayos individuales de todos los niveles para evaluar la evolución del aporte de cada uno a la producción total con el tiempo. En el momento de realizar la asignación de producción para cada yacimiento involucrado, el único dato con que se cuenta es el correspondiente al ensayo de la completación, y éste no es representativo de las condiciones en que se realiza la extracción del pozo (Labayen et al., 2010).

Esta técnica en la asignación del porcentaje de aporte de cada capa cuando se produce en conjunto, ha resultado muy útil para cuantificar las reservas de crudo y su evolución en la historia de producción.

Otras técnicas geoquímicas basadas en la determinación de biomarcadores en las fracciones de saturados y aromáticos, así como de la composición del crudo (SARA), serán mencionadas a continuación:

3.2.6 Técnicas geoquímicas usadas en la caracterización los crudos en el yacimiento

En esta sección se mencionarán las técnicas comunes en la caracterización geoquímica de crudos, como son la separación de las fracciones principales del crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, comúnmente conocida como análisis SARA, las técnicas por cromatografía de gases (gas-líquido) y la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas.

3.2.6.1 Composición SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)

Es un método de caracterización de crudos basado en fraccionamiento, por el cual se separa una muestra de crudo en cantidades más pequeñas o fracciones, de modo que cada fracción tenga una composición diferente. El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de diferentes especies de peso molecular. En este método, se fracciona el crudo en cuatro clases de solubilidad, llamadas "SARA": saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los saturados son, en general, iso y ciclo parafinas, mientras que los aromáticos, las resinas y los asfaltenos forman moléculas con mayor peso molecular (Glosario petrolero del portal Schlumberger, 2014).

Para tener en cuenta esta fracción de los crudos más pesados (asfaltenos), los estudios cromatográficos se deben complementar con otras determinaciones, como concentración de azufre (%m/m), determinación de metales como vanadio, níquel (Labayen, et al., 2008). Con este análisis se determina las composiciones de los fluidos presentes en el yacimiento, permitiendo caracterizarlos e incorporar los resultados a las variabilidades o heterogeneidades de los mismos en el yacimiento.

3.2.6.2 Cromatografía de gases

El análisis del crudo total por cromatografía de gases permite obtener la distribución de componentes de cada muestra de acuerdo al número de átomos de carbono y a las características estructurales de los compuestos (alcanos normales y ramificados). Es una técnica ampliamente aplicada para el estudio de mezclas complejas como es el caso de los crudos (Marteau et al., 2002). La cromatografía de gases permite reconocer pequeñas diferencias en la composición por lo que es una herramienta analítica muy útil para identificar familias de crudos. De esta forma, varias familias de crudos puede ser ubicadas en una población con sus diferencias en la composición características debidas a: alteraciones primarias, relacionadas con la cinética de la generación (madurez, tiempo de generación y expulsión) y a

alteraciones secundarias (maduración en yacimientos, biodegradación, lavado con agua, fraccionamiento evaporativo o por pérdidas del sello), relacionadas con modificaciones en las condiciones PVT (presión-volumen-temperatura (Labayen et al., 2008).

3.2.6.3 Cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas

También en los estudios geoquímicos se utiliza la cromatografía de gases acoplada a técnicas de detección más detalladas como la espectrometría de masas (Marteau et al., 2002), la cual se requiere para la identificación de compuestos orgánicos individuales como son los biomarcadores.

Los biomarcadores permiten inferir las características generales de la roca fuente (tipo de materia orgánica y ambiente de sedimentación), su grado de maduración y alteraciones ocurridas después de la expulsión como biodegradación, lavado por aguas, fraccionamiento evaporativo (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995; Peters y Moldowan, 1993; Peters et al., 2005), y sus relaciones permiten agrupar e identificar crudos con un origen común o de distinto origen basado en el tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y las diferentes etapas de madurez de la roca fuente.

Del análisis de los biomarcadores, la inferencia en los procesos post–generación ocurridos en el yacimiento, en este caso, la biodegradación, afecta la calidad de los crudos y cuando el nivel de alteración ha sido muy severo, existe la presencia de una serie de compuestos llamados 25–norhopanos, producto de la degradación bacteriana de la serie de hopanos extendidos (clase de biomarcador proveniente de bacterias, cianobacterias como las algas verdes-azules, fermentos (López, 2013). En los siguientes puntos, se expondrán algunos aspectos relacionados a la biodegradación como proceso de post–generación y su efecto sobre la calidad de los fluidos en el yacimiento.

3.2.7 Biodegradación

Los crudos en los yacimientos pueden estar sujetos a múltiples cargas, también como a un número de procesos de alteración, por ejemplo, biodegradación, lavado por agua, desafaltación, segregación gravitacional y alteración térmica, que también contribuyen a los cambios en la composición de los crudos (Volkman et al., 1983b; 1984; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1995; Wenger et al., 2002; Peters et al., 2002; Larter et al., 2012). Todos estos factores resultan en un amplio rango de variabilidad de calidad de crudos que pueden engañar la interpretación de los análisis geoquímicos, por ejemplo, los estudios de correlación (Curiale, 2008).

Es generalmente reconocido que la composición química de los crudos puede ser substancialmente alterada en los yacimientos por procesos como la biodegradación y el lavado por agua (Milner et al., 1977; Seifert y Moldowan, 1979, Connan et al., 1979, Price, 1980). Estos procesos severamente degradan a los hidrocarburos y producen incremento en la viscosidad de los crudos, los cuales pueden eventualmente alcanzar el estatus de un TAR o depósito de arena bituminosa (Rubinstein et al., 1977; Payzant et al., 1980). La biodegradación se ha reportado que ocurre en yacimientos a temperaturas que no superan los 80 °C; (Philippi, 1977). Los yacimientos deben también estar relativamente cercanos a la superficie y debe existir una zona de contacto o de transición con aguas meteóricas (Bailey et al., 1973).

Los crudos pesados, extra pesados y las arenas bituminosas fueron formados por degradación microbial de crudos convencionales sobre la escala del tiempo geológico. La distribución final de la gravedad API y de las propiedades de los fluidos, tales como la viscosidad del crudo encontrado en los campos de crudo pesado, está controlada por una tasa compleja de cargas de crudos, mezclas de cargas penetrantes, diversidad microbial y química de los crudos debido a la biodegradación de componentes específicos, dominados por temperatura, química del agua y suministro de nutrientes.

Mientras la biodegradación es un control primario en las propiedades de fluidos en muchos crudos pesados tales como los crudos de Canadá, la naturaleza de la primera carga y la adición de una segunda carga fresca puede dominar finalmente las propiedades en crudos como los encontrados en China y Oeste de Canadá. Todos estos procesos complican la clasificación simple y existente de los crudos en términos de los niveles relativos de biodegradación (Larter et al., 2012). Las variaciones a escala lateral y vertical en las propiedades de los crudos biodegradados en yacimientos son comunes, debido a la interacción de biodegradación y mezclas de cargas de crudos (Horstad y Larter, 1997; Larter et al., 2003). La generación es la tasa limitante entre la roca fuente y la carga en los yacimientos, típicamente la carga de las trampas

de petróleo están sobre un orden de intervalo de tiempo de unos pocos millones de años a unas pocas decenas de millones de años (Pepper, 1991). La noción de una simple carga de crudo en cualquier yacimiento es, sin embargo, una medida ilusoria de que podría ser que el crudo es un producto integrado de varias fracciones tempranas, medias y tardías de generación/migración que llega típicamente sobre escalas de millones de años o más (Larter et al., 2003), mientras que algunas veces las cargas son consideradas como arribos episódicos y en realidad las cargas son continuas, algunas veces interrumpidas, por procesos durante la generación de la roca fuente. Entonces, por definición todas las acumulaciones de petróleo se componen de mezclas de crudos, aun antes de que cualquier biodegradación ocurra.

Las variaciones de la calidad del crudo son controladas predominantemente por la biodegradación de los mismos, puede significativamente impactar en la estrategia de explotación de un campo. Por ejemplo, la biodegradación en un yacimiento puede producir hasta un 50% de incremento en la viscosidad del crudo muerto sobre una distancia corta a 40 metros en un yacimiento y afectar la posición de un pozo: crudos con alta viscosidad de muchos miles de centipoise (a 20°C) pueden requerir el uso de estimulaciones térmicas a través de vapor o calor por electricidad para permitir ser producidos. La adición de crudo fresco en uno ya existente y biodegradado significativamente, cambia los parámetros composicionales, ejemplo, las concentraciones relativas de los biomarcadores pero también un impacto significativo sobre las propiedades físicas del crudo mezclado (Larter et al., 2008a).

3.2.7.1 Biodegradación de carácter aeróbico y/o anaeróbico

La degradación de crudos en los yacimientos puede ocurrir bajo condiciones aeróbicas y/o anaeróbicas, diferentes tipos de bacterias y hongos (más de 30 géneros y 100 especies) atacan a moléculas específicas y a rangos compuestos, y son introducidas a los yacimientos junto con las aguas meteóricas, utilizando el oxígeno disuelto para metabolizar los componentes de los crudos. El tipo de degradación dependerá de la procedencia y condiciones del ambiente en la cual estas bacterias llegan a los yacimientos (Hunt, 1995).

La biodegradación avanza en el contacto agua crudo tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas en cualquier yacimiento que tienen asociado un acuífero y que no se haya calentado a más de 80 grados centígrados (Head et al., 2003), y avanza en una escala de tiempo similar a la carga del crudo (Larter et al., 2003). La vía de biodegradación aeróbica plantea su ocurrencia en presencia de oxígeno y nutrientes (fosfatos, nitratos) adicional a la temperatura y al contacto agua–crudo en yacimientos poco profundos (Connan et al., 1994) mientras que la biodegradación anaeróbica plantea la presencia de bacterias sulfatos reductoras que puedan oxidar a los hidrocarburos y para ello, debe existir concentraciones de H_2S donde a

través de la reacción reductora de sulfato (SO_4^{--}), las bacterias obtienen el oxígeno y el sulfuro producido pueda reaccionar con los componentes de los crudos (López, 2013).

Adicionalmente, el gradiente composicional también puede reflejar tasas competitivas o diferenciales de llenado del yacimiento, acorde con la migración por abajo o por encima de los contactos agua crudo, dependiendo por supuesto, de las cargas del yacimiento y las tasas relativas de biodegradación (Larter et al., 2003, 2006, 2008a). La introducción a una segunda o posterior carga del crudo fresco puede darse sobre una parte del yacimiento que este compartimentalizado, teniendo impacto sobre la extensión de la biodegradación. El sitio de la actividad microbiana en los yacimientos de crudos debe ser enfocado en gran medida en la zona de contacto agua–crudo o zona de transición en la base de la columna (Larter et al., 2003, 2006, 2008a; Adams, 2008).

Las variaciones en los niveles de biodegradación aparente en columnas de crudos pesados está presente a un mismo tiempo pero refleja procesos de biodegradación a la base de la columna de crudos y transporte de masa sobre la misma (Larter et al., 2006). Los gradientes composicionales verticales en columnas de crudos son consistentes con mecanismos de biodegradación localizados desde una zona de degradación basal cerca del contacto agua-crudo o zona de transición, con procesos de mezclas advectivos (flujo de calor horizontal) y difusivos durante el llenado del yacimiento y la degradación de los crudos, produciendo gradientes suaves a través de toda la columna de crudo.

La alta abundancia bacteriana y la intensa alteración de las propiedades físicas y químicas de los mismos, confirma que la biodegradación es de hecho responsable de la producción de los gradientes y en sus propiedades físicas y químicas con la mayoría de los organismos que residen cerca de la base de la columna de crudos que están conectados con una zona de transición de agua hacia el contacto crudo-agua (Head et al., 2003; Larter et al., 2003, 2006).

3.2.7.2 Susceptibilidad de los hidrocarburos a la biodegradación

La biodegradación de un crudo produce una remoción de *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) y otros alcanos ramificados, y eventualmente algunos alcanos cíclicos (terpanos, esteranos), de igual manera los hidrocarburos aromáticos también son degradados, para estos últimos su susceptibilidad a la biodegradación depende del número de anillos y la posición de los sustituyentes alquílicos (Volkman et al., 1984; Huang et al., 2004a). Esta biodegradación es controlada de forma cinética, es decir, depende de la velocidad de reacción de los componentes ante el ataque de diferentes colonias de bacterias (Peters y

Moldowan, 1991; Larter et al., 2003, 2006; Bennett y Larter, 2008), y las cromatografías de gases de estos compuestos frecuentemente muestran una pequeña mezcla compleja no resuelta o llamada UCM (*Unresolved Complex Mixture*).

Existe un acuerdo general entre las observaciones de campo y los experimentos en el laboratorio los cuales indican el orden del incremento en la resistencia de las familias de moléculas a la alteración molecular bacteriana, desde los *n*-alcanos, isoprenoides o alcanos ramificados, esteranos regulares, diasteranos y hopanos (Connan et al., 1994). Por ejemplo, el orden del ataque bacterial de los esteranos regulares ha sido definido como $\alpha\alpha\alpha R > \alpha\beta\beta R > \alpha\beta\beta S > \alpha\alpha\alpha S$ con $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ (Rullkotter et al., 1982; McKirdy et al., 1983; Volkman et al., 1983; Goodwin et al., 1983; Seifert et al., 1984; Zhang et al., 1988; Chosson et al., 1991, 1992), así como también en la serie de los hopanos, la tasa de degradación vista es $22R > 22S$ en el C_{35} que en el C_{30} , es decir, que esta selectividad ocurre en la dirección de los hopanos de mayor masa molecular a los de menor masa molecular (Goodwin et al., 1983). Sin embargo, las discrepancias con esta jerarquía del consumo bacterial de esteranos y hopanos ha sido reportada también por Peters y Moldowan (1991) quienes mostraron pérdida de hopanos antes del agotamiento de los esteranos, y la resistencia del C_{35} comparado con los hopanos C_{30} al C_{34} , en los crudos del oeste de Siberia.

La desmetilación de hopanos ocurre en un estado tardío de biodegradación, es decir, después de la remoción de alcanos lineales y ramificados hayan sido removidos o hasta que la distribución de esteranos haya sido alterada profundamente. Esta desmetilación puede ser usada como biomarcadores para estos estados tardíos de biodegradación severa de crudos ya que son resistentes a ser biodegradados o poco atacados una vez formados. Los hopanos desmetilados han sido encontrados en emanaciones de crudos en superficie como en la cuenca de Uinta en Utah, (Reed, 1997), así como también en los crudos de las cuencas de California y del golfo de Texas (Seifert y Moldowan, 1979) y en los crudos de Alaska (Goodwin et al., 1982). Las altas concentraciones de estos hopanos desmetilados están asociados con crudos altamente biodegradados y soportan la hipótesis de Seifert y Moldowan, (1979) que estos son producidos de la transformación bacteriana de los hopanos.

La degradación preferencial de isómeros con configuraciones similares a las de productos naturales también puede producirse en varias clases de hidrocarburos como en los hopanos extendidos (C_{31} al C_{35}) y en los esteranos, es decir, en sus epímeros 22R–22S y 20R–20S respectivamente. Las observaciones hechas por Goodwin et al. (1992) donde las bacterias degradan al isómero biológico (22R) de los hopanos extendidos más rápidamente que los isómeros químicos o geológicos (22S). También, las bacterias

degradan a los esteranos, igualmente su isómero 20R es degradado más rápidamente el 20S de para los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} .

Peters et al. (1996) demostraron en su trabajo sobre la selectividad de los hopanos extendidos y sus epímeros 22S–22R y la desmetilación microbial de estos para formar 25–norhopanos, que esta desmetilación selectiva mediante la comparación de las propiedades estructurales de hopanos de geometría optimizada es determinada a partir de cálculos de mecánica molecular. La predominancia vista del epímero 22S sobre el epímero 22R es fuerte en el hopano C_{35} en los crudos severamente biodegradados de la muestra del pozo Van Egan 110 en los hopanos de bajo peso molecular C_{34} , C_{33} y C_{32} menos pronunciadas, así como también fue vista en los crudos biodegradados de oeste de Siberia. Las diferentes susceptibilidades de los epímeros de los hopanos extendidos a la biodegradación no pueden ser explicadas por una simple diferencia en energías de las moléculas calculadas usando mecánica molecular. Las energías incrementan con el avance del número de carbonos en el rango de C_{31} al C_{35} . Sin embargo, estos hopanos muestran al epímero 22S con consistente baja energía que los epímeros 22R y la diferencia en energía entre ambos incrementa cuando avanza el número de carbonos y hace que el epímero 22S para un hopano dado es térmicamente más estable que el epímero 22R.

Las diferencias en las conformaciones estructurales de la geometría optimizada de los hopanos extendidos explican sus susceptibilidades a la desmetilación del carbono en posición 25 (C_{25}). Los ángulos de torsión de las bandas carbono–carbono en la posición C_{22} pueden ser usadas para dividir la geometría optimizada de los hopanos en tres conformaciones típicas. Los epímeros 22S de los hopanos C_{31} al C_{35} muestran una configuración similar en forma de escorpión, donde la cadena lateral se pliega hacia atrás del sistema de anillos. Las dos configuraciones remanentes de los hopanos muestran la estereoquímica del epímeros 22R en forma de riel o baranda, los cuales difieren en los ángulos de torsión en las posiciones 17-21-22-30.

Los volúmenes moleculares calculados y las áreas superficiales generalmente incrementan con el número de carbonos pero las variaciones significantes en la tendencia ocurren dependiendo de la estereoquímica del C_{22} . Por ejemplo, las conformaciones de energía mínima del epímeros 22S en los hopanos C_{31} y C_{32} son más voluminosas que los correspondientes epímeros 22R. Diferente a estos hopanos, el epímero 22S de los hopanos C_{34} y C_{35} son menos voluminosos que su contraparte el epímero 22R. Esas variaciones imitan la susceptibilidad de esos epímeros a la desmetilación de C_{25} , lo cual implica el tamaño del hopano más que su energía, el cual ejerce el principal control sobre la desmetilación. Es posible que tanto la forma como el tamaño de cada hopano extendido afecten sus tasas de transporte a través de las membranas celulares y controlan a la enzima responsable de la desmetilación del C_{25} .

Entre los homólogos superiores, varias conformaciones de la cadena lateral larga probablemente impiden la aproximación de estos compuestos al sitio activo, porque el epímero 22S de los hopanos extendidos tiende a favorecer las conformaciones en forma de escorpión que se pliega a la cadena lateral de vuelta hacia la posición C₂₅, las longitudes de las cadenas laterales más largas pueden dificultar cada vez al C₂₅ del ataque enzimático. Por esta razón, la biodegradación del epímero 22S, que se ve favorecida por el epímero 22R para las cadenas cortas, llega a ser más lenta que la del epímero 22R para las cadenas laterales más largas.

En lo que se refiere a los hopanos extendidos C₃₁ a C₃₅, la tasa de biodegradación es mayor en los epímeros 22R que en los 22S para los C₃₄ a C₃₁ y más resistente en el C₃₅. (Goodwin et al., 1983; Chosson et al., 1991; 1992), sin embargo, discrepancias con la jerarquía del consumo bacteriano de hopanos y esteranos también han sido reportadas por Peters y Moldowan (1991), quienes mostraron en su trabajo la pérdida de hopanos antes del agotamiento de los esteranos y la resistencia del C₃₅ comparado con C₃₄ a C₃₁. Posteriormente, este fenómeno también fue reportado por Requejo y Halpern (1989) en una secuencia de TAR en California, USA.

La biodegradación afecta a la distribución de los hopanos extendidos, la tendencia muestra una única distribución invertida (degradación preferencial a los hopanos extendidos de baja masa molecular) comparada con la distribución en aquellos crudos no biodegradados tal como se muestra en la figura 14, evaluado en los crudos de la Fm. Monterrey por Requejo y Halpern, (1989). La degradación del crudo dependerá de las condiciones del yacimiento y del tipo de población de bacterias, que hará que en una ocasión sean atacados los hopanos extendidos de menor masa molecular y en otras de los de mayor masa molecular.

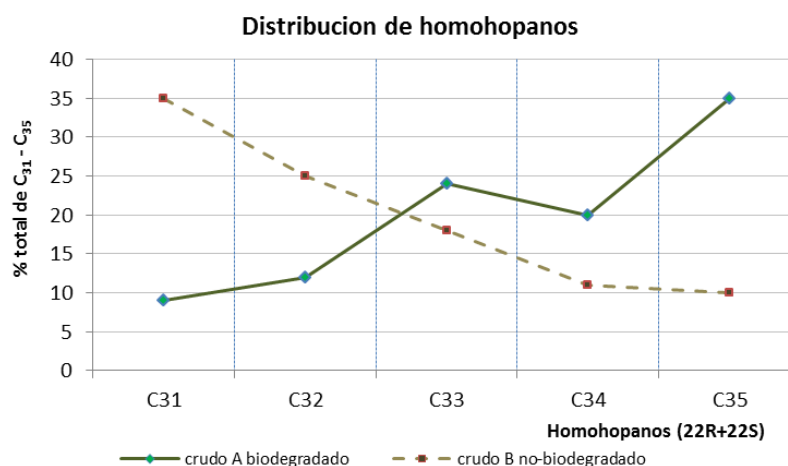


Figura 14. Comparación de distribución de homohopanos en crudos biodegradados y no biodegradados Formación Monterrey (Requejo y Halpern, 1989).

3.2.7.3 Escalas de biodegradación

El grado de biodegradación ha sido evaluado usando diferentes escalas sobre la alteración y remoción de compuestos saturados y aromáticos, por ejemplo, Volkman et al. (1983b) desarrollaron una escala de biodegradación basada en la alteración de compuestos en las fracciones de hidrocarburos saturados y posteriormente, Volkman et al. (1984) expandieron la escala para incluir hidrocarburos aromáticos.

Más tarde, la escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993), fue desarrollada sobre biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos seleccionados, principalmente esteroides aromáticos, como una clasificación sistemática que evalúa en un rango del 1 al 10, siendo el primero la alteración ligera de saturados (casi alterados) hasta la alteración de aromáticos pesados (alterados severamente) como se muestra en la tabla 2.

Otro esquema fue propuesto por Wenger et al. (2002) basado en una lista de componentes más comprensiva, clases de componentes y rangos de números de carbono, pero que usa solo dos categorías de biodegradación fuerte y severa para describir los rangos en la escala de Peters y Moldowan (1993) entre 4 y 10 respectivamente. Estas escalas están basadas en la presencia o ausencia de clases de componentes claves, en la comparación de la abundancia relativa de una clase de compuestos saturados (*n*-alcanos, pristano, fitano, terpanos, esteranos) y aromáticos con diferente susceptibilidad a la biodegradación, siendo aplicadas en su mayoría en crudos livianos a condensados (Volkman et al., 1983; 1984, Peters y Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002; Peters et al., 2005), sin embargo, ambas escalas presentan problemas en describir adecuadamente el grado de biodegradación en crudos pesados, como por ejemplo en los crudos del oeste de Canadá o de la Faja Petrolífera del Orinoco, clasificados todos en un rango de 5 según la escala de Peters y Moldowan (1993), y con variaciones en el orden de magnitud de crudo muerto en sus valores de viscosidad, propiedad física importante a la hora de evaluar procesos de recuperación mejorada.

Tabla 2. Escala de biodegradación de Peters y Moldowan (1993).

Rango	1	2	3	4	5	6	6b	7	8	9	10
Compuestos	ligero		moderado			fuerte		altamente fuerte			severa
N-alcanos											
Isoprenoides											
Esteranos											
Hopanos											
Diasteranos											
Aromaticos pesados											

Larter et al. (2012) propuso una nueva escala de biodegradación llamada MANCO por sus siglas en inglés (pero que significa análisis modular y clasificación numérica de crudos), basada sobre la integración del grado de biodegradación de varios hidrocarburos aromáticos tales como alquiltoluenos, naftalenos, metilnaftalenos, fenantrenos, metilfenantrenos, metildibenzotiofeno, y esteranos. Este desarrollo surgió en vista de que las escalas anteriormente mencionadas presentaban aun falta de resolución ya que su utilidad mayormente está asociada en la descripción general de biodegradación de muchos tipos de crudos y tuvieron un foco predominante sobre hidrocarburos saturados en crudos convencionalmente livianos y condensados. En respuesta a estas limitaciones, esta escala de alta resolución oscila aproximadamente en los niveles 4 a 8 en la escala de Peters y Moldowan, (1993, 2005).

La puntuación entre 0 a 4, puede distinguirse fácilmente de una manera cualitativa para cualquier clase de compuestos en una cromatografía de gases, desde una puntuación de 0 “no degradada” a una de 4 “totalmente degradada o típicamente con compuestos ausentes”. Esto proporciona cinco niveles de aumento del grado de degradación (0–4) para cada clase de compuesto, denominados como prístino, ligero, moderado, pesado y agotado, en términos de biodegradación, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Escala de biodegradación MANCO Larter et al. (2012).

Elemento vector	Clase de compuesto	CG/EM m/z	Puntuacion MANCO	Descripcion
0	Alquil toluenos	105	0	pistrino
1	C0-1 naftalenos (N +NM)	128 + 142	1	ligero
2	C2 naftalenos (C2N)	156	2	moderado
3	C3 naftalenos (C3N)	170		
4	Metil dibenzotiofeno (MDBT)	198		
5	C4 naftalenos (C4N)	184	3	fuerte
6	C0-2 fenantrenos (C0-2P)	178 + 192 + 206		
7	Esteranos	217	4	agotado

Otros autores como Philp et al. (1989) sugieren que aparentemente hay crudos no biodegradados que contienen altas concentraciones de cadenas lineales y alcanos ramificados, con presencia de hopanos desmetilados y otros no, sugiriendo que debía atribuirse a diferentes orígenes de estos pero no hubo suficiente datos para soportarlo, sin embargo, Seifert y Moldowan, (1979) sugirieron que la presencia de hopanos desmetilados en aparentes crudos no biodegradados es un indicativo que los crudos contienen residuales de crudos previamente acumulados severamente biodegradados. La generación temprana de crudos debe haberse acumulado cuando el yacimiento fue cerrado a la superficie y entonces accesible al ataque bacterial. La segunda acumulación de crudos ocurrió mucho después cuando el yacimiento fue soterrado a suficiente profundidad para que el crudo escapara de la biodegradación.

Los esquemas para la evaluación del grado de biodegradación de crudos son la base de variaciones en la abundancia relativa de hidrocarburos en los crudos (Connan, 1994; Peter y Moldowan, 1993), sin embargo, cuando existen mezclas de crudos, las escalas de biodegradación son limitadas para evaluar la calidad de los crudos (Koopmans et al., 2002).

3.2.7.4 Biodegradación y biomarcadores versus profundidad

La extensión de la biodegradación y las características físicas de los crudos, por ejemplo, la gravedad API de los crudos del oeste de Siberia y de San Joaquín (figura 15) están referidas a la profundidad del yacimiento. Los crudos más biodegradados ocurren a las profundidades más someras, consistente con los requerimientos aceptados para el concepto de degradación bacterial aeróbica de crudos, incluyendo la circulación de aguas meteóricas que contienen oxígeno y nutrientes como por ejemplo, nitratos, fosfatos a temperaturas por debajo de 80° centígrados (Connan et al., 1975, Tissot y Welte, 1984, Hunt, 1995). En la misma figura, ambas curvas indican tendencias generales solamente porque el grado de la biodegradación de los crudos no varía uniformemente con la profundidad en los yacimientos. Por ejemplo, si se observa

desde 450 a 480 metros la muestra en el campo Cymric de 12° API en California están fuertemente biodegradadas que los crudos de las muestras más someras (Moldowan y McCaffrey, 1995).

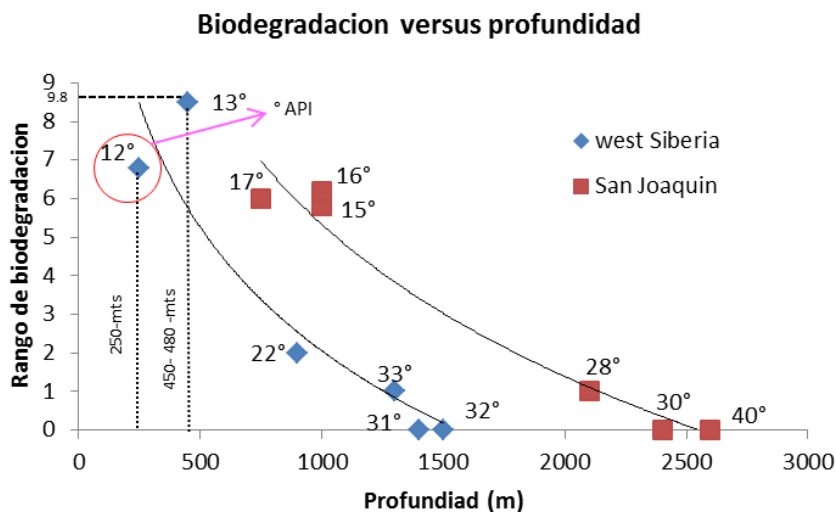


Figura 15. Biodegradación versus profundidad (Peters y Moldowan, 1991).

Existe evidencia que la biodegradación de algunos compuestos clave es afectada por la profundidad, así se mostró en el trabajo presentado por Wang et al. (2013), con los extractos de crudo de muestras de núcleo pertenecientes a la cuenca de la bahía de Bohai en China. Se realizaron varios gráficos que incluían biomarcadores claves como gammacerano, oleanano, diasteranos y esteranos relacionados con otro componente como el β -caroteno y sus comportamientos con la profundidad, pudiéndose observar que tanto las relaciones de gammacerano/ β -caroteno como de oleanano/ β -caroteno (biomarcadores resistentes a la biodegradación), varían con la profundidad a la misma tasa de degradación, siendo estos más resistentes que otros biomarcadores saturados. Adicionalmente, los diasteranos son considerados a ser altamente resistentes a la degradación y aun estos decrecen con la profundidad. Lo que se quiere mostrar acá, es que existen diferentes vías de degradación disponibles para los hopanos como por ejemplo, la pérdida preferencial del metilo en la posición 10 (C-10), debido a ataques microbiales específicos o la alteración preferencial de otros sitios. Otras relaciones con los hopanos en este caso los hopanos extendidos (C₃₁ al C₃₅) y sus epímeros 22R–22S, también son mostradas en este trabajo relacionadas a su comportamiento con la profundidad.

3.2.7.5 Biodegradación y su efecto en la madurez

Los cambios composicionales en crudos inducidos por fenómenos severos como madurez térmica, desafaltación, lavado por agua o biodegradación (Blanc y Connan, 1993) introdujeron complejidades en

la interpretación de registros moleculares o biomarcadores. La falta de confiabilidad en relación con el destino de algunos biomarcadores durante el proceso de degradación hace que sea difícil usarlos para la evaluación de la madurez térmica.

Existen algunos biomarcadores que sirven de evaluadores de la madurez térmica de los crudos y dependiendo del grado de biodegradación, se mantienen como indicadores moleculares, tales como:

1. **Tm: C₂₇17 α (H) - 22, 29, 30 trisnorhopano** y **Ts: C₂₇ 18 α (H) -22, 29, 30 trisnorneohopano** y su índice **Ts/(Ts + Tm)**. Este índice disminuye cuando hay se incrementa la madurez térmica siendo Tm de menor estabilidad térmica, y ambos generalmente no son afectados por biodegradación aún si es severa.
2. Los epímeros de los homohopanos extendidos (**22R** y **22S**) en el **C₃₁**, **C₃₂** y su índice **C₃₂ (22R/22R+22S)** son muy útiles para evaluar madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1984). Si el epímero 22R no ha sido alterado, su índice puede ser utilizado para evaluar madurez térmica (López et al., 2015). Alcanzan el equilibrio a madurez temprana.
3. **Esterano C₂₉** y sus epímeros **20S** y **20R**, **$\alpha\beta\beta$** y **$\alpha\alpha\alpha$** respectivamente, incrementa con la madurez térmica. Si la distribución de los esteranos ha sido alterada, estos índices no pueden ser usados para evaluar madurez térmica (López et al., 2015).
4. Cuando los saturados ha sido alterados o se tiene el bitumen o crudos generados por rocas fuente de alta madurez, los aromáticos son una opción para determinar niveles de madurez térmica. Por ejemplo: **fenantreno (P, m/z=178)** y sus isómeros metilados como los **metil-fenantrenos (Me-P, m/z= 192)** (Wenger et al, 2002; Hong et al., 2008) y los esteroides **mono** y **triaromáticos (MAS y TAS, m/z= 253 y 231 respectivamente)**. Estos compuestos también pueden ser alterados por biodegradación pero a un nivel mayor que los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados. Como indicadores de madurez, tienen la ventaja de poder ser utilizados a nivel de madurez temprana a tardía (Peter y Moldowan, 1993).

De estos puntos anteriores, se puede decir que tanto la biodegradación como la madurez térmica, alteran la distribución de muchos biomarcadores, así como también, la evaluación de madurez térmica se ve afectada ya sea en biomarcadores saturados o en los marcadores aromáticos, siendo estos últimos los más resistentes.

La relación entre la distribución de los homohopanos y la madurez también puede ser comparada en conjunto con la gravedad API. Un ejemplo de esto, se tiene en los crudos de la Formación Monterrey, los

cuales mostraron similar enriquecimiento del C_{35} , indicando reducción en el ambiente depositacional y a efectos de la madurez térmica, respondiendo a rangos de valores de API, tal como se muestra en la figura 16.

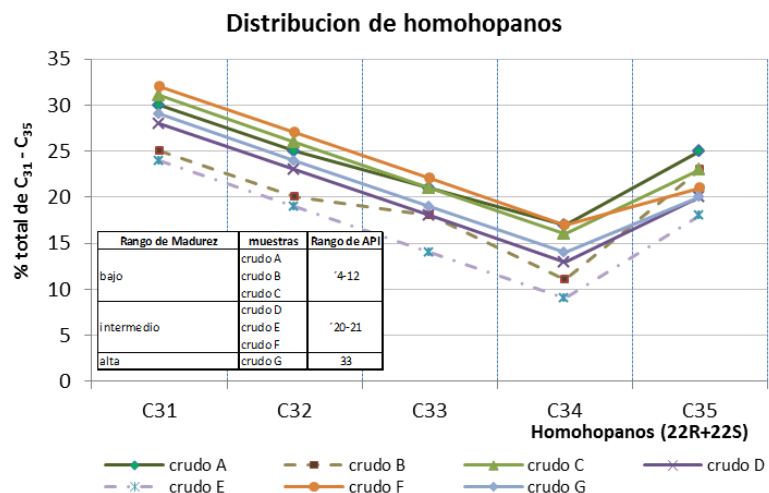


Figura 16. Comparación de distribución de homohopanos en crudos de la Formación Monterrey comparados con madurez y API (Requejo y Halpern, 1989).

El índice de los homohopanos ($\%C_{35}/(C_{31}-C_{35})$) sirve para evaluar las condiciones redox con que se encontraban expuestas las rocas fuentes a la hora de generar crudos, sin embargo, la madurez térmica afecta a la distribución de los homohopanos y cuando hay madurez térmica, este índice decrece. También se compararon los mismos valores de gravedad API con el índice de homohopanos $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$, resultando que existe una reducción del índice de homohopanos con el aumento de la gravedad API, y a su vez con la madurez térmica, tal como se muestra en la siguiente figura 17.

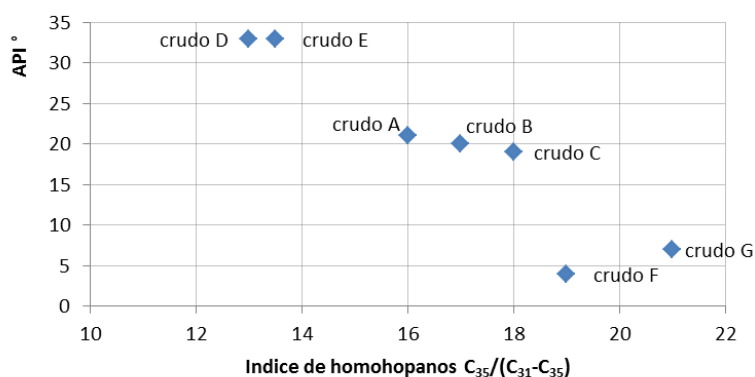


Figura 17. Comparación del índice de homohopanos en crudos de la Formación Monterrey comparados con API (Requejo y Halpern, 1989).

Los efectos de la biodegradación sobre los crudos en los yacimientos han sido bastante documentados, el incremento en los niveles de biodegradación por lo general causa una pérdida en la calidad de los crudos,

en cuanto a la gravedad API y viscosidad (Seifert y Moldowan, 1979; Connan, 1984; Volkman et al., 1983; Peters y Moldowan, 1993; Wenger et al., 2002; Head et al., 2003; Huang et al., 2004a, 2008). Se ha podido evidenciar que las propiedades físicas en los crudos cambian por procesos de biodegradación y lavado por agua, adicionalmente se ven afectados también por procesos de mezclas de distintas cargas. La mezcla de un crudo severamente biodegradado con uno fresco afecta la viscosidad del crudo y adicionalmente otras características del crudo varios parámetros como por ejemplo, la madurez térmica (Koopmans et al., 2002; Huang et al., 2004a).

3.2.7.6 Biodegradación y biomarcadores en mezclas de crudos y su efecto sobre la calidad de crudo

Los crudos pesados, extra pesados y las arenas bituminosas fueron formados por la degradación bacteriana de crudos convencionales en la escala de tiempo geológico. La distribución final de la densidad API y propiedades físicas de los fluidos, tales como la viscosidad, en los crudos pesados y extra pesados, son controladas por una compleja interacción de la velocidad de las cargas de los crudos, mezclas de cargas, diversidad microbiana y química debido a tasas de biodegradación de diferentes compuestos específicos, controladas principalmente por la temperatura, química del agua y suministro de nutrientes (Head et al., 2003; Larter et al., 2003, 2006; Adams et al., 2006), mientras que la biodegradación es un control primario sobre las propiedades de los fluidos en muchos crudos pesados como los del oeste de Canadá, la naturaleza de la primera carga de crudo y la adición de una segunda carga fresca de crudo puede dominar a las propiedades en tales columnas de crudo tanto en estos crudos como los de China (Koopmans et al., 2002). Todos estos procesos complican la existencia de una simple evaluación del nivel de degradación.

Son comunes las variaciones extensas de las propiedades de crudos biodegradados en los yacimientos tanto vertical como areal debido a la interacción entre las mezclas y el proceso de biodegradación (Horstad y Larter, 1997; Larter et al., 2003; 2006; 2008a). La noción que existe una simple carga al yacimiento es ilusoria, la medida en que se podría argumentar que el crudo en cualquier yacimiento es un producto integrado de diversas fracciones de migración/generación temprana, intermedia y tardía del crudo, es que llegue normalmente sobre escala de tiempo de un millón de años o más (Larter et al., 2003). Si bien, a veces es conveniente tener en cuenta que la carga llega episódicamente, en realidad, es una carga continua. Por lo tanto, por definición, todas las acumulaciones de petróleo se componen de mezclas de crudos, incluso antes de que ocurra cualquier biodegradación.

Otros procesos distintos a la biodegradación pueden ser importantes en el control de las propiedades físicas en el yacimiento. La composición inicial del crudo y cualquier carga secundaria, lavado por agua

bajo condiciones extremas e inusuales y la pérdida de compuestos livianos de los crudos pesados podría resultar en un incremento significativo en la viscosidad, independiente del nivel de biodegradación.

La fuente probable de encontrar crudos pesados enriquecidos con compuestos livianos, se refiere a cargas tardías de crudo (Adams et al., 2010). Las variaciones en las cargas de crudo, incluyendo mezclas de crudos de múltiples fuentes o de distinta madurez, corresponden al control principal de la viscosidad de los crudos y gravedad API, adicionalmente al proceso de biodegradación (Larter et. al., 2012).

Se debe aplicar mucha precaución al interpretar los crudos mixtos cuando consisten en mezclas de crudos biodegradados y no biodegradados. Estos crudos mezclados dan una interpretación conflictiva del rango biodegradación, dependiendo del compuesto de la clase a la cual se evalúa. La presencia de 25-norhopanos ayuda a comprenderla historia difícil de los yacimientos de crudos mezclados (Alexander et al, 1983; Philp, 1983; Volkman et al., 1983). Por ejemplo, un crudo fuertemente biodegradado podría ser diluido por una carga de crudo no biodegradado más tardía.

Zhang, et al. (2013) mencionan también en su trabajo en la cuenca Tarim en China que las características geoquímicas de los crudos que han migrado a los yacimientos son fácilmente por dos procesos: biodegradación y mezclas de crudos. Generalmente los yacimientos contienen un número diferente de cargas o han sido cargados en el tiempo a diferentes tasas tanto de diferentes eventos de cargas como de diferentes fuentes (England y Mackenzie, 1989). Existe una evidencia notoria de las mezclas de crudos severamente biodegradados y no biodegradados, y es la presencia de una pronunciada línea corcova conocida como UCM (*Unresolved Complex Mixture*) en las trazas de las cromatografías de gas y en la presencia de 25-norhopanos en crudos que también contienen un conjunto completo de *n*-alcanos (Volkman et al, 1983; Wenger et al., 2002).

La caracterización de crudos mixtos puede ser dificultosa en crudos biodegradados en cuencas antiguas conteniendo muchos conjuntos de rocas fuente y donde han ocurrido múltiples eventos de generación. La cuenca Tarim en China pertenece a esta mención, donde cargas de crudo fresco y mezclas después de que la biodegradación ha afectado a sus yacimientos es común, debido al sistema de rocas fuentes múltiples y a la actividad tectónica presente (Zhang et al., 2000; Zhang y Huang, 2005).

Las grandes diferencias en madurez térmica derivada de diferentes clases de compuestos es una evidencia convincente de cargas múltiples y de mezclas, puesto que todos los crudos son mezclas, las concentraciones absolutas de compuestos individuales muestran grandes variaciones. Las concentraciones

de *n*-alcanos e isoprenoides típicamente varían por un orden de magnitud, los aromáticos e hidrocarburos ligeros en muchos de los crudos varían en aproximadamente en dos órdenes de magnitud mientras que las concentraciones de biomarcadores lo hacen cerca de cinco ordenes de magnitud (Wilhelm y Larter, 2004).

En resumen, la biodegradación es un proceso de transformación de los crudos en los yacimientos, donde los compuestos saturados y aromáticos son degradados selectivamente, ocurre de forma anaeróbica y aeróbicamente, varia con la profundidad en relación a aquellos crudos contenidos en yacimientos con presencia de un acuífero, la cual contribuye con la incorporación de bacterias y nutrientes a los mismos, logrando esta degradación. La biodegradación como proceso que altera crudos, puede afectar sus propiedades físicas con la gravedad API y la viscosidad. Sin embargo, cuando existen mezclas de crudos biodegradados y no biodegradados, es decir, crudos conteniendo hidrocarburos saturado intactos de baja masa molecular como los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), junto a hopanos desmetilados o 25-norhopanos, comunes estos últimos en crudos severamente biodegradados, esta inter-relación afecta de forma marcada las propiedades físicas en los crudos en comparación a los propios procesos de alteración como la biodegradación, lavado por agua. Es por ello que en el próximo punto se tratará la formación de los 25-norhopanos, su presencia en crudos con saturados de baja masa molecular y su relación como biomarcador para inferir el nivel de biodegradación en crudos.

3.2.8 Hipótesis sobre la formación de 25-norhopanos

Los 25-norhopanos corresponden a una serie de muchos compuestos que han sido encontrados en crudos biodegradados (Reed, 1997; Seifert y Moldowan, 1979; Rullkotter et al., 1982; Goodwin et al., 1983; Philp, 1983; Volkman et al., 1983; Seifert, 1984). Esto produjo que varios autores establecieran varias hipótesis sobre su origen, coincidiendo que estos son derivados de hopanos por la remoción bacteriana aeróbica del grupo metil C₁₀ (Seifert y Moldowan, 1979; Rullkotter et al., 1982, Volkman et al., 1983). De acuerdo a muchos autores como Seifert y Moldowan (1979), Volkman et al. (1983); Philp (1983), Noble et al. (1985), Peters y Moldowan (1991), Cassani y Eglinton (1991), los 25-norhopanos son considerados como productos de hopanos desmetilados en crudos almacenados a través de la biotransformación.

En su estudio de dos muestras de crudos de las Formación Monterrey (A: biodegradado y B. no biodegradado), se analizaron las distribuciones de los hopanos extendidos (C₃₁-C₃₅) y su relación inversa con los C₃₀-C₃₄ 25-norhopanos. Para el crudo A obtuvieron: (a) los homohopanos y 25-norhopanos están

relacionados tanto como precursor y producto, (b) la degradación se llevó a cabo por ataque selectivo de los homohopanos de baja masa molecular, y (c) la conversión del homohopano de ser precursor a un producto (25–norhopanos) estuvo incompleta al tiempo de la producción del crudo. Por lo contrario, en el crudo B no biodegradado, no se detectaron presencia de 25–norhopanos en el rango de los hopanos C₃₀–C₃₄. Sus resultados soportaron el concepto que los 25–norhopanos son productos de la biodegradación de los hopanos. Dejando poca evidencia de otros posibles orígenes de estos compuesto. Por ejemplo la propuesta de que estos compuestos se encuentran en los crudos desde su origen, pero en bajas concentraciones y se observan luego de la biodegradación por la disminución de la concentración de otros componentes, como por ejemplo los hopanos (Goodwin et al., 1983; Howell et al., 1984; Connan, 1979). La desmetilación bacterial de los hopanos parece necesaria para explicar la ocurrencia de los 25–norhopanos en crudos altamente biodegradados. Por otra parte, se ha demostrado que el epímero 22R de la serie de los hopanos es más fácilmente convertido que su epímero opuesto 22S, debido a la conversión preferencial bacteriana.

En los casos donde se observan 25–norhopanos en crudos no biodegradados se ha explicado considerando mezclas de crudos de una primera carga severamente biodegradada a uno segunda carga no alterada (Howell et al., 1984). Por otra parte, en extractos de rocas fuente (Rullkotter et al., 1982), su presencia se atribuyó la inclusión de paleo-filtraciones de crudo con la roca fuente durante el proceso de migración.

La presencia de 25–norhopanos en crudos es comúnmente reconocida como un indicador de biodegradación severa. Como se ha comentado previamente, a pesar de esta aseveración, su formación está sujeta a controversia ya que también, se han encontrado 25–norhopanos en crudos con presencia de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos representando posiblemente mezcla de crudos severamente biodegradados con crudos frescos conteniendo estos *n*-alcanos (Volkman et al., 1983; Philp, 1983; Howell et al., 1984; Blanc y Connan, 1992; Peters y Moldowan, 1993; Mason et al., 1995; Campos et al., 1996; Rooney et al., 1998; López et al., 1998; George et al., 1998, 2002; Scotchman et al., 1998; Dzou et al., 1999; Nascimento et al., 1999; Grimalt et al., 2002; Pan et al., 2003).

Los hopanos, esteranos y diasteranos pueden ser degradados al mismo tiempo que ocurre la formación de 25–norhopanos (Bennett y Larter, 2008). Las tasas, las vías y los factores ambientales que moderan la ecología microbial relacionados con la biodegradación en los yacimientos están pobremente definidas, entonces no es sorprendente saber que las escalas de evaluación de biodegradación basadas en la remoción o generación de biomarcadores específicos exhiban inconsistencias como lo mencionado anteriormente de la formación de la serie de 25–norhopanos también comprenden una de la clase de

componentes clave en la escala de evaluación de biodegradación (Peter y Moldowan, 1993). La desmetilación de hopanos a 25-norhopanos es un proceso selectivo que ocurre solo en ciertos yacimientos, probablemente dependiendo del tipo de bacterias o de otros microbios.

En los crudos de Athabasca en Canadá los autores Requejo y Halpern (1989) presentaron datos cuantitativos para hopanos y sus correspondientes 25-norhopanos en cuanto a su relación o no con la profundidad para dos pozos. Ellos mostraron en la muestra del primer pozo (Athabasca-1), de que los 25-norhopanos crecen inversamente con la profundidad y se intensificaban hacia el contacto agua-crudo, aunque no en una relación directa en la generación de 25-norhopanos derivada de los hopanos regulares, y que para el segundo pozo (Athabasca-2) a pesar de que hubo degradación de hopanos no hubo formación de 25-norhopanos.

También se tiene como evidencia que en la cuenca de Liaohe en China, una columna de 160 metros fue evaluada en cuanto a los hopanos y su desmetilación en función de la profundidad, observándose un gradiente de biodegradación Bennett et al. (2006). Al tope de la muestra de la columna, los *n*-alcanos y los isoprenoides acíclicos habían sido removidos y presentes trazas de 25-norhopanos, indicando moderada biodegradación en la escala de Peters y Moldowan con un rango de 5, mientras hacia la base de la columna, los hopanos habían sido destruidos, indicando un rango de 8 en la misma escala. En la figura 18, se muestran el comportamiento del hopano C_{30} y su correspondiente C_{29} -25-norhopanos, así como también la relación C_{29} -hopano/ C_{30} -25-norhopanos. Hacia la base de la columna, el C_{29} -25-norhopanos gradualmente incrementa en abundancia, coincidiendo con la pérdida de su contraparte C_{30} . Esto también se observa para la relación entre ambos. Esta relación inversa con la profundidad ha sido reconocida en otros campos petrolíferos como los de Wabasca, Canadá (Brooks et al., 1988a); Tía Juana, Venezuela (Tocco y Alberdi, 2002) y en el Cymric, California (Moldowan y McCaffrey, 1995).

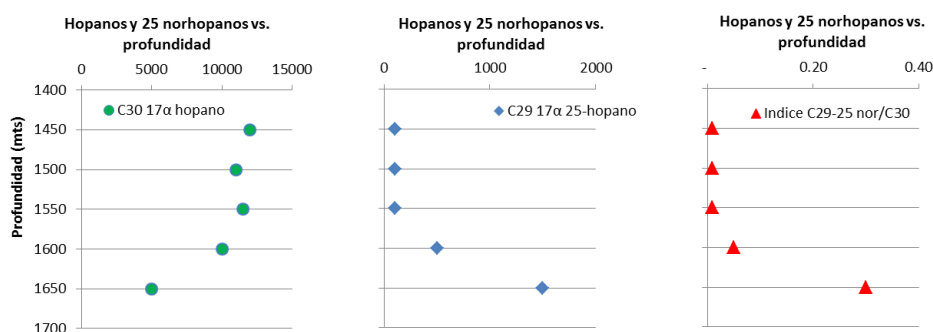


Figura 18. Comparación del C_{30} y su correspondiente C_{29} -25-norhopanos (Moldowan y McCaffrey, 1995).

Otro estudio en la cuenca de la bahía de Bohai al este de China realizado por Wang et al. (2013), se mostraron evidencias de la formación de 25–norhopanos y que a mayor profundidad no necesariamente se incrementan la formación de éstos 25–norhopanos pero no en el mismo orden de magnitud de los hopanos desmetilados.

3.2.8.1 Uso como biomarcador y otras relaciones de evaluación de biodegradación

Las correlaciones moleculares entre los 25–norhopanos y otros biomarcadores típicos, han cotejado bien con la geología descrita en las muestra de donde se han extraído los crudos, en particular con el origen y condiciones de depositación de la materia orgánica, permitiendo decir que los hopanos desmetilados al parecer pueden ser usados como diagnósticos de ambientes específicos, por ejemplo, en aquellas muestras de crudos extraídos de rocas fuente de ambientes marinos y lacustres, específicamente en aquellos que son disoxicos y no muy hipersalinos (Blanc y Connan, 1992).

El tamaño y la forma de la estructura de los hopanos juegan un rol importante en la formación de los 25–norhopanos. Así, cuando se trata de los hopanos extendidos (C_{31} – C_{35}), se favorece el epímero 22S de los hopanos C_{31} y C_{32} respectivamente, mientras que lo opuesto ocurre en los hopanos C_{34} y C_{35} , porque la forma molecular, la dimensión y volumen varían con la estereoquímica en la posición C_{22} (Peters et al., 1996). Los valores del índice $22S/(22S+22R)$ para los hopanos C_{34} y C_{35} son mucho más altos que para sus contrapartes 25–norhopanos, sugiriendo que la tasa de biodegradación de los efímeros 22S es más lenta que la de los epímeros 22R para los hopanos extendidos tanto progresa el grado de biodegradación.

El índice de 25–norhopanos mejora la evaluación del grado de biodegradación entre crudos biodegradados, donde ha ocurrido desmetilación de hopanos, es decir, presencia de 25–norhopanos. Este índice covaria con el del hopano C_{35} [$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$], el cual se ha usado también para evaluar el grado de biodegradación, por ejemplo, usado como evaluación en los crudos de las cuencas del oeste Siberiano y de San Joaquín en el trabajo de Peters et al. (1996). El hopano C_{35} puede ser degradado menos rápido que sus homólogos de bajo peso molecular. Sin embargo, estos índices deben ser usados como segunda evaluación del grado de biodegradación entre crudos altamente biodegradados, es decir, siempre apoyarse en las escalas de evaluación ya conocidas como la de Peters y Moldowan por ejemplo, ya que otras clases de compuestos pueden marcar la diferencia en cuanto al grado de biodegradación que solo con los índices de hopanos C_{35} y el de 25–norhopanos no reflejan.

Otro biomarcador visto tanto en crudos no biodegradados como en extractos de roca fuente es el 25,28,30-trisnorhopano, el cual puede ser formado por desmetilación del precursor 28,30-bisnorhopano (Moldowan et al., 1984).

En resumen, estas investigaciones de la formación de 25-norhopanos revelan que compleja es la aparente inter-relación entre los hopanos y su contraparte los 25-norhopanos. En este Trabajo Especial de Grado, se evaluarán los biomarcadores que indican tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez térmica, así como también la presencia o no de 25-norhopanos en los extractos de crudos del núcleo ES-452 del campo Socororo, haciendo énfasis su presencia por la posible existencia de mezclas de crudos o selectividad en la degradación de hopanos.

4 METODOLOGÍA

Este capítulo comprende la recopilación de los datos pertenecientes al Área de Socororo y el desarrollo de las metodologías experimentales utilizadas en el proyecto tal como fue definido inicialmente.

4.1 Levantamiento de información del campo Socororo

La información fue recolectada de diferentes fuentes consultadas de yacimiento y geología que provienen de:

4.1.1 Plan de Desarrollo del Área Socororo 2002

- Información de yacimientos: distribución de contactos de fluidos por yacimientos y por área; fluidos (viscosidad, gravedad API y relación gas–crudo), datos de presión y temperatura, producción por pozo y por yacimientos de los campos Socororo Oeste y Este.
- Información de geología: mapas isopácos–estructurales y topes de formación de algunos yacimientos.

4.1.2 De PetroUCV

- Las 25 muestras del núcleo ES–452 pertenecientes al Área de Socororo Oeste en físico con referencia de profundidad cada una.
- Descripción litológica preliminar de las 25 muestras en cuanto a color, tamaño del grano y presencia de carbonatos (prueba con HCl al 10%).

4.1.3 Diferentes Trabajos Especiales de Grado (TEG)

- Información geológica y de yacimiento.
- Modelos sedimentológicos para el Área de Socororo Oeste.

4.2 Técnicas y metodología experimental

En esta sección se describen los métodos experimentales y equipos utilizados para determinar la calidad de los extractos de los testigos de núcleos de roca yacimiento en las formaciones Merecure y Oficina del Área de Socororo Oeste de acuerdo a los objetivos planteados inicialmente. Para ello, se dividió la metodología en 3 secciones en función de los datos y objetivos.

4.2.1 Descripción de los testigos de núcleo

El campo Socororo Oeste cuenta con muestras de núcleo tomadas del pozo ES-452, el cual pertenece al campo Socororo Oeste (figura 19). En esta parte se describieron los datos suministrados en cuanto a la litología, y se relacionaron con los modelos sedimentológicos disponibles que existen para el campo Socororo Oeste, para así poder identificar zonas de mejor calidad de roca. Se recibió el listado de 25 muestras todas correspondientes al pozo ES-452 ordenadas por profundidad desde la base al tope, encontrándose disponibles solo 17 de ellas (tabla 4).

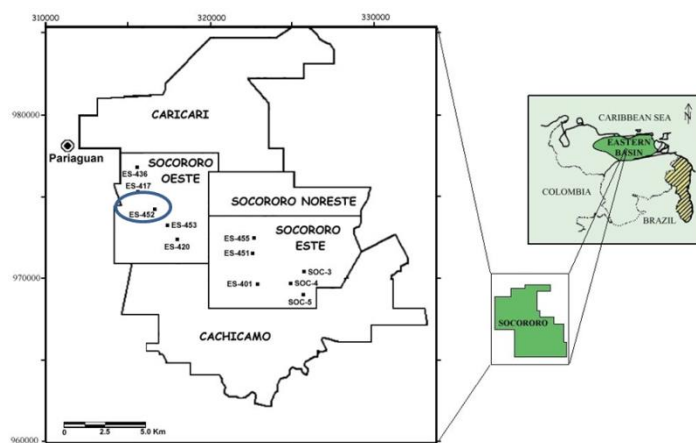


Figura 19. Ubicación de los pozos ES-452 y ES-417 en el campo Socororo.

Se realizó la descripción litológica de cada una de las muestras a través de la observación física por color, tamaño de grano y presencia de carbonatos a través de la prueba con HCl al 10%, se ubicaron en profundidad en el registro eléctrico del pozo ES-417 (pozo vecino del pozo del núcleo ES-452), como referencia para relacionarlas con otros datos, ya que se cuenta con el registro eléctrico para la información litológica y de fluidos. Ambos pozos pertenecen al campo Socororo Oeste como se observa en el mapa de la arena TL (figura 20). En el Apéndice I, se mostrara la descripción de las muestras y su ubicación vertical en el pozo ES-417, así como el soporte de los modelos sedimentológicos establecidos para el campo Socororo Oeste.

Tabla 4. Muestras del pozo ES-452.

Pozo ES-452	Profundidad	Observación
1	4504	P
2	4480	A
3	4462	P
4	4427	P
5	4418	P
6	4351	A
7	4228	A
8	3950	P
9	3724	P
10	3514	P
11	3508	A
12	3247	P
13	3226	P
14	3213	A
15	3159	P
16	3122	P
17	3104	P
18	3046	A
19	3008	P
20	2980	A
21	2914	P
22	2882	P
23	3046	P
24	3213	A
25	2914	P

P: presente. A: ausente

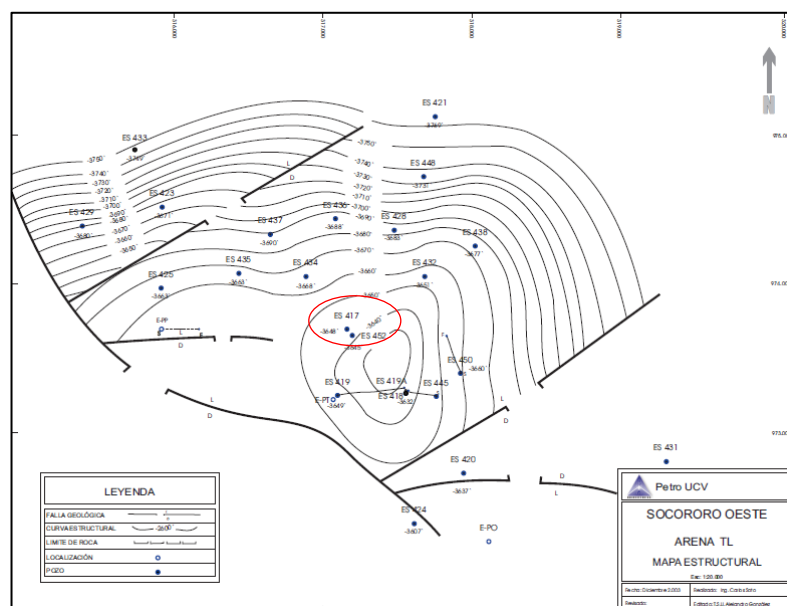


Figura 20. Ubicación de los pozos ES-452 y ES-417 en el mapa arena TL. Tomado de PetroUCV 2001.

4.2.2 Composición mineralógica de la roca

La composición mineralógica fue determinada en ocho muestras, a través del análisis por difracción de rayos-X (**DRX**). Para ello se utilizó un equipo modelo Bruker AXS Simens (D-8 Advanced), utilizando como fuente la λ de señal $k\alpha$ de Cu.

4.2.2 Análisis químico

4.2.2.1 Determinación del carbono orgánico total (COT)

Las concentraciones del carbono total se determinaron con un equipo LECO (modelo C-144, figura 21). Para ello, se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de roca pulverizados en celdas de cuarzo-mullita, se introdujeron al horno del equipo a una temperatura de 1200 °C sometiéndola a combustión en una atmosfera de oxígeno, generándose dióxido de carbono que es detectado por una celda infrarrojo. Las lecturas del equipo están en relación directa al peso de cada muestra y así se determinaron las concentraciones de carbono total en % m/m.



Figura 21. Equipo LECO, modelo C-144 para la obtención de carbono total.

Las concentraciones de COT fueron determinadas a través de la ecuación 1.

$$\% \text{ COT} = (\text{COlectura en equipo} \div \text{gramos muestra pulverizada}) \times 100 \quad \text{Ecu. 1}$$

Donde:

CO lectura = carbono orgánico lectura en equipo

El carbono total presente es la suma de las concentraciones de carbono inorgánico y de carbono orgánico, tal como se expresa en ecuación 2.

$$CT = CI + COT \quad \text{Ecu. 2,}$$

Donde:

CT = carbono total.

CI = carbono inorgánico o carbono carbonatico.

COT = carbono orgánico total

Como se observó baja efervescencia por desprendimiento de CO_2 al agregar HCl (10 %), no fue posible determinar el contenido de carbono inorgánico utilizando el calcímetro de Bernard (Hesse, 1971). Este método solo detecta concentraciones de $\text{CaCO}_3 \leq 4 \%$ (Rodrigues, 2008).

4.2.2.2 Extracción de la materia orgánica (MOE)

La materia orgánica extraíble (MOE), correspondiente a las impregnaciones de crudo en la roca, se extrajo de las muestras pulverizadas. Entre 30 a 100 gramos fueron colocados en un equipo Soxhlet, empleando como solvente diclorometano (CH_2Cl_2) durante ocho horas. La MOE fue rotaevaporado para eliminar el solvente y trasvasado a envases identificados para cada muestra (figura 22). La cantidad de MOE fue determinada por gravimetría.



Figura 22. Muestras pulverizadas del pozo ES-452 y las muestras de MOE obtenidas a 4 profundidades.

Por medio del método gravimétrico la diferencia en peso de los balones con muestra menos los balones previamente pesados, se obtuvieron los pesos de la materia orgánica soluble de cada muestra.

Las concentraciones (% m/m) de MOE se determinaron a través de ecuación 3.

$$\% \text{ MOE} = (\text{gramos MOE} \div \text{gramos muestra pulverizada}) \times 100 \quad \text{Ecu. 3}$$

4.2.2.3 Determinación de la composición SARA

La materia orgánica extraíble fue separada en las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Para ello 0,5 g de cada muestra de MOE fue sometida a cromatografía de absorción en columnas de 20 cm de largo y 1,5 cm de diámetro, empacadas con 20 g de alúmina (figura 23). En la figura 24 se presenta la cromatografía en columna para las muestras del pozo ES-452 a las siguientes profundidades 3326 pies (arena J-3), 4427 pies (arena U1U) y 4462 pies (arena U2U).



Figura 23. Materia orgánica soluble de 3 muestras seleccionadas del núcleo ES-452 (profundidades a 3226, 4427 y 4462 pies).



Figura 24. Cromatografía de adsorción en columna para 3 muestras seleccionadas del núcleo ES-452 (profundidades a 3226, 4427 y 4462 pies).

La fracción de hidrocarburos saturados fue eluida con 30 mL de *n*-hexano (figuras 25 y 26 respectivamente). Las fracciones se recolectaron en balones previamente pesados. Para remover el excedente de *n*-hexano, se colocaron los balones en un rotavaporas a 75° Celsius y a 66 rpm hasta evaporar el solvente (figura 27). Posteriormente las fracciones se cuantificaron por gravimetría.



Figura 25. Separación de las fracciones SARA a través de cromatografía de adsorción en columna (profundidades 3226, 4427 y 4462 pies).



Figura 26. Fracciones de hidrocarburos saturados eluidas con *n*-hexano para las muestras a profundidades de 3226, 4427 y 4462 pies.



Figura 27. Muestra a profundidad 3226 pies en el rotaevaporador.

Los hidrocarburos aromáticos fueron eluidos con 20 mL de tolueno (figura 28). El excedente fue retirado colocando los balones en el rotavaporas a 80° Celsius y 85 rpm hasta condensar el tolueno. Las resinas se obtuvieron con una mezcla (15 mL) de tolueno: metanol (70:30 v/v) y luego de rotaevaporar el solvente fueron cuantificadas. La masa de los asfaltenos retenidos en el tope de la columna será determinada por diferencia.

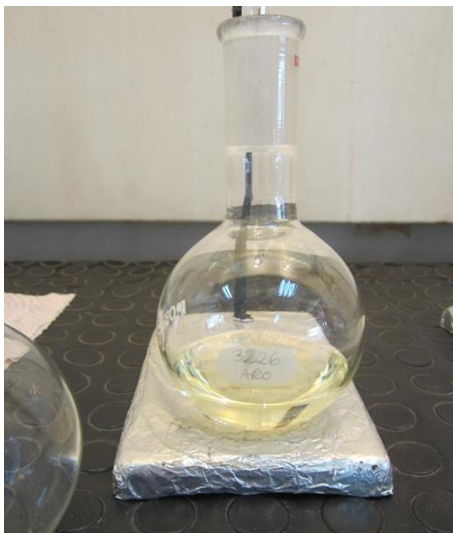


Figura 28. Muestra a profundidad 3226 pies con los aromáticos obtenidos.

Las concentraciones de hidrocarburos saturados, aromáticos resinas y asfaltenos fueron calculadas en % m/m a través de las ecuaciones 4 a 7.

$$\% \text{ Hc sat} = (\text{gramos HC saturados} \div \text{gramos MOS}) \times 100 \quad \text{Ecu. 4,}$$

$$\% \text{ Hc arom} = (\text{gramos HC aromaticos} \div \text{gramos MOS}) \times 100 \quad \text{Ecu. 5,}$$

$$\% \text{ resinas} = (\text{gramos resinas} \div \text{gramos MOS}) \times 100 \quad \text{Ecu. 6,}$$

$$\% \text{ asfaltenos} = 100 - (\% \text{ Hcsat} + \text{Hcarom} + \text{resinas}) \quad \text{Ecu. 7}$$

Donde:

MOS = materia orgánica soluble

HC sat = hidrocarburos saturados

HC arom = hidrocarburos aromáticos

Para la reproducibilidad de las muestras, se seleccionaron 3 muestras ubicadas a las profundidades de 3226 pies (arena J-3), de 4427 pies (arena U-1U) y de 4462 pies (arena U-1M) respectivamente, utilizando el promedio como valores finales.

4.2.2.4 Pirólisis Rock–Eval, método yacimiento

Para estimar la gravedad API y clasificar las fracciones de hidrocarburos presentes en la roca yacimiento, se utilizó un equipo Rock–Eval 6, operado en método yacimiento (Lafargue et al., 1998). Para ello se utilizó una programación de temperatura de acuerdo a lo propuesto por

Trabelsi et al. (1994) y Dow et al. (2001). Se seleccionaron 8 muestras para este análisis a lo largo de la profundidad del núcleo.

4.2.2.5 Análisis de los biomarcadores

Los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano se analizaron a través de cromatografía de gases (6890N Agilent Technologie) utilizando una columna capilar DB-1 MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) y un detector de ionización a la llama (FID). El análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos se realizó en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network DC System, acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network con un detector de masas selectivo (MSD: *Mass Selective Detector*). Para el análisis de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados se utilizó una columna capilar DB-1 MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) y se determinó la distribución de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano ($m/z = 113$) terpanos ($m/z = 191$), 25-norhopanos ($m/z = 177$), esteranos y diasteranos ($m/z = 217$, 218, 259), lupanos, oleanano ($m/z = 412$), metilhopanos ($m/z = 205$), metilesteranos ($m/z = 231$). Para la fracción de hidrocarburos aromáticos se utilizó una columna DB-5 (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) para el análisis de fenantreno ($m/z = 178$), 1-metilfenantrenos ($m/z = 192$), dibenzotiofeno ($m/z = 184$) y 1-metildibenzotiofenos ($m/z = 198$).

4.2.3 Descripción de yacimiento

En esta parte se analizaron todos los datos recolectados de yacimiento referenciados en los diferentes Trabajos de Grado (TEG) consultados y del plan de desarrollo de Socororo mencionado anteriormente. Se dividieron en tres secciones: Distribución de contactos de fluidos, análisis de fluidos (viscosidad y gravedad API).

4.2.3.1 Distribución de contactos de fluidos

Los datos de contactos originales de fluidos (gas-crudo y agua) fueron ordenados por profundidad (tabla 5) y luego se correlacionaron estratigráficamente en función de los intervalos productores con las muestras del núcleo ES-452 y ubicarlas en cuales yacimientos se encuentran dentro de las Formaciones Oficina y Merecure.

4.2.3.2 Análisis de fluidos (viscosidad de crudo y gravedad API)

Los datos de viscosidad de crudo y gravedad API, referidos por pozo–yacimiento, solamente se tienen para una parte de la columna (arenas S a U) y que según el informe del Plan de Desarrollo del campo Socororo, la mayoría de estas propiedades fueron estimadas por correlaciones y por pruebas de pozos. Para validar estas propiedades físicas de yacimientos, se relacionarán con los resultados obtenidos de la composición SARA y los biomarcadores, y la historia de llenado de los yacimientos.

Tabla 5. Distribución de contactos de fluidos (gas-crudo y agua) en el campo Socororo Oeste.

Campo Socororo Oeste Contactos de Fluidos			
Pozo	Yac	Gas - Agua	Crudo - Agua
436	A-13	2022 (-1259)	en estos intervalos no se verifico la presencia de gas, solo se verifico crudo y agua
436	B 1,2,3	2060 (-1297)	
428	B 1,2,3,4	2072 (-1304)	
434	D3 U	2270 (-1487)	
438	F-2	2602 (-1847)	
450	F-3	2750 (-1850)	
452	H 4,5,6	2888 (-2132)	
417	H 4,5,6	2881 (-2129)	
436	H 4,5,6	2894 (-2131)	
434	H 4,5,6	2916 (-2133)	
423	I-3	3045 (-2275)	
437	I-3	3075 (-2275)	
453	I-3	3210 (-2345)	
425	I-3	3114 (-2284)	
417	J-1	3152 (-2400)	
432	J-1	3148 (-2400)	
448	J-1	3125 (-2400)	
419	J-1	3178 (-2402)	
434	L1 U,M	3320 (-2537)	
457	M-1	3580 (-2792)	
436	RO	3970 (-3207)	
437	RO M	4008 (-3208)	
435	RO M	4020 (-3213)	
434	RO M	3990 (-3207)	
453	S-2	4436 (-3571)	
438	U 2U	en estos intervalos no se verifico la presencia de gas, solo se verifico crudo y agua	4543 (-3788)
423	U1 L		4510 (-3740)
437	U1 M		4560 (-3760)
429	U1 M,L		4560 (-3751)
425	U1 M,L		4577 (-3748)
425	U2		4653 (-3823)
418	U2		4580 (-3809)
423	U2 M		4576 (-3806)
429	U2 M		4622 (-3813)
417	U2 M,L		4572 (-3820)
432	U2 M,L		4565 (-3817)
438	U2 M,L		4575 (-3820)
435	U2 M,L		4632 (-3825)
434	U2 M,L		4608 (-3825)
428	U2 M,L		4597 (-3829)
453	U2 M,L		4787 (-3922)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2 Descripción de testigos de núcleo

La descripción de las muestras se realizó de base a tope para los 25 intervalos de testigos de núcleo, identificando primeramente en profundidad con el yacimiento al cual pertenece y luego por color y tamaño de grano, mostrándose en la tabla 6, 2 de éstas ubicadas a 4505 y 4462 pies respectivamente. Para la descripción de todas las muestras ver Apéndice I.

Tabla 6. Descripción de las muestras a las profundidades de 4505 y 4462 pies del núcleo ES-452.

Prof. (pies)	COLOR	GRANO	Yacimiento	Muestra física
4504	Marrón oscuro	Muy fino – fino	U-2U	
4462	Marrón oscuro	Fino	U-1M	

Adicional a la descripción de las muestras, se utilizó el modelo sedimentológico realizado por Morales (2002) para el campo Socororo Oeste, en las Formaciones Merecure y Oficina, estableciendo que éste pertenece a un sistema sedimentológico predominantemente Fluvio-Deltaico. En el trabajo de Morales (2002), se establecieron 6 unidades genéticas que van desde las arenas U (U-4, U-3; U-2) de la Formación Merecure y desde la arena U-1 hasta las arenas H (H-4-5-6) de la Formación Oficina en el campo Socororo Oeste, y se utilizaron para ubicar las muestras del pozo ES-452, asociándoles las características litológicas y sub-ambientes interpretados (tabla7).

Tabla 7. Unidades genéticas del estudio de Morales (2002).

Unidad	Formación	Arenas	
Unidad I			
Sub-unidad IA	Merecure	Base U2L	
		U-2M	
		U-2L	
		U-1U	
	Oficina	U-1M	
		U-1l	
		T-L	
		Tope T-M	
Sub-unidad IB	Oficina	Base T-L	
		S-5	
		S-4	
		Tope S-3	
Unidad II			
Sub-unidad IIA	Oficina	Base S-2	
		S-1	
		R-4L	
		R-4U	
		Tope R-3	
Sub-unidad IIB		Base R-2L	
		R-2U	
		R-1	
		Tope R-0	
Unidad III		Oficina	Base P-2
			P-1
			O-2
			O-1
	M-2		
	Tope M-1		
Unidad IV			
Sub-unidad IVA	Oficina	Base M-1	
		Tope L-4	
Sub-unidad IVB	Oficina	Base L-3	
		L-2	
		L-0	
		K	
		TopeJ-2	
Unidad V	Oficina	Base J-1	
		I-6	
		I-2L	
Unidad VI			
Sub-unidad VIA	Oficina	Base H-4	
		Tope H-4	
Sub-unidad VIB	Oficina	Base H-3	
		H-2	
		H-1	
		G	

Las litofacies asociadas a la Formación Merecure (U3 hasta U2-U superior) se caracterizan por ser secuencias agradacionales y la Formación Oficina (U1-G) se caracteriza por secuencias progradacionales y retrogradacionales (Morales, 2002). En la figura 29, se muestra la ubicación de estas correlaciones en el mapa a nivel de la arena TL, y en las figuras 30 y 31, correlaciones estratigráficas en dos direcciones, la primera entre el ES-434 y ES-417 pozo gemelo del pozo con núcleo ES-452, y la segunda entre el pozo ES-434 y los pozos ES-437/436. Estas litofacies en la Formación Merecure corresponden a un ambiente fluvial de canales amalgamados y entrelazados, mientras que en la Formación Oficina se interpretó un ambiente más de tipo llanura deltaica con litofacies de canales distributarios y abanicos de rotura para las arenas y para los sedimentos finos a litofacies de llanuras de inundación (Morales, 2002).

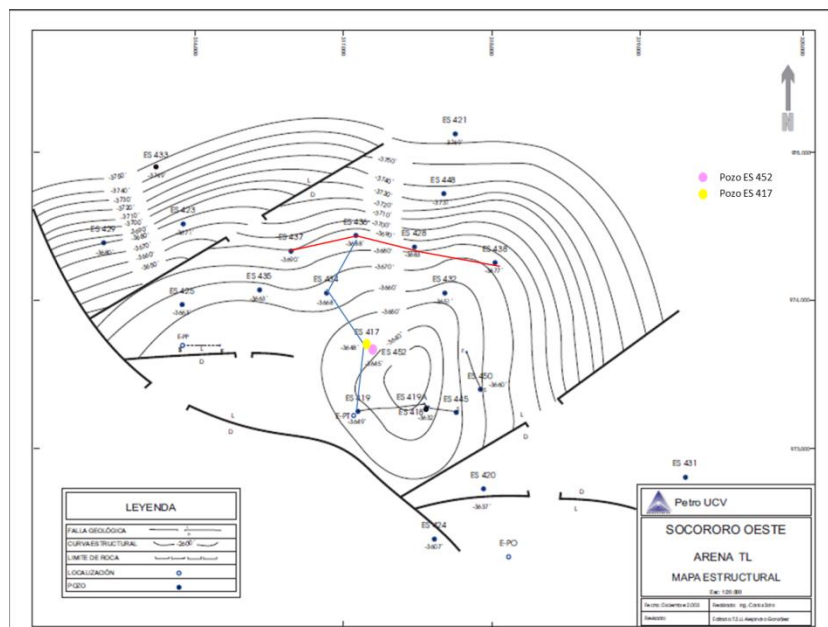


Figura 29. Mapa nivel TL, campo Socororo, ubicación de pozos ES-417/ ES-434 (pozo tipo)/ES-436/ES-437 (Plan de desarrollo campo Socororo, 2002).

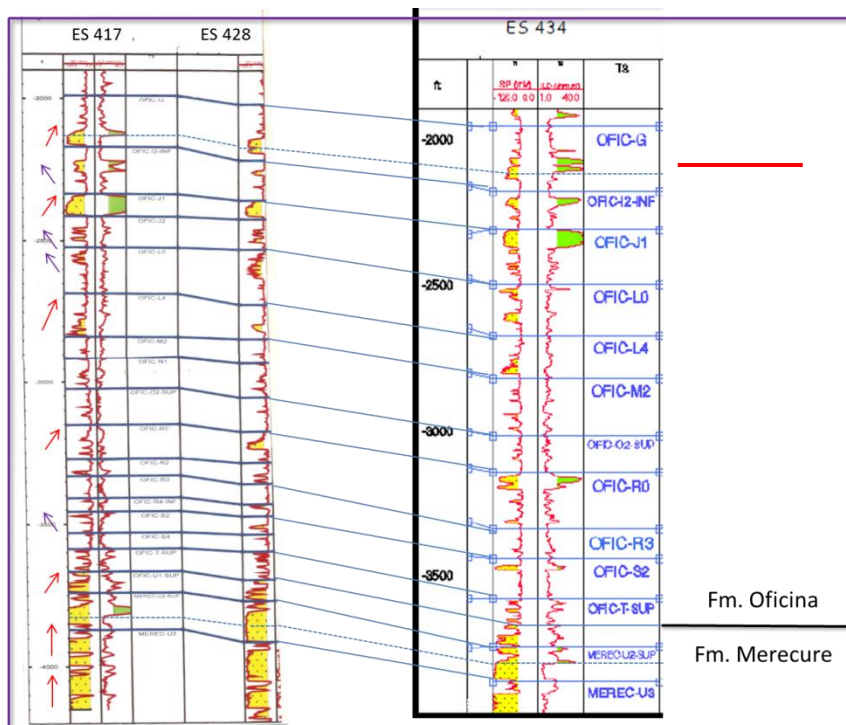


Figura 30. Pozos ES-417 y ES-434 (pozo tipo). Secuencias agradacionales (Merecure) y progradacionales y retrogradacionales (Oficina).

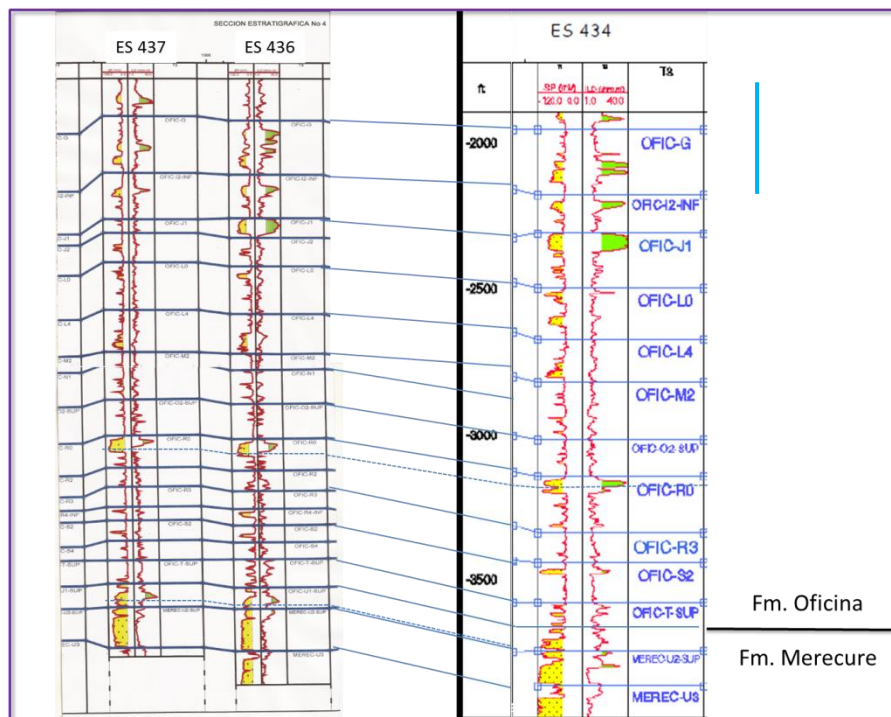


Figura 31. Pozos ES-436/ES-437 y ES-434 (pozo tipo).

En la figura 32, se muestra en la columna estratigráfica del pozo ES-417, el resumen de la integración de la descripción de las muestras, su ubicación con la descripción de las sub-unidades del modelo sedimentológico del campo Socororo Oeste realizado por Morales (2002).

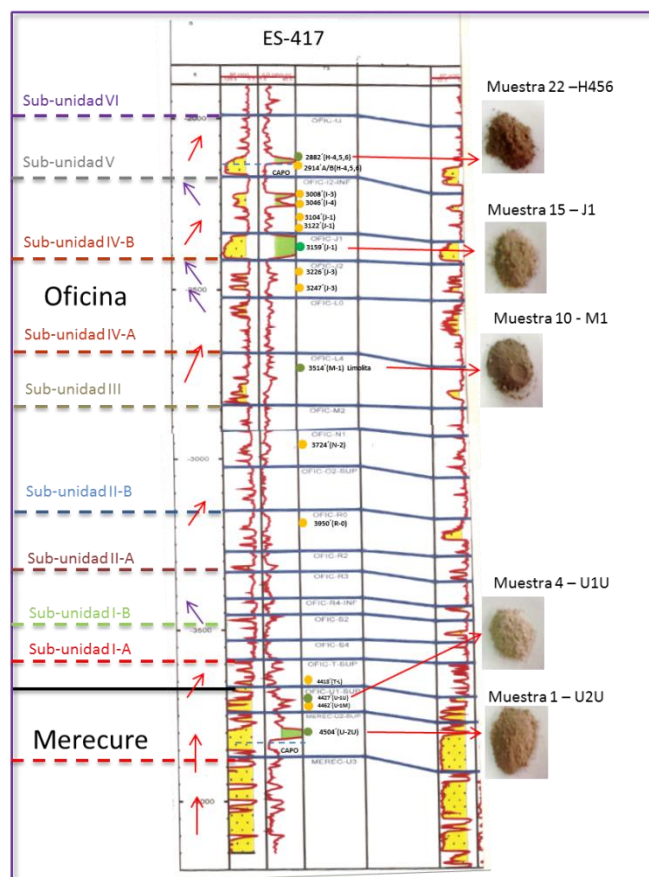


Figura 32. Registro del pozo ES-417 con la descripción de las muestras y sub-unidades realizadas por Morales (2002).

Tomando esta interpretación sedimentológica para el campo Socororo, se tiene que para las litofacies de arenas correspondientes a las muestras 22 (H-4, 5, 6) y 15 (J-1), son de granos medios y de facies de ambiente deltaico tipo canales distributarios. La muestra 10 (M-1) representa una litofacies ubicada en la llanura deltaica, específicamente a depósitos de llanura de inundación con la presencia de granos muy finos. En las muestras 4 (U-1U) y 1 (U-2U), representan mayormente a un sistema fluvial donde sus arenas corresponden a litofacies de canales amalgamados o entrelazados y las lutitas a depósitos de llanuras de inundación, de granos finos a muy finos.

5.1.1 Composición mineralógica de la roca

Los resultados de la composición mineralógica por difracción de rayos-X (DRX) de las muestras ubicadas a las profundidades de 2914, 3226, 3514 y 3724 pies, correspondientes a las arenas H-4,5,6, J-3, M-1 y N-2 de los intervalos superiores de la columna del núcleo ES-452, se presentan en las figuras 33 y 34. De acuerdo a estos análisis, las fases minerales identificadas son cuarzo, arcillas como la caolinita, así como también los carbonatos calcita y siderita. Las otras fases como illita, microclino, dolomita, albita y sanidina, se encontraron solo en algunas de las muestras analizadas. La presencia de calcita que se observó en algunas muestras a distintas profundidades (2914, 3226, 3514 y 4462 pies), evidencia carbonato de calcio en intervalos ubicados hacia el tope y base de la columna.

Las otras 4 muestras ubicadas a las profundidades de 3950, 4418, 4427 y 4462 pies, corresponden a las arenas R-0, T-L, U-1U y U-1M de los intervalos medios a inferiores de la columna del núcleo ES-452, se presentan en las figuras 35 y 36. Las fases minerales identificadas son cuarzo, arcillas como la caolinita e illita, así como también la siderita, se encontraron presentes en todas las muestras. Las otras fases minerales como albita, ankerita, microclino, goethita, dolomita y calcita, se observaron en algunos intervalos.

La presencia de cuarzo permite inferir que las arenas tiene una fuente siliciclástica y son maduras (desde el punto de vista del origen, del transporte y de la meteorización), el cual corresponde a la mineralogía de la Formación Oficina, típicas de formaciones de la Cuenca Oriental de Venezuela. En este núcleo ES-452 perteneciente al Área de Socororo Oeste, al nivel de estos intervalos productores (arenas H a la U), la Formación Oficina, se ha interpretado un ambiente transicional deltaico con facies principalmente de llanura deltaica a zonas de inundación (Useche y Villanueva, 2005; Morales, 2002), siendo ambientes húmedos y cálidos. Cuando los ambientes son de este tipo, las aguas intersticiales son ácidas y puede precipitarse caolinita (Alonso, 2010), cuya presencia en la Formación Oficina ha sido reportada en el Léxico Estratigráfico de Venezuela (1997).

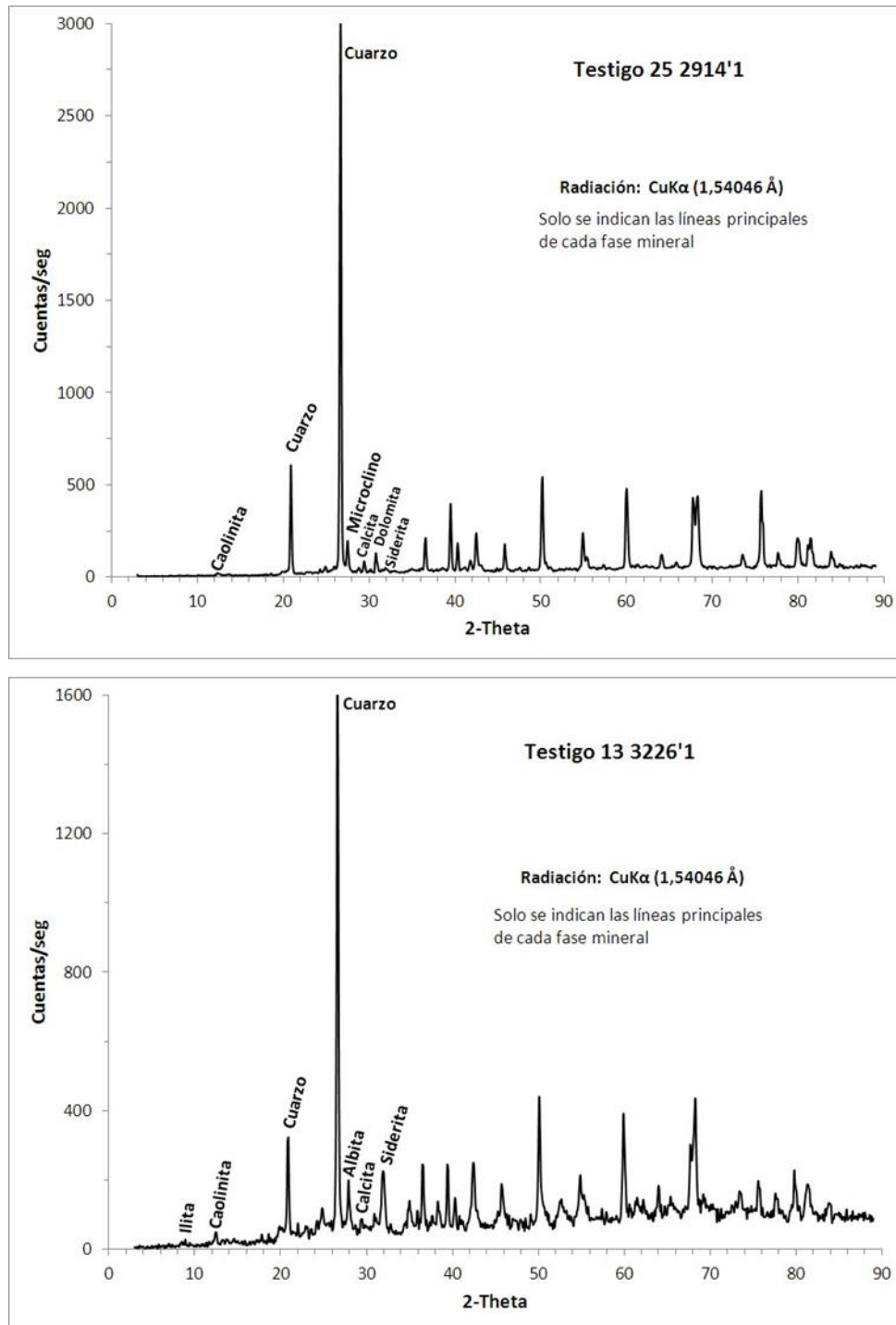


Figura 33. Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 2914 y 3226 pies.

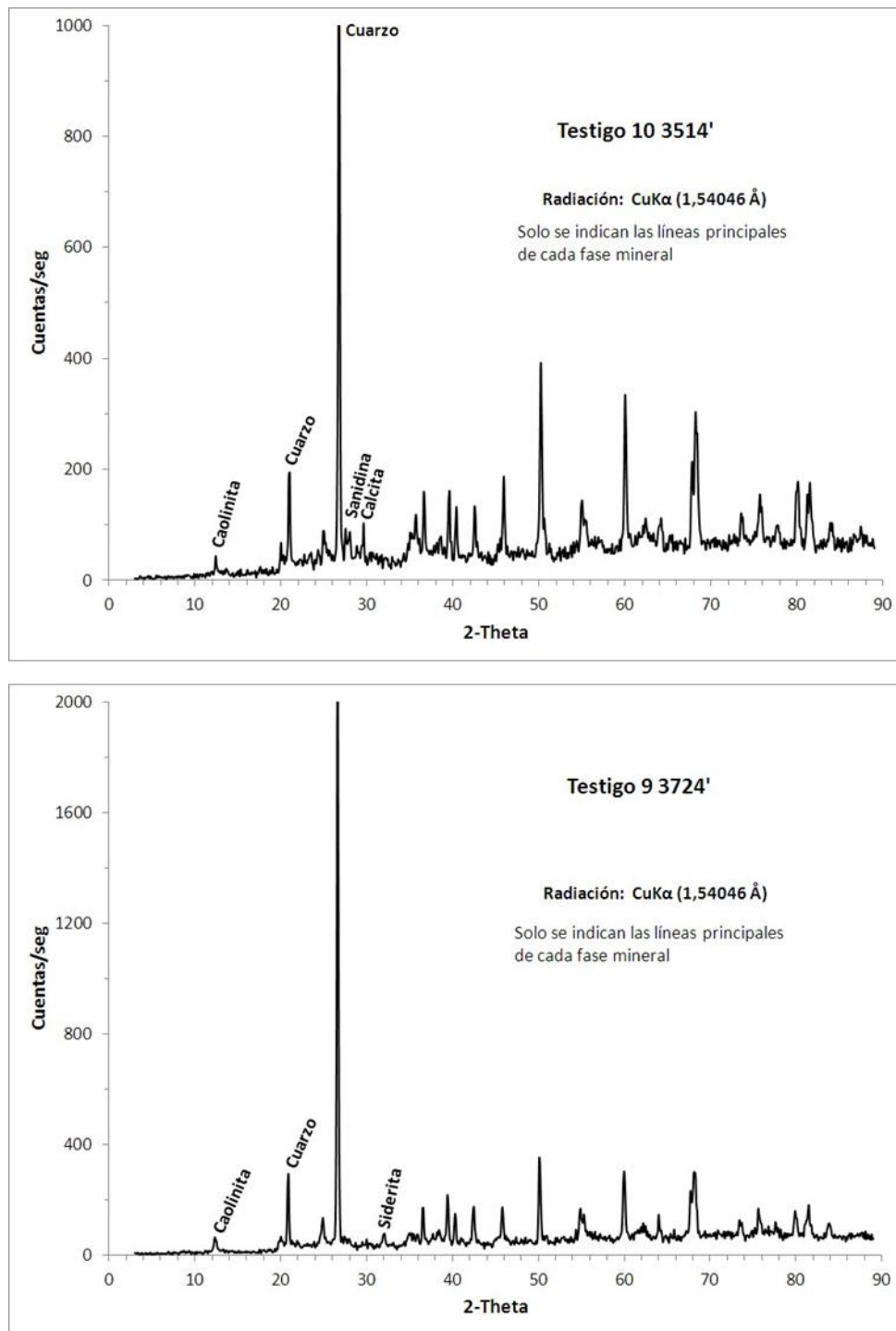


Figura 34. Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 3514 y 3724 pies.

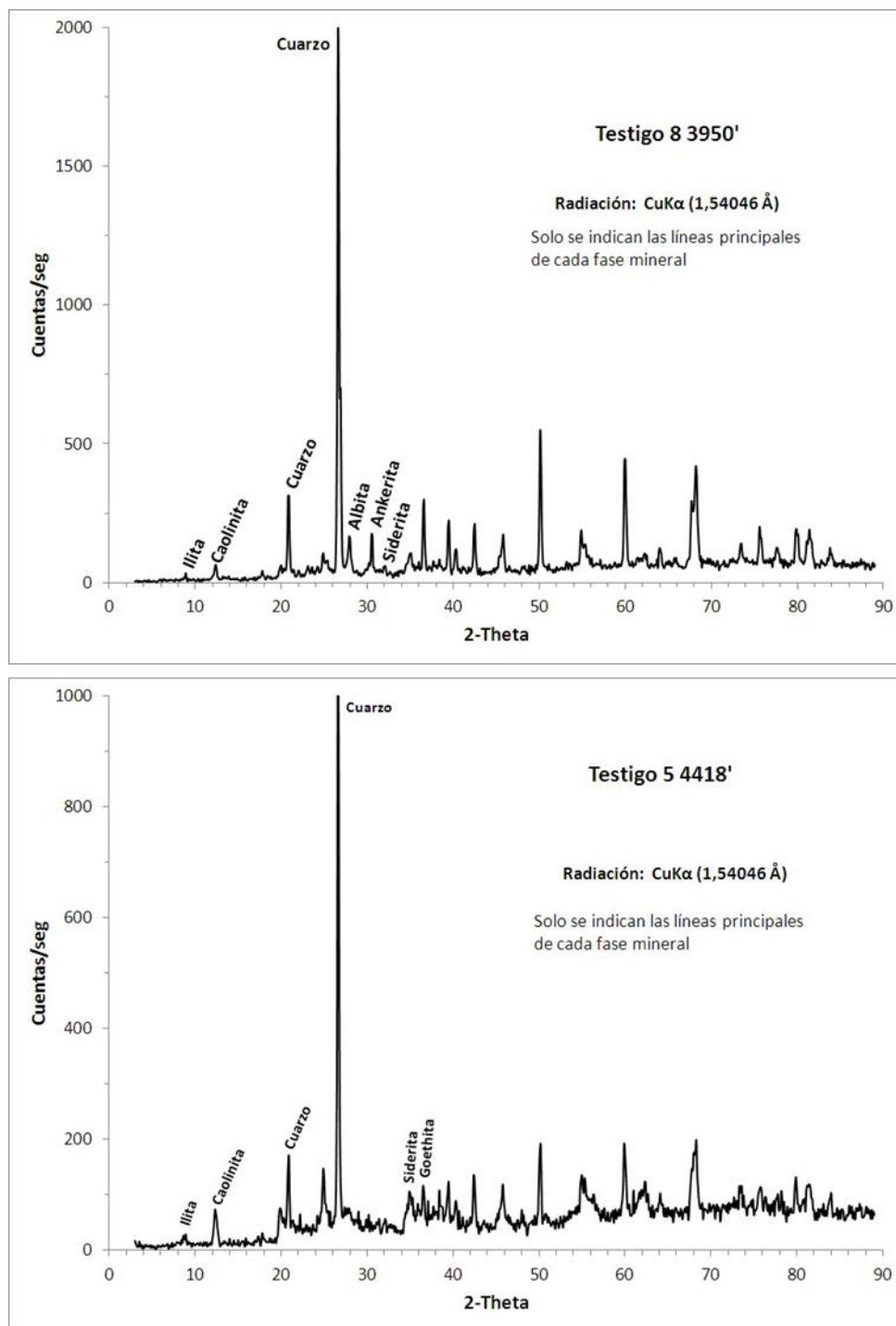


Figura 35. Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 3950 y 4418 pies.

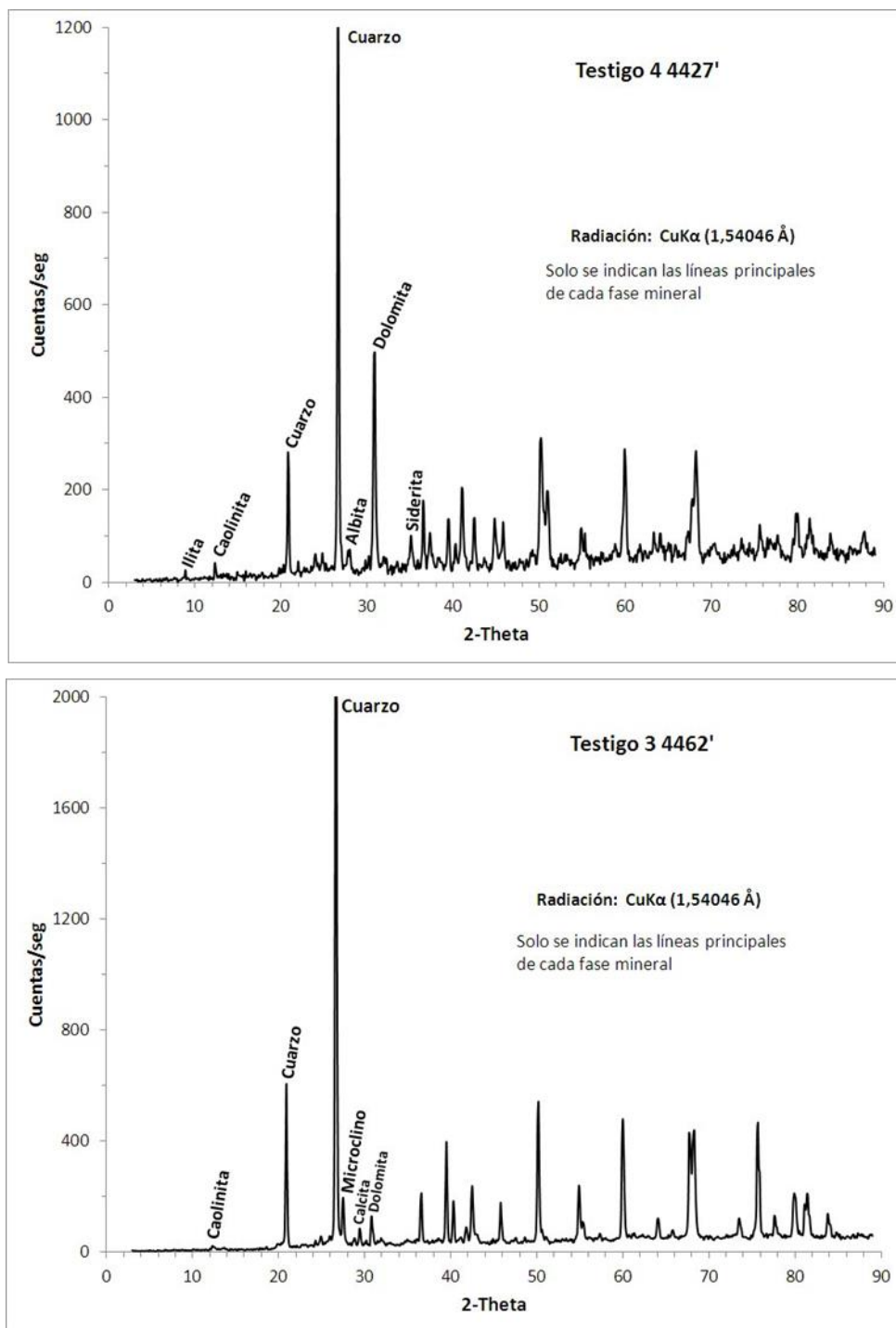


Figura 36. Difractogramas para las muestras del núcleo ES-452 ubicadas a las profundidades 4427 y 4462 pies.

5.2 Análisis químico

5.2.1 Carbono inorgánico (CI) y carbono orgánico total (COT)

Los valores determinados del carbono orgánico total de las muestras del pozo ES-452, se presentan de tope a base en la tabla 8. Solo las muestras en el intervalo de profundidad de 2882 a 3008 pies presentaron reacción positiva con el HCl, indicando la presencia de carbonato de calcio, para el resto de las muestras la reacción fue negativa. De los resultados de la sección anterior, se valida la presencia de carbonato de calcio en las muestras, como lo fue en la muestra ubicada a 2914 pies. Al relacionar los valores de COT con la profundidad (figura 37), se observó que desde el tope hasta la mitad de la columna estratigráfica entre las arenas H-4,5,6 (2882 pies) hasta la M-1 (3514 pies) hay un aumento progresivo en el COT y luego comienza a disminuir hasta la arena R-0. A partir de las arenas inferiores T-L (4418 pies) hasta la U-2U (4504 pies), el COT aumenta.

Tabla 8. Concentraciones de carbono orgánico total (COT), materia orgánica extraíble (MOE) y SARA (hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas + asfaltenos) de las muestras del núcleo ES-452.

Yacimiento	Profundidad (pies)	COT (%)	MOE (%)	MOE/COT (%)	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Res+Asfal (%)
H-4,5,6	2882	1,25	0,03	2,20	24,14	20,69	55,17
H-4,5,6	2914	1,03	0,04	3,52	48,15	33,33	18,52
H-4,5,6	2914	1,48	0,06	3,97	50,00	35,45	14,55
I-3	3008	1,98	0,06	3,06	35,56	42,22	22,22
I-4	3046	2,36	0,17	7,29	40,00	20,00	40,00
J-1	3104	2,03	0,02	1,02	25,00	37,50	37,50
J-1	3122	1,40	0,08	5,50	53,33	33,33	13,33
J-1	3159	1,92	0,26	13,26	44,44	33,33	22,22
J-3	3226	3,16	0,91	28,97	37,33	14,89	62,52
J-3	3247	2,02	0,12	5,92	46,75	16,23	37,01
M-1	3514	4,47	0,13	2,89	35,43	29,92	34,65
N-2	3724	3,06	0,04	1,26	52,63	31,58	15,79
R-0	3950	0,69	0,07	10,90	50,00	37,50	12,50
T-L	4418	1,75	0,06	3,77	44,44	53,33	2,22
U-1U	4427	5,31	0,61	11,51	32,23	9,04	67,68
U-1M	4462	2,20	1,84	83,93	24,59	8,87	75,32
U-2U	4504	2,29	0,05	2,03	41,27	28,57	30,16

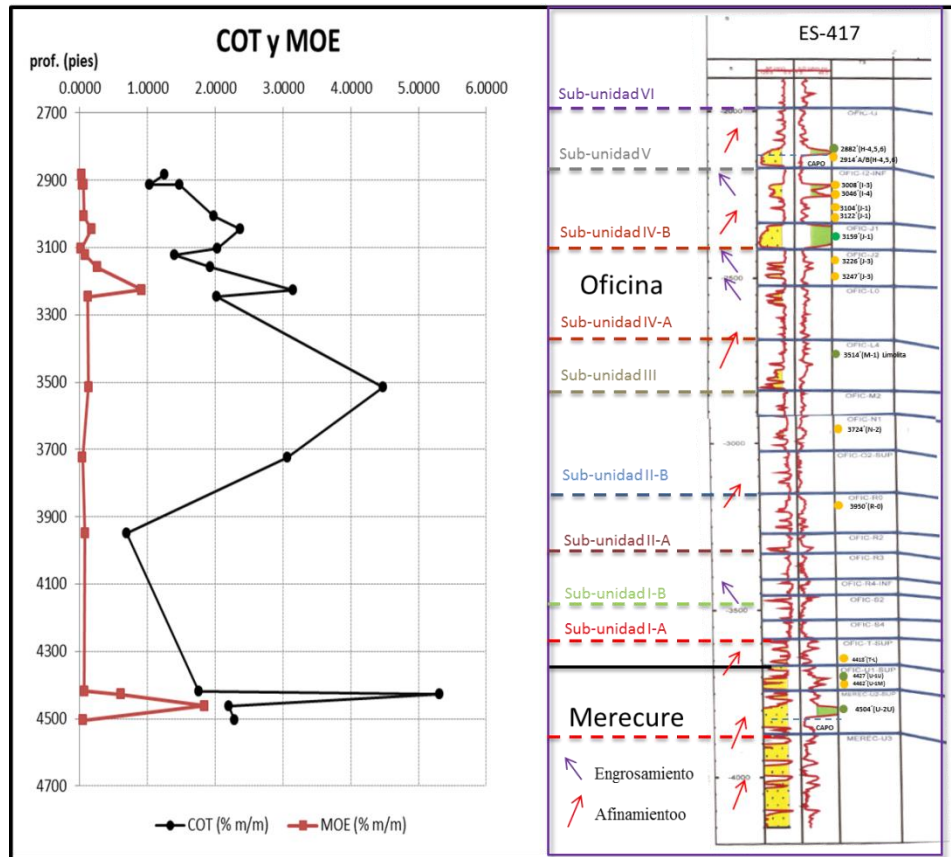


Figura 37. Concentraciones de carbono orgánico total (COT) y de materia orgánica extraíble (MOE) de las muestras de núcleo del pozo ES-452 versus profundidad y comparado con el ES-417.

Las concentraciones de COT y su relación con las características litológicas vistas en el registro eléctrico del pozo vecino ES-417, se muestran en la tabla 9. Existen intervalos donde hay presencia de hidrocarburos en facies de areniscas y van incrementando de tope a base, luego hay intervalos donde no hay presencia de hidrocarburos pero si facies de areniscas y de otros intervalos que existe ausencia de ambos, teniendo estos dos grupos variadas concentraciones de COT según lo observado en el pozo ES-417, quizás hacia el pozo ES-452 existe un mejor desarrollo de estos intervalos, acorde con los valores de la tabla I.2 en el Apéndice I. La finalidad de esta interpretación fue mostrar que existen intervalos con COT en toda la columna estén o no relacionadas con zonas de acumulación (productoras o no productoras) o ausencia de hidrocarburos y que representan todo el carbono contenido el hidrocarburo extraíble.

Tabla 9. Relación de COT con la presencia o ausencia de hidrocarburos y característica litológica.

Yacimiento	Profundidad (pies)	COT	Observaciones
H-4,5,6	2882	1,25	Presencia de Hc. + característica litológica de arenisca en el pozo ES-417
H-4,5,6	2914	1,03	
H-4,5,6	2914	1,48	
I-3	3008	1,98	
I-4	3046	2,36	
J-1	3159	1,92	
U-1U	4427	5,31	
U-1M	4462	2,20	
U-2U	4504	2,29	
J-3	3226	3,16	Ausencia de Hc. + característica litológica de arenisca (aparente) en el pozo ES-417
J-3	3247	2,02	
N-2	3724	3,06	
R-0	3950	0,69	
T-L	4418	1,75	
J-1	3104	2,03	Ausencia de Hc. y de característica litológica de arenisca en el pozo ES-417
J-1	3122	1,40	
M-1	3514	4,47	

5.2.2 Materia Orgánica Extraíble (MOE)

Las mayores concentraciones de materia orgánica extraíble (MOE), estarían asociadas a niveles con muestra de crudo. Los 5 niveles que tuvieron mayor contenido corresponden a la arena I-4 (3046 pies) con un valor de 0,17; la arena J-1 (3159 pies) con un valor de 0,26; la arena J-3 (3226 pies) con un valor de 0,91; la arena U-1U (4427 pies) con 0,61; y la arena U-1M (4462 pies) con 1,84 respectivamente. Al igual que el COT, la materia orgánica extraíble se graficó en función de la profundidad y se correlacionó con el registro eléctrico del pozo vecino ES-417, tal como se muestra también en la figura 37, en la cual se observa que existe una correspondencia entre los contenidos de MOE y COT, cuando este último es de mayor concentración en los intervalos de litología de areniscas, no así en los intervalos intermedios.

Cuando el contenido de MOE es menor que el de COT, los compuestos pesados posiblemente hayan quedado sorbidos a los minerales y en los espacios porosos más pequeños correspondientes al espacio llenado por las primeras cargas de hidrocarburos. Como se mencionó en el capítulo de heterogeneidades composicionales de los crudos, un concepto plantea la hipótesis de que las diferentes cargas de crudo en el yacimiento en forma de "piel de cebolla" (*Onion Skin Model*), en capas o zonas (Wilhelms et al., 1996; Schwark et al., 1997). Por lo tanto, el crudo que se recupera primero en el núcleo representa la última carga que es el móvil en la red de poros, mientras que el crudo recuperado de último representa parte del que anteriormente era inmóvil debido a la adsorción en las paredes de los poros (Arouri et al., 2009). Por el contrario, cuando el contenido de MOE es casi el de COT, es decir, el 100%, es muy probable que se haya obtenido todos los fluidos contenidos en las diferentes recargas que hayan existido. Es una medida de la recuperación de crudo, es decir, de todo el crudo que se produce y que está disponible entre los poros para ser extraído.

5.2.4 Composición SARA de los extractos de crudo

Los resultados de la composición SARA de los extractos de crudo se muestran en la tabla 8. Los valores de los compuestos saturados varían entre 24% y 53%, los aromáticos entre 9% y 53% mientras que las resinas y asfaltenos entre 2% y 63%.

Los compuestos saturados mostraron concentraciones bajas hacia el tope y base de la columna con respecto al resto de la columna, al igual que los aromáticos mostraron su concentración más baja hacia las últimas muestras que corresponden a las arenas U (U-1U, U-1M y U-2U), en cambio, las resinas y asfaltenos, a excepción de la primera muestra ubicada a 2882 pies, los valores de mayor concentración se encuentran hacia la parte final de la columna estratigráfica (figura 38). La muestra ubicada a 2882 pies pareciera que pertenece a una tendencia con las arenas superiores ya que su composición SARA es muy diferente de las arenas siguientes. Se pudieron distinguir diferentes distribuciones de las composiciones SARA de todas las muestras con la profundidad, pudiéndose observar 5 tendencias en las variaciones de estas composiciones.

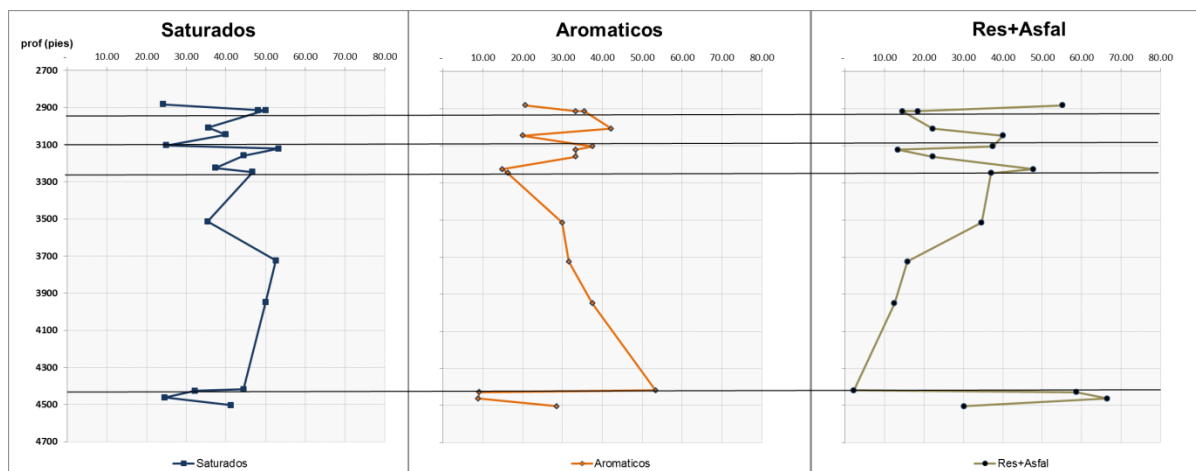


Figura 38. Distribución de la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los crudos de las muestras en el núcleo del pozo ES-452 con la profundidad.

La primera tendencia, para las tres primeras muestras presenta altas concentraciones de saturados (48–50 %) y bajas de resinas + asfaltenos, estando los aromáticos en valores promedio de 33 %, excepto la ubicada a 2882 pies (20,69%). Estas muestras corresponden a las arenas más someras pertenecientes a los yacimientos H-4, 5, 6.

La segunda tendencia, ubica a las muestras 3008, 3046 y 3104 pies, muestran una disminución en la concentración de saturados entre 25–36 %, mientras que las resinas y asfaltenos están entre 37–40 % y los aromáticos entre 20–42 %, concentraciones más altas que las 2 muestras anteriores con respecto a las resinas y asfaltenos. Pertenecen a las arenas someras I y J (I-3, I-4 y J-1). La tercera tendencia, ubica a las muestras 3122, 3159, 3226 y 3247 pies respectivamente, donde los saturados varían drásticamente de 37–53 %. Los aromáticos disminuyen de 33 % a 16% y las resinas y asfaltenos aumentan en una relación inversa a los saturados. Corresponden a los intervalos de las arenas J (J-1 y J-3).

La cuarta tendencia, ubica a las muestras 3514, 3724, 3950 y 4418 pies: Como se puede observar, existen casi unos 300 pies de distancia con respecto a la anterior, pasando a otro nivel de arenas intermedias en la columna, la composición de saturados de la muestra 3514 pies cae drásticamente a 35 % al igual las resinas y asfaltenos a 35 %, y los aromáticos se incrementan con respecto a las dos muestras anteriores y su concentración es del 30 %, mostrando una tendencia definida, ya que las concentraciones de hidrocarburos saturados y aromáticos incrementan, y disminuyen para las de resinas y asfaltenos. A partir

de muestra 3724 pies los saturados aumentan considerablemente hasta 53 % mientras que las resinas y asfaltenos disminuyen inversamente a éstos. Los aromáticos se mantienen entre 32 a 37 %. Con respecto a la última muestra de este grupo, también se observó un salto en espesor de casi 500 pies y la composición marca una diferencia fuerte en los más pesados y en los aromáticos. Este intervalo corresponde a las arenas M hasta la T (M-1, N-2, R-0 y T-L).

La quinta tendencia, ubica las muestras 4427, 4462 y 4504 pies, las cuales pertenecen a las arenas U (U-1U, U-1M y U-2U). Los saturados mostraron tendencia de disminución, y las resinas y asfaltenos si aumentan considerablemente con respecto a las anteriores, mientras que los aromáticos disminuyen considerablemente hasta 9%.

Las composiciones SARA de los extractos de crudo de las muestras de la columna del pozo ES-452 ciertamente varían con la profundidad, pero no de una forma continua desde la base hacia el tope, es decir, los saturados y los componentes más pesados no siguen la tendencia descrita en la literatura (Tissot y Welte, 1984), donde el contenido de hidrocarburos saturados aumenta y el de asfaltenos disminuye a medida que aumenta la profundidad. En los siguientes puntos de análisis, se complementaran estas posibles tendencias con la descripción de los biomarcadores.

Con el objeto de comparar la composición del crudo producido en el pozo ES-452 con los extractos o impregnaciones de crudos del núcleo ES-452, se relacionó la composición SARA del pozo ES-452 (López et al., 2015) con los extractos del crudo del mismo pozo para la arena U-2, de acuerdo a los datos de producción entregados en el Informe PDD Socororo (2002). En la tabla 10, se muestran las composiciones SARA para ambos. La finalidad es mostrar que existen diferencias en las composiciones entre los crudos producidos y los extractos o impregnaciones de crudos en muestras de testigos de núcleo (Leythaeuser y Rückheim, 1989). Como se puede observar en la tabla 10, el crudo esta enriquecido en hidrocarburos saturados respecto al extracto del núcleo, comportándose de manera inversa, para las resinas + asfaltenos. La composición y propiedades generales de los crudos producidos se diferencian de la composición de los crudos residuales. Estas diferencias están relacionadas con el contenido de resinas y asfaltenos, y al efecto de la adsorción de éstas sobre las superficies minerales. Es por ello que las técnicas de extracción en las muestras de testigos de núcleo, no permiten recuperar completamente las fracciones

adsorbidas, contrario a lo que ocurre con el crudo entre poros, donde las interacciones de este con las fases minerales son menores (Leythaeuser et al., 1995).

Tabla 10. Composición SARA del crudo y de los extractos de crudos del pozo ES-452 del campo Socororo (López et al., 2015).

Muestra	Pozo	Tipo	Arena	Sat+Arom %	Res+asfal %
10	ES-452	Crudo	U-2	60	41
17	ES-452	Extractos de crudos del núcleo	U-2	41	59

En secciones posteriores, se analizarán los biomarcadores de las fracciones de saturados y marcadores aromáticos, obtenidos para las 17 muestras del núcleo, para la identificación e interpretación de los biomarcadores y marcadores aromáticos, en función del tipo de materia orgánica, litología de la roca fuente, condiciones del ambiente de sedimentación y la madurez térmica, así como también posibles procesos post-generación que afecten la calidad de los crudos como la biodegradación y eventos de mezclas de más de una carga de crudo.

5.2.3 Pirólisis Rock–Eval, método yacimiento

De las 17 muestras de extractos de crudo adsorbido pertenecientes al núcleo ES-452, 8 fueron analizadas a través del método de yacimiento en el equipo Rock-Eval-6. Se evaluaron los parámetros resultantes de la pirólisis: S1r (equivalentes a hidrocarburos < C₂₀), S2a (equivalentes a hidrocarburos > C₂₀), S2b (equivalentes a hidrocarburos > C₄₀), los compuestos NSO-A (resinas + asfaltenos), TOC correspondiente al carbono orgánico total y T_{max}b correspondiente al valor máximo de temperatura para la señal S2b. El parámetro denominado *Oil* determina la cantidad de hidrocarburos libres que se encuentran en la muestra y se estima a partir de los parámetros S2a y S2b. Por otra parte, a partir de estos resultados es posible estimar la gravedad API, lo cual es una medida de la movilidad de los hidrocarburos así como también el índice de producción (TPIr) que corresponde a una medida de la cantidad de hidrocarburos que pueden obtenerse. A partir de este análisis, luego de la oxidación se obtienen parámetros que determinan el carbono orgánico residual luego de la pirólisis (Rcr), el índice de hidrógeno (HI-S2b) y el índice de oxígeno (OI-S2b) para los compuestos C₄₀₊, y el carbono mineral (Min C) (Trabelsi et al., 1994). Los resultados se muestran en la tabla 10, donde se analizaran los correspondientes a S1r, S2a, S2b, NSO+A, COT, *Oil*, API y TPIr.

Las figuras 39 y 40, representan ejemplos de pirogramas obtenidos, de estas 8 muestras sólo 6 mostraron los picos correspondientes S1r, S2a y S2b, las 2 restantes a las profundidades de 3514 y 4418 pies, generaron básicamente compuestos NSO+A indicando principalmente que la cantidad de hidrocarburos sorbidos contiene pocos hidrocarburos livianos. Sin embargo, en el resto de las muestras, los componentes NSO+A son los que mayormente tienen presencia en estos extractos de crudos (tabla 11).

La cantidad de hidrocarburos libres (*Oil*) en 6 muestras es baja a diferencia en 2 de las muestras a 3226 y 4462 pies, que resultó ser más alta debido a la cantidad del pico S1r obtenida. Con respecto a los valores estimados de gravedad API, las muestras que arrojaron mayores valores están relacionadas con las mayores cantidades de hidrocarburos livianos y menores cantidades de NSO+A, lo que indicó buena correspondencia entre estos componentes y la gravedad API estimada. En general, los bajos valores de hidrocarburos expresados a partir del término *Oil*, junto con el alto valores de NSO + A, indican que la MOE a través de las muestras analizadas del núcleo ES-452, tienen bajo contenido de hidrocarburos que puedan ser extraídos, lo que se expresa en un bajo índice de producción y baja gravedad API (tabla 11). Estos resultados sugieren que el crudo que impregna estas arenas quizás no sea de fácil extracción a través de la aplicación de métodos de recuperación mejorada, incluso los terciarios, tales como inyección de vapor o combustión in situ.

Por otra parte, es de hacer notar que los resultados obtenidos por pirólisis modo yacimiento, en cuanto a la composición de los hidrocarburos de la MOE, son un reflejo de la composición SARA anteriormente discutida, donde se determinó que la MOE esta enriquecida en resinas y asfaltenos (equivalente a NSO + A de pirólisis). Esto permite sugerir, que pirolisis Rock-Eval en modo yacimiento puede ser un análisis más rápido al momento de determinar la composición del crudo que esta impregnando o sorbido en la roca, con miras a la aplicación de métodos de recuperación. En cuanto al costo de los métodos, ambos pueden ser altos, siendo la relación tiempo/resultado y no costo/resultado la que debe ser considerada al momento de decidir el tipo de análisis a realizar.

Tabla 11. Resultados de la evaluación de la pirolisis Rock-Eval (modo yacimiento).

Prof. (pies)	S1r mg/g	S2a mg/g	S2b mg/g	NSO+A mg/g	COT %	Oil mg/g	API	TPIr
3159	0,10	0,37	0,75	10,97	1,23	0,47	2,08	0,39
3226	1,20	0,98	0,64	7,86	1,16	2,18	3,36	0,77
3247	0,05	0,14	0,20	2,42	0,37	0,19	2,25	0,49
3514	0,02	0,15	1,11	45,00	4,20	0,17	1,91	0,13
3950	0,02	0,09	0,19	4,58	0,50	0,11	2,00	0,37
4418	0,03	0,08	0,35	17,18	1,79	0,11	1,92	0,23
4427	0,24	0,47	0,64	5,64	0,75	0,71	2,49	0,53
4462	1,06	2,32	1,11	8,44	1,27	3,38	4,18	0,75

Prof. (pies)	S1r %	S2a %	S2b %	NSO + A %
3159	0,82	3,04	6,15	89,99
3226	11,24	9,18	5,99	73,60
3247b	1,78	4,98	7,12	86,12
3514b	0,04	0,32	2,40	97,23
3950 prom	0,41	1,84	3,89	93,85
4418 prom	0,17	0,43	1,98	97,42
4427b	3,43	6,72	9,16	80,69
4462b	8,20	17,94	8,58	65,27

S1r: Hidrocarburos en el intervalo de C₁ a C₂₁. S2a: Hidrocarburos en el intervalo de C₂₂ a C₄₀.

S2b: Hidrocarburos C₄₀₊. NSO+A = S2b + (10xRc)/0,9. TOC (%): Carbono orgánico total. Oil: cantidad de hidrocarburos libres. API: Gravedad API calculada. Índice de producción (TPIr): (S1r+S2a)/(S1r+S2a+S2b).

S1r % = [S1r/Σ(S1r+S2a+S2b+NSO+A)]x100, S2a % = [S2a/Σ(S1r+S2a+S2b+NSO+A)]x100,

S2b % = [S2b/Σ(S1r+S2a+S2b+NSO+A)]x100, S NSO+A % = [NSO+A/Σ(S1r+S2a+S2b+NSO+A)]x100

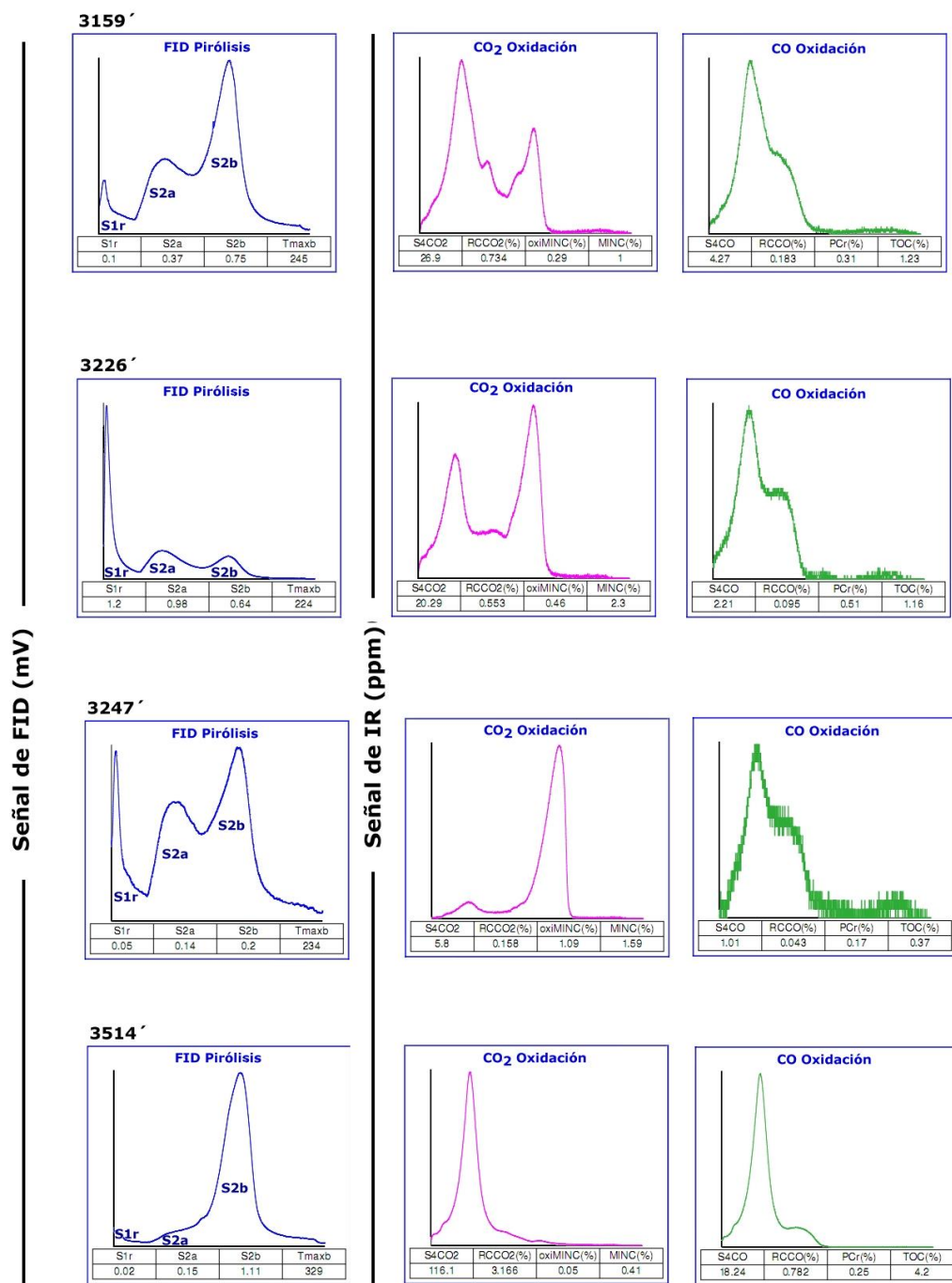


Figura 39. Pirogramas de pirólisis y oxidación de las muestras analizadas del núcleo ES-452.

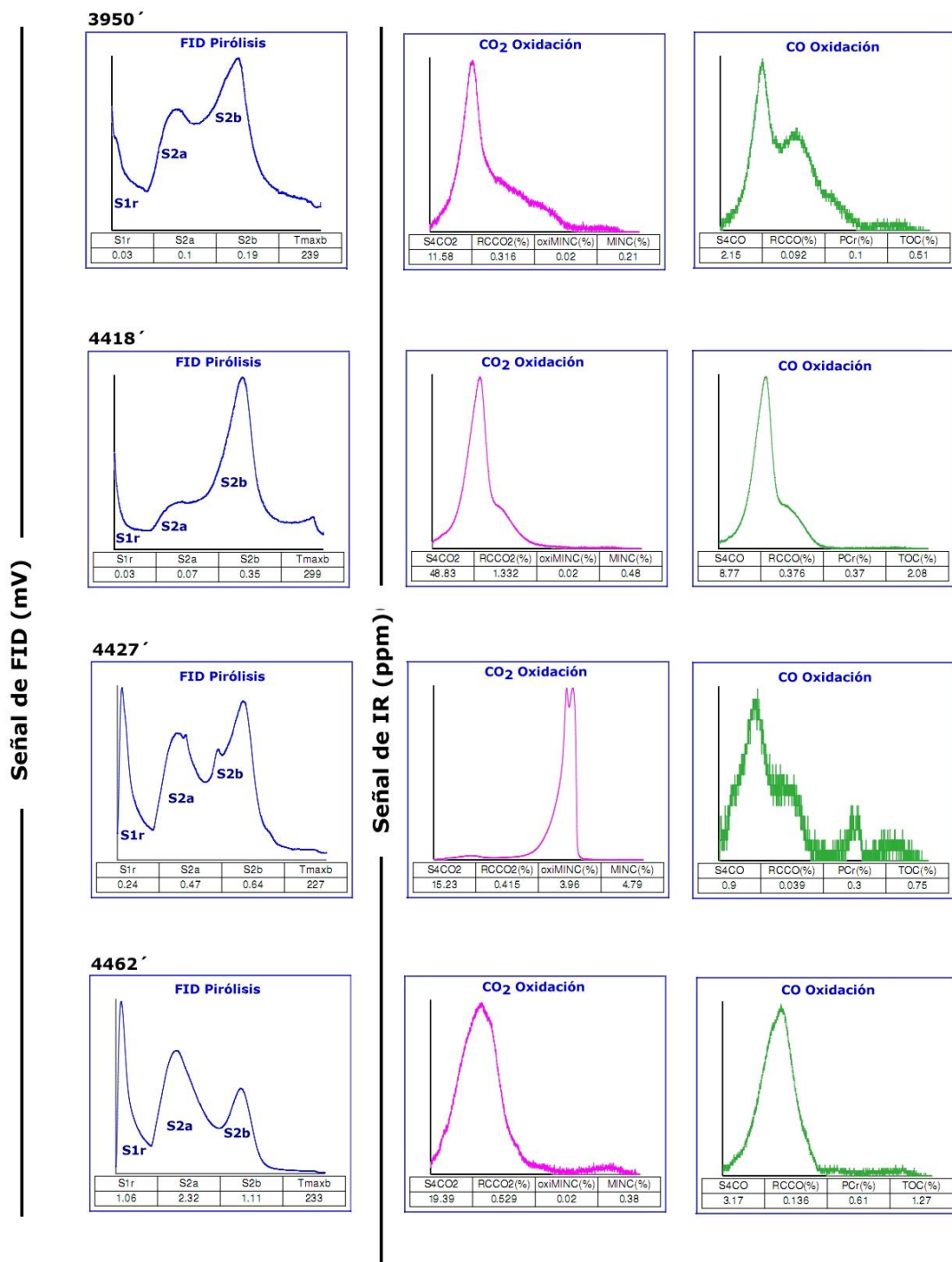


Figura 40. Pirogramas de pirólisis y oxidación de las muestras analizadas del núcleo ES-452.

En cuanto a la variación de los parámetros obtenidos, en la figura 41, se muestran los resultados de S1r, S2a, S2b y NSO+A en función de la profundidad, indicando que hay presencia de contenido de fracciones livianas y pesadas en toda la columna variando proporcionalmente con la profundidad. Se refleja que a lo largo del pozo el contenido de NSO + A esta en el rango de 65,27 a 97,42 %, alcanzando en la mayoría de los caso valores superiores al 80 % mientras que los hidrocarburos no exceden el 34 % al sumar los porcentajes de S1r, S2a, S2b (tabla 10).

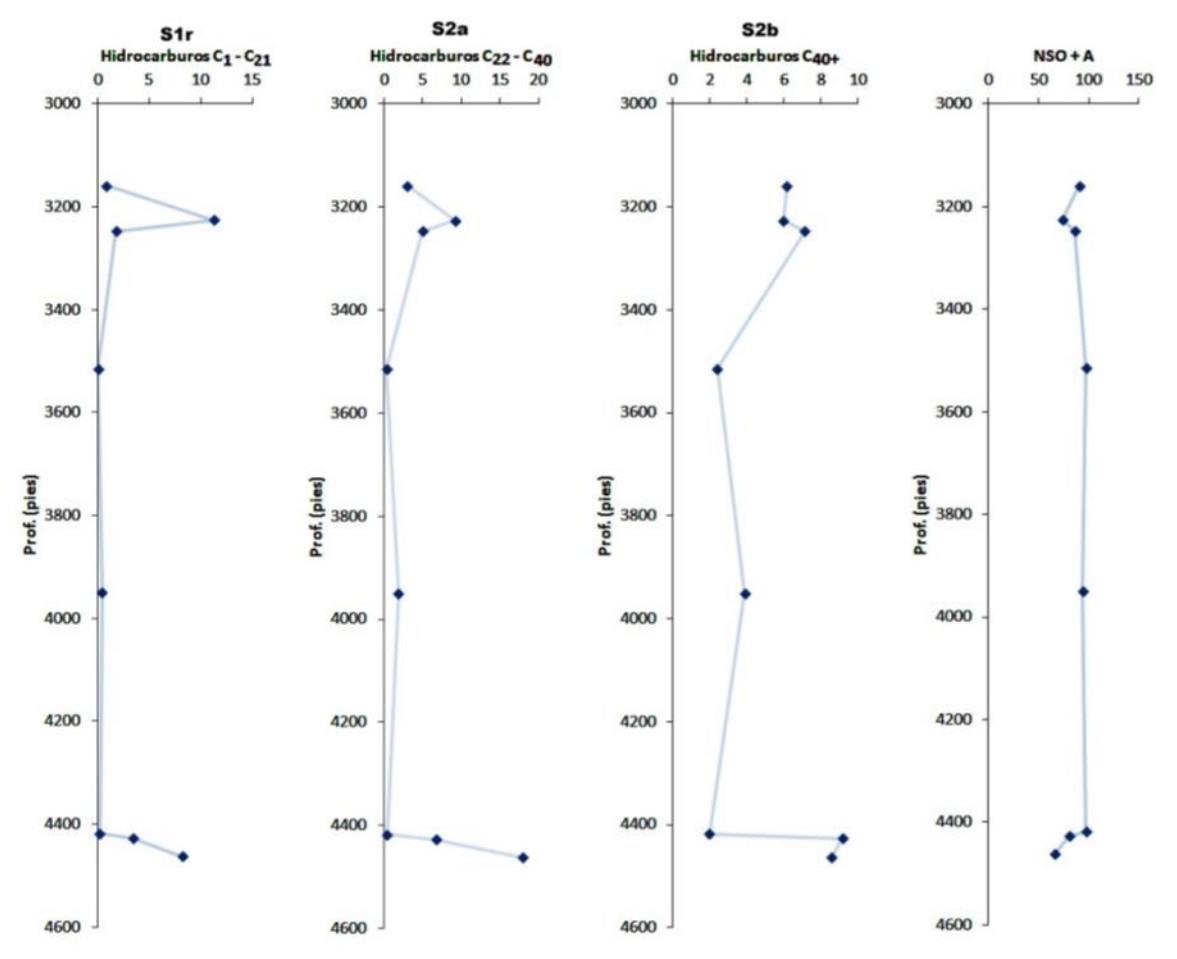


Figura 41. Parámetros obtenidos por pirolisis método yacimiento en función de la profundidad: hidrocarburos en el intervalo de C₁ a C₂₁ (S1r), hidrocarburos en el intervalo de C₂₂ a C₄₀ (S2a), hidrocarburos C₄₀+ (S2b) y resinas + asfaltenos (NSO + A).

La figura 42, presenta otros parámetros con la profundidad como el contenido de COT, la gravedad API calculada y la cantidad de hidrocarburos libres (Oil). A excepción de la muestra a profundidad de 3154 pies, que alcanza un valor de COT de 4,20%, el resto de los intervalos se caracteriza por contenidos de COT menores al 1,79%. Por otra parte, no existe relación entre el COT y la cantidad de hidrocarburos libres (Oil); sin embargo, las muestras con mayor contenido de COT ubicadas a las profundidades de

3514 y 4418 pies, presentan la mayor cantidad de NSO+A. Con respecto a la gravedad API obtenidas, estas son muy bajas en el rango de 1,91 a 4,18° API, indicando poca movilidad, es decir alta viscosidad, tal como se refleja en el bajo contenido de hidrocarburos libres (*Oil*). Existe correspondencia entre la gravedad API y la cantidad de hidrocarburos libres (*Oil*), cuando es mayor cantidad de los hidrocarburos libres la gravedad API alcanza valores de 3,36° y 4,18° (tabla 10). El uso de los parámetros medidos a través de pirólisis Rock-Eval en modo yacimiento y su distribución con la profundidad, puede ser utilizado como indicador de intervalos con mayor contenido de hidrocarburos y su movilidad, basado en las medidas de COT y API junto con los hidrocarburos libres (*Oil*).

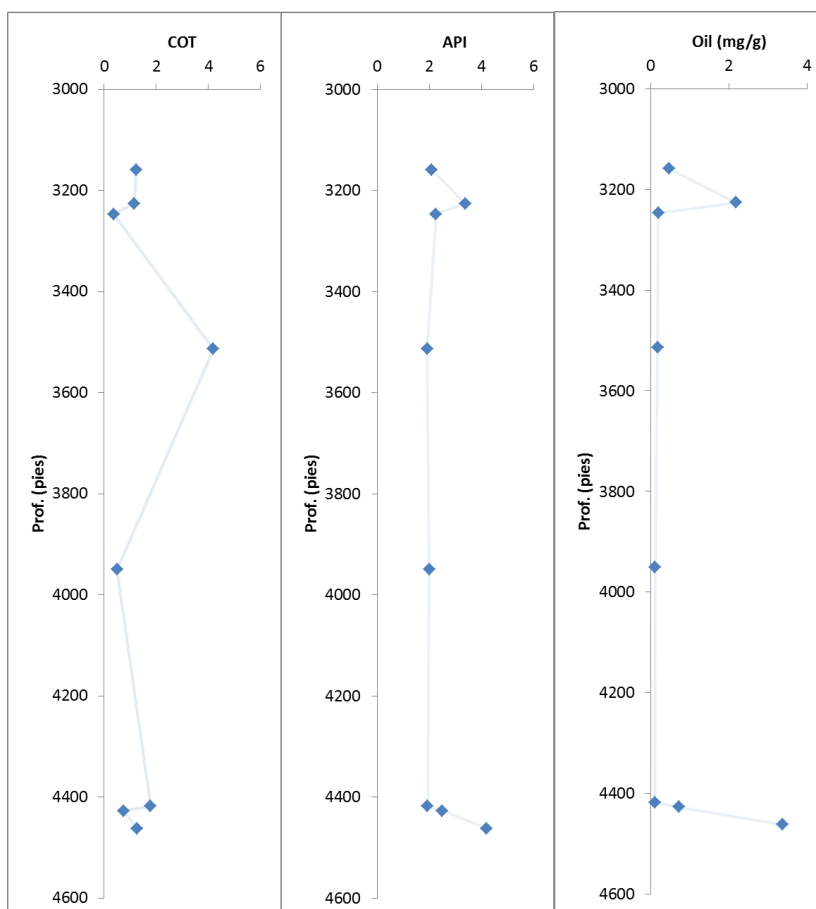


Figura 42. Parámetros obtenidos por pirólisis modo yacimiento en función de la profundidad: carbono orgánico total (COT), gravedad API calculada y cantidad de hidrocarburos libres (*Oil*).

5.2.5 Biomarcadores en hidrocarburos saturados

5.2.5.1 Distribución de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano

Su aplicación se basa en el patrón de distribución de los *n*-alcanos y la presencia de los isoprenoides acíclicos pristano y fitano, para inferir la fuente de la materia orgánica, condiciones de sedimentación y madurez térmica.

En la figura 43, se presentan fragmentogramas ($m/z = 113$) y cromatogramas (*FID*) para 2 muestras seleccionadas a diferente profundidad (3008 y 4504 pies). En el Apéndice II se presentan los cromatogramas y fragmentogramas correspondientes a otras profundidades.

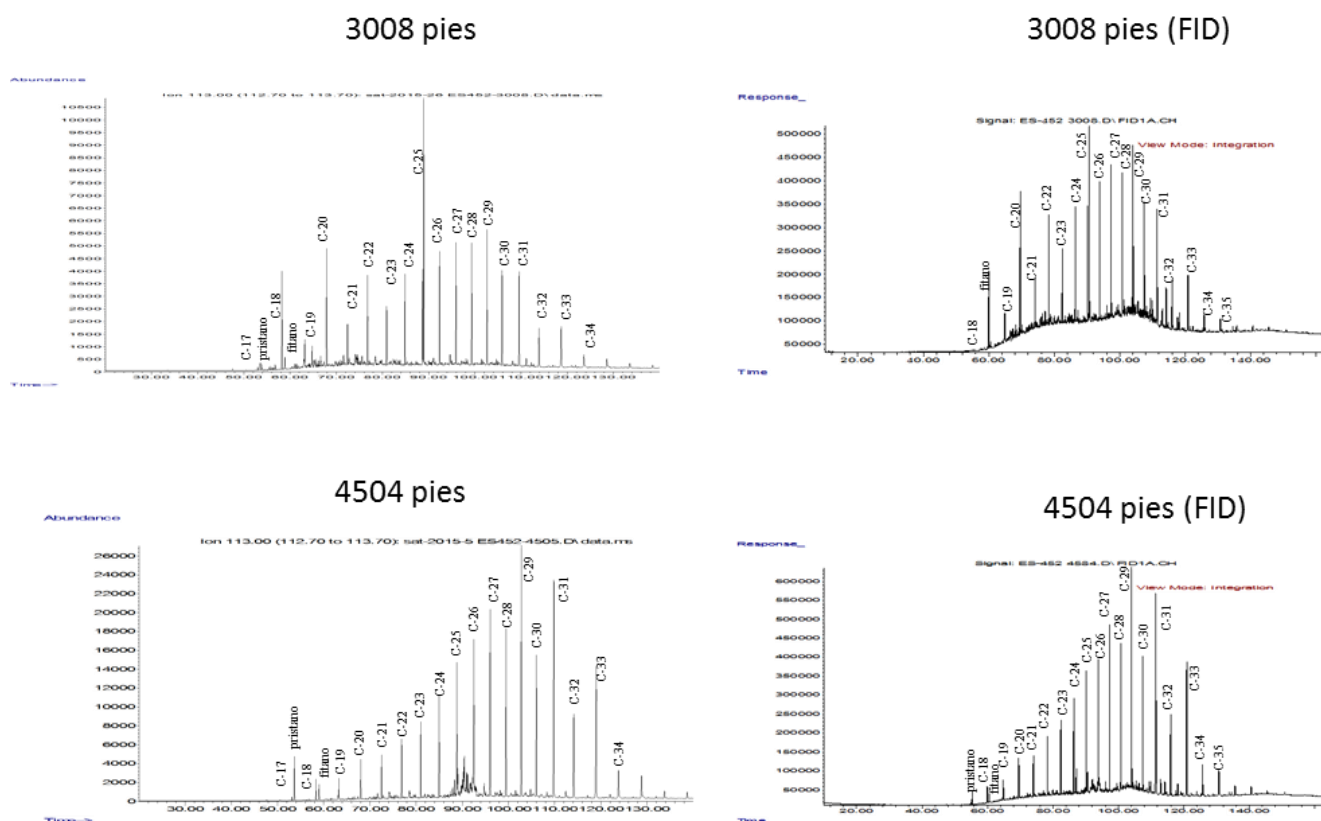


Figura 43. Fragmentogramas $m/z = 113$ (A) y cromatogramas con detector *FID* (B) de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3008 y 4504 pies).

Para las muestras a las profundidades de 3104 y 3226, pies respectivamente, no fue posible su análisis por CG-EM (se realizaron réplicas de ambas muestras), debido probablemente a la baja cantidad de muestra, lo que impidió observar las señales de los *n*-alcanos ($m/z = 113$).

5.2.5.2 Distribución de los terpanos

En la figura 44 se presentan 4 muestras seleccionadas y algunos fragmentogramas en el Apéndice II. La muestra ubicada a la profundidad de 3514 pies (arena M-1) no se consideró ya que su fragmentograma no mostró señales debido a la poca cantidad de materia orgánica extraída y de hidrocarburos saturados separados-quedando para las interpretaciones 16 muestras.

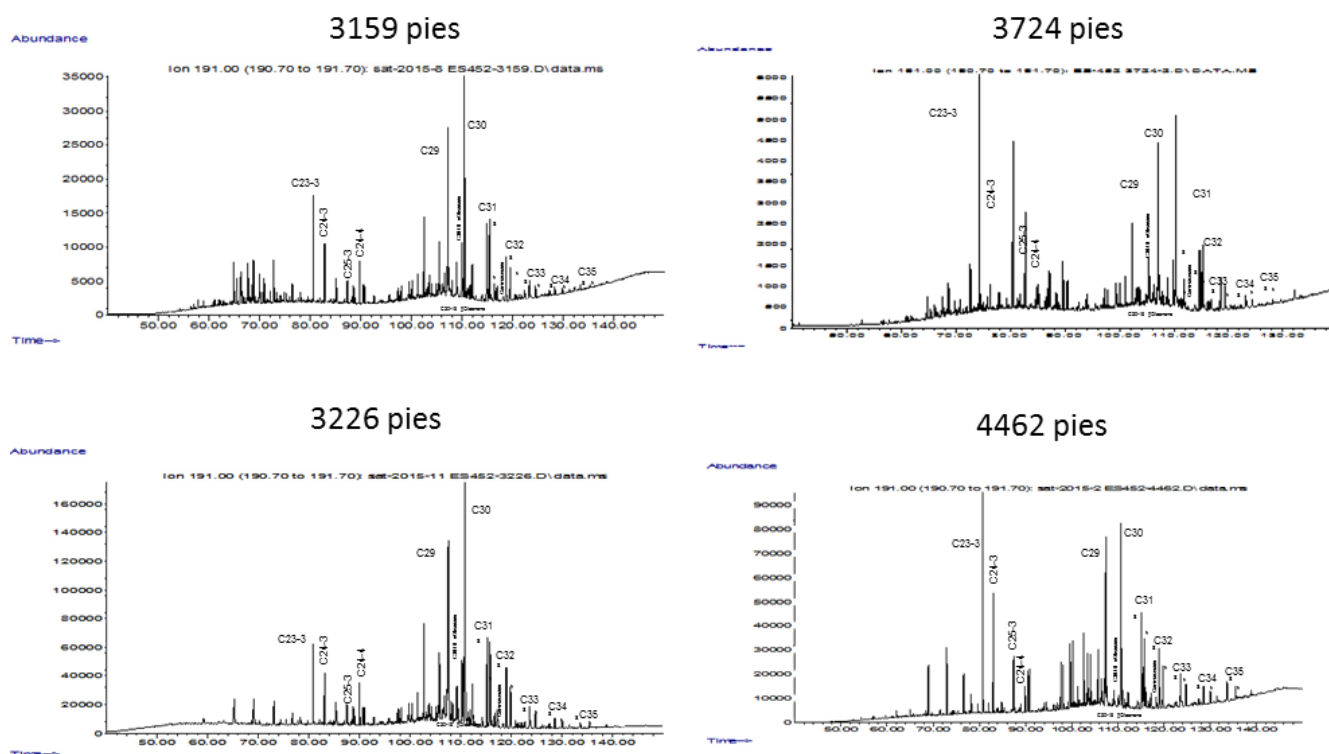


Figura 44. Fragmentogramas $m/z = 191$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3724 y 4462 pies), mostrando la serie de terpanos.

En estos fragmentogramas se observaron los terpanos tricíclicos del C_{19} a C_{25} , el tetracíclico C_{24} de cuatro anillos y la serie del C_{26} a C_{30} de los tricíclicos (isómeros 22R y 22S respectivamente). El terpano tricíclico C_{23} se observó en todas las muestras y en 5 de ellas (3226, 3247, 3950, 4427 y 4462 pies) con una señal de mayor intensidad con respecto al C_{30} , no así para las muestras a las profundidades de 3159 pies hasta 4505 pies

Los hopanos C_{27} 18 α -22,29,30-trisnorneohopano (Ts) y C_{27} 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm), con Ts > Tm, C_{28} 17 α -28,30-bisnorhopano y C_{29} 17 α ,21 β -30-norhopano se identificaron en todas las muestras, de igual manera, el C_{30} 17 α ,21 β -moretano se observó en todas las muestras. También se observó la serie de hopanos extendidos de C_{31} a C_{35} (isómeros 22S y 22R), siendo las señales de mayor intensidad y con distribuciones normales de esta serie en las muestras de profundidad 3226, 3247, 3950, 4427 y 4462 pies. Para el resto de las muestras se observó un levantamiento de la línea base y en estos casos no se pudieron identificar estos compuestos. También, en todas las muestras, se observaron los hopanos C_{30} 18 α (H)-oleanano y C_{30} gammacerano. En las tablas 12 y 13, se presentan las relaciones indicadoras de tipo de materia orgánica, litología, condiciones del ambiente de sedimentación y madurez térmica.

Tabla 12. Biomarcadores saturados para inferir origen, litología y condiciones de sedimentación de la materia orgánica, $m/z=113$ y 191

Profundidades	P/F	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈	C ₃₅ /C ₃₄	C ₂₄₋₃ /C ₂₃₋₃	C ₂₂ /C ₂₁	C ₂₆ /C ₂₅	C _{3122R} /C _{30Hop}	% C ₃₁	% C ₃₂	% C ₃₃	% C ₃₄	% C ₃₅
2882	NC	NC	0,31	1,10	0,56	0,86	0,82	0,74	38,32	33,14	12,27	7,76	8,50
2914-A	NC	NC	0,20	1,05	0,54	0,65	0,87	0,68	40,95	26,79	14,13	8,86	9,27
2914-B	1,09	3,66	0,17	0,61	0,52	0,56	0,82	1,00	51,85	21,13	14,49	7,77	4,76
3008	0,51	3,16	0,23	1,00	0,53	0,66	0,81	0,77	45,84	24,81	12,36	8,50	8,48
3046	NC	NC	0,43	0,78	0,55	0,68	0,77	1,00	49,59	13,90	19,62	9,49	7,39
3104	NC	NC	NC	1,98	0,54	0,54	0,85	0,74	45,36	24,11	12,79	5,95	11,79
3122	NC	NC	0,13	0,98	0,54	0,72	0,82	0,64	38,32	29,91	14,28	8,81	8,67
3159	0,86	2,84	0,84	0,56	0,58	0,38	1,06	1,00	60,71	22,95	9,42	4,43	2,49
3226	NC	NC	NC	0,53	0,61	0,37	0,90	0,36	50,03	29,09	12,79	5,29	2,80
3247	0,65	3,09	0,95	0,68	0,59	0,50	0,96	0,42	46,70	29,74	11,92	6,95	4,69
3724	0,50	1,87	1,09	1,54	0,56	0,76	0,85	0,38	52,63	25,69	12,02	3,81	5,86
3950	0,49	0,53	0,34	0,51	0,65	0,41	0,89	0,38	39,38	34,72	16,54	6,22	3,15
4418	NC	NC	NC	NC	0,44	NC	3,19	NC	NC	NC	NC	NC	NC
4427	0,19	0,03	0,37	0,99	0,57	0,51	0,59	0,50	43,89	26,94	13,20	8,01	7,95
4462	0,20	0,26	5,39	0,99	0,52	0,76	0,84	0,58	39,97	27,24	13,76	9,54	9,49
4505	2,15	12,46	1,15	0,74	0,54	0,44	0,30	0,29	43,01	11,59	19,65	14,83	10,92

P: pristano; F: fitano, n-C₁₇: n-alceno C₁₇ y n-C₁₈: n-alceno C₁₈

C₂₄₋₃/C₂₃₋₃, C₂₂/C₂₁ y C₂₆/C₂₅: relación de terpanos tricíclicos

C_{3122R}/C_{30Hop}: C₃₁ 17 α ,21 β -homohopano(22R)/C₃₀ 17 α ,21 β -Hopano (Peters et al., 2005)

C₃₅/C₃₄: Índice de homohopanos: C₃₅(22S+22R)/C₃₄(22S+22R) (Peters et al., 2005).

%C₃₁, %C₃₂, %C₃₃, %C₃₄ y %C₃₅: concentraciones de la serie de homohopanos (Peters et al., 2005), donde: %C₃₁: [C₃₁(22S+22R)/ Σ (C₃₁ a C₃₅)]*100; %C₃₂: [C₃₂(22S+22R)/ Σ (C₃₁ a C₃₅)]*100, %C₃₃: [C₃₃(22S+22R)/ Σ (C₃₁ a C₃₅)]*100, %C₃₄: [C₃₄(22S+22R)/ Σ (C₃₁ a C₃₅)]*100 y %C₃₅: [C₃₅(22S+22R)/ Σ (C₃₁ a C₃₅)]*100

NC: no calculado

Tabla 12. Biomarcadores saturados para inferir origen, litología y condiciones de sedimentación de la materia orgánica, $m/z=191$ y 217 (continuación)

Profundidad (pies)	$C_{35}S/C_{34}S$	C_{29}/C_{30} Hop	Índice de oleanano	Índice de gammacerano	% C_{27}	% C_{28}	% C_{29}	% C_{30}
2882	1,02	0,69	NC	0,05	40,45	31,16	28,38	6,27
2914-A	1,06	0,58	9,68	0,06	36,48	32,80	30,72	6,97
2914-B	0,44	1,00	9,07	0,05	32,82	31,37	35,81	5,88
3008	1,03	0,49	11,77	0,05	30,88	34,54	34,58	6,32
3046	0,59	1,03	15,62	NC	NC	NC	NC	NC
3104	2,65	0,53	18,47	0,04	30,47	34,20	35,32	7,39
3122	1,01	0,64	11,63	0,04	38,98	30,81	30,21	7,78
3159	0,58	0,04	24,63	0,02	26,87	34,71	38,42	9,59
3226	0,51	0,54	23,13	0,02	26,75	36,87	36,38	4,95
3247	0,68	0,56	22,80	0,03	28,08	37,68	34,24	5,81
3724	1,94	0,60	24,36	0,02	NC	NC	NC	NC
3950	0,52	0,59	28,77	0,03	29,63	37,68	32,68	4,80
4418	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
4427	0,96	0,67	8,53	0,08	40,43	34,59	24,99	4,67
4462	0,97	0,73	3,21	0,08	36,21	36,62	27,17	6,33
4505	0,55	0,32	2,30	0,03	24,81	33,81	41,38	6,02

$C_{35}S/C_{34}S$: $C_{35}(22S)/C_{34}(22S)$ (Peters et al., 2005)

C_{29}/C_{30} Hop: $C_{29}, 17\alpha, 21\beta$ -30-norhopano/ C_{30} (Hopano) (Peters et al., 2005)

% C_{27} , % C_{28} y % C_{29} : concentraciones de esteranos regulares (Moldowan et al., 1984), donde: % C_{27} : [$C_{27}/\Sigma(C_{27}$ a $C_{29})$]*100; % C_{28} : [$C_{28}/\Sigma(C_{27}$ a $C_{29})$]*100 y % C_{29} : [$C_{29}/\Sigma(C_{27}$ a $C_{29})$]*100 % C_{30} : [$\Sigma C_{30}/\Sigma(C_{27}$ a $C_{30})$]*100 (Peters et al., 2005)

Índice de Oleanano: (Oleanano/(Oleanano+ C_{30} Hop))*100: (C_{30} 18 α (H) Oleanano/(C_{30} 18 α (H) Oleanano + C_{30} Hop))*100

Índice Gammacerano: Gammacerano/(Gammacerano + C_{30} (Hopano)) (Peters et al., 2005)

NC: no calculado

Tabla 13. Biomarcadores saturados para inferir madurez de la materia orgánica, $m/z=113, 191$ y 217 .

Profundidad (pies)	CPI-1 ^(a)	OEP-1 ^(b)	Ts/(Ts+Tm)	$\beta\alpha$ -moretanos/ $\alpha\beta$ -hopanos	C_{32} (22S/22S+22R)	$C_{29}20S$ (%)	$C_{29}\alpha\beta\beta$ (%)
2882	0,87	1,27	0,31	0,15	0,66	51,98	50,15
2914-A	1,98	1,32	0,27	0,15	0,62	47,59	43,80
2914-B	0,87	1,24	0,22	0,21	0,54	29,36	44,81
3008	1,58	0,94	0,26	0,17	0,57	37,78	56,52
3046	1,50	0,84	0,22	0,31	0,49	NC	NC
3104	NC	NC	0,23	0,17	0,62	38,18	58,08
3122	1,12	0,69	0,26	0,13	0,63	47,48	55,64
3159	1,61	1,42	0,36	0,16	0,58	33,76	57,74
3226	NC	NC	0,21	0,14	0,59	38,29	61,89
3247	1,21	0,99	0,21	0,23	0,56	41,93	70,28
3724	1,01	0,98	0,26	0,15	0,59	NC	NC
3950	1,57	0,88	0,23	0,17	0,50	28,66	70,79
4418	1,26	0,76	0,34	NC	NC	NC	NC
4427	0,87	2,15	0,26	0,07	0,61	58,94	58,52
4462	1,34	1,06	0,22	0,06	0,60	56,42	58,58
4505	1,62	1,00	0,16	0,37	0,80	41,39	51,97

(a) CPI-1: $1/2 * [(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]$ (Bray y Evans, 1961)

(b) OEP-1: $(C_{-21}+6*C_{23}+C_{-25})/(4*C_{-22}+4*C_{-24})$ (predominancia par-impar) (Saclan y Smith, 1970)

Ts/(Ts+Tm): $C_{27} 18\alpha$, trisnorneohopano / ($C_{27} 18\alpha$, trisnorneohopano + $C_{27} 17\alpha(H)$, trisnorhopano) (Seifert y Moldowan, 1978)

$\beta\alpha$ -moretanos/ $\alpha\beta$ hopanos: C_{30} Moretano / (C_{30} Moretano + C_{30} Hopano) (Peters et al., 2005)

Índice de homohopanos: $C_{35}(22S+22R)/C_{34}(22S+22R)$ (Peters et al., 2005)

$C_{32} 22S/(C_{32} (22S+22R))$: isomerización de homohopanos (Seifert y Moldowan, 1980)

$C_{29}20S$: $C_{29}20S/(C_{29}20S+C_{29}20R)$ esteranos y $C_{29}\alpha\beta\beta$: $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ esteranos (Seifert y Moldowan, 1979).

NC: no calculado

5.2.5.3 Esteranos

En las muestras analizadas, se observaron los esteranos regulares (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} , C_{29} y C_{30}) y los esteranos re-arreglados o diasteranos (C_{27} y C_{28}), con una menor intensidad respecto a los esteranos regulares en todas las muestras. Es importante resaltar que el esterano de treinta átomos de carbono (C_{30}), tiene como único precursor biológico a organismo de origen marino (Peters et al., 2005). En las muestras ubicadas a las profundidades de 3046, 3724 y 4418 pies (arenas I-4, N-2 y T-L) no se observaron señales en sus fragmentogramas, probablemente por estar afectadas por biodegradación, quedando 13 de las 17 muestras para la interpretación de estos compuestos. Los porcentajes de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} , C_{29} y C_{30} se presentan en la tabla 12 y en la figura 45 se pueden observar los $m/z = 217$ para 4 muestras.

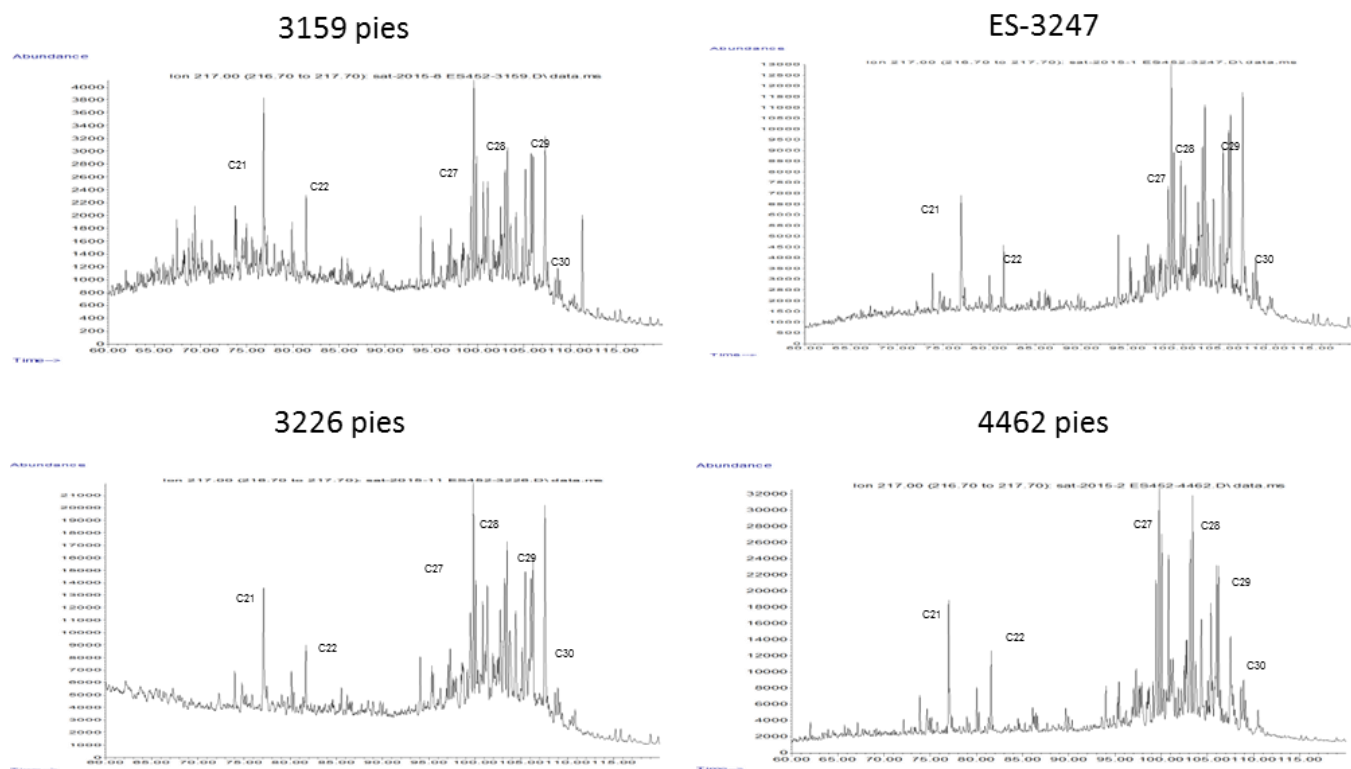


Figura 45. Fragmentogramas $m/z = 217$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3247 y 4462 pies).

5.2.5.4 Biomarcadores aplicados para determinar origen de la materia orgánica, litología de la roca fuente y ambiente de sedimentación

En la tabla 12, se presentan los resultados de las relaciones de los isoprenoides acíclicos pristano, fitano y de los *n*-alcanos *n*-C₁₇ y *n*-C₁₈. En las muestras ubicadas a las profundidades de 2882, 2914-A, 3046, 3122 y 4418 pies, no se detectaron las señales de pristano y *n*-C₁₇ mientras que fitano y *n*-C₁₈ si fueron detectadas. En el resto de las muestras, las señales de estos isoprenoides y los *n*-alcanos se detectaron con baja intensidad, incluso para calcular la relación pristano/fitano (P/F). Los resultados obtenidos para 9 muestras de la relación P/F presentaron valores menores a 0,8; infiriendo condiciones de sedimentación anóxicas (Peters et al., 2005). La relación P/F disminuye con la profundidad hacia la base de la columna del núcleo ES-452, corroborando las condiciones de sedimentación antes mencionadas, excepto en 2 muestras 2914-B y 4505 pies que mostraron una relación P/F>1 que infiere condiciones subóxicas a disóxicas. De las 8 muestras de los cromatogramas con detector FID, sólo 3 presentaron señales de pristano y fitano (3724, 3950 y 4505 pies), y la relación P/F se obtuvo en un rango entre 0,6 y 1,4 permitiendo inferir también que las condiciones de sedimentación fueron anóxicas a subóxicas.

La distribución de la serie de los hopanos extendidos (C₃₁ a C₃₅) y el índice de homohopanos C₃₅/C₃₄, se utilizan para inferir las condiciones del ambiente de sedimentación de la roca fuente y puede ser extrapolado a crudos para realizar correlaciones crudo–crudo y crudo–roca fuente (López, 2013). En la figura 46 se presenta la distribución de los hopanos extendidos y en la tabla 12, se muestran los valores del índice de homohopano.

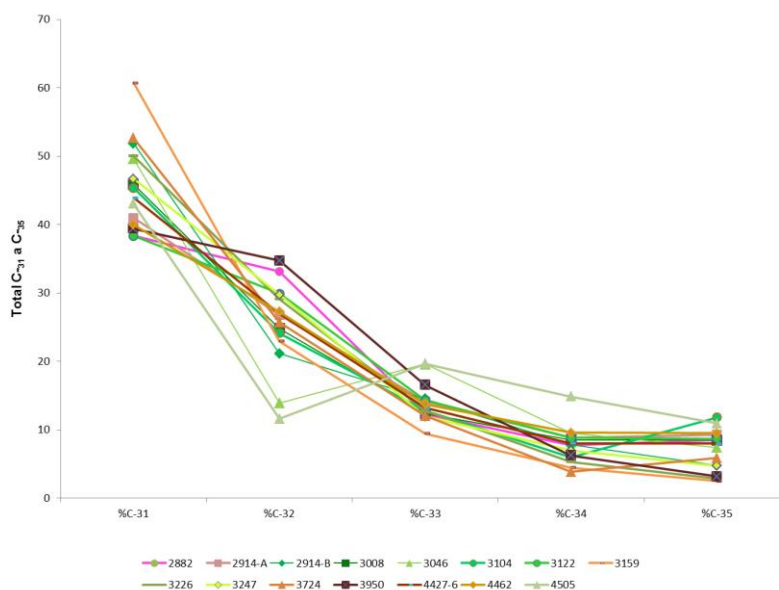


Figura 46. Patrón de distribución de la serie de homohopanos de los extractos de las muestras de las muestras del núcleo ES-452.

Se observó que 4 muestras ubicadas a las profundidades de 2882, 2914-A, 3104, y 3724 pies, la señal relativa del C_{35} es mayor que C_{34} , permitiendo inferir que las condiciones de sedimentación se asocian a anóxicas o anóxicas euxínicas. Otras 4 muestras a las profundidades de 3008, 3122, 4427 y 4462 pies, la señal relativa del C_{34} es ligeramente mayor al C_{35} y en el resto de las muestras, el C_{34} es mayor al C_{35} , infiriendo condiciones de sedimentación subóxicas a disóxicas. De acuerdo a estos resultados en las muestras del núcleo ES-452, se observaron cambios en profundidad de las condiciones de redox sedimentación que van de anóxicas a subóxicas y de subóxicas a anóxicas, tal como lo sugiere la relación P/F.

La relación entre los terpanos tricíclicos C_{26-3} y C_{25-3} permite diferenciar la materia orgánica marina de la lacustre, presentando mayor concentración del C_{26-3} respecto al C_{25-3} en crudos y bitúmenes de materia orgánica de origen lacustre, cuando se grafican con $C_{31}22R/C_{30}$ hopano. De acuerdo a esta relación, los crudos con materia orgánica de origen marino generalmente muestran bajos valores de las relaciones C_{26-3}/C_{25-3} y $C_{31}22R/C_{30}$ hopano, mientras que aquellos crudos de origen lacustre presentan altos valores de C_{26-3}/C_{25-3} (Peters et al., 2005). En los extractos de crudo de las muestras de núcleo ES-452, los valores de las relaciones C_{26-3}/C_{25-3} y $C_{31}22R/C_{30}$ hopano están entre 0,30-0,06 y 0,29-1,00 respectivamente (figura 47), y su ubicación en el gráfico de Peters et al. (2005) de la figura 48, permiten inferir que los crudos fueron originados por rocas fuente del tipo lutitas o

calizas de ambiente marino. De acuerdo al gráfico de la figura 48, los crudos que provienen de rocas fuente de litología carbonática o lutítica, de ambiente marino generalmente muestran altos valores de terpanos tricíclicos C_{22-3}/C_{21-3} ($> 0,5$) y bajos valores de C_{24-3}/C_{23-3} ($< 0,6$) (Peters et al., 2005). En los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452, las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} y C_{24-3}/C_{23-3} están entre 0,44–0,86 y 0,52–0,65 respectivamente, permitiendo también inferir que los crudos fueron generados de rocas del tipo lutitas o margas de ambiente marino.

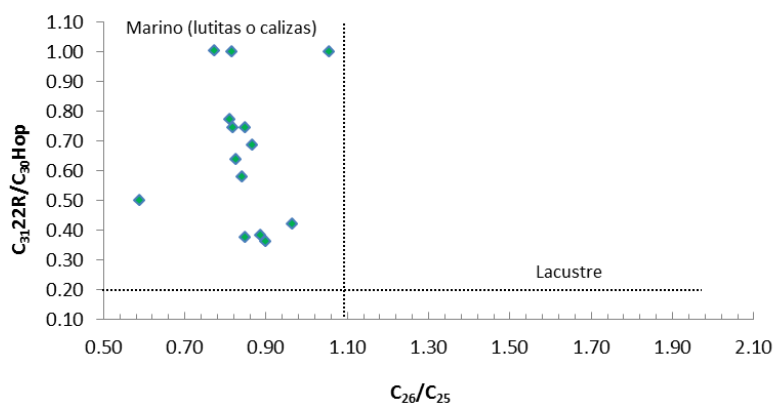


Figura 47. Relación entre $C_{31}22R/C_{30}$ hopano versus C_{26}/C_{25} (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452.

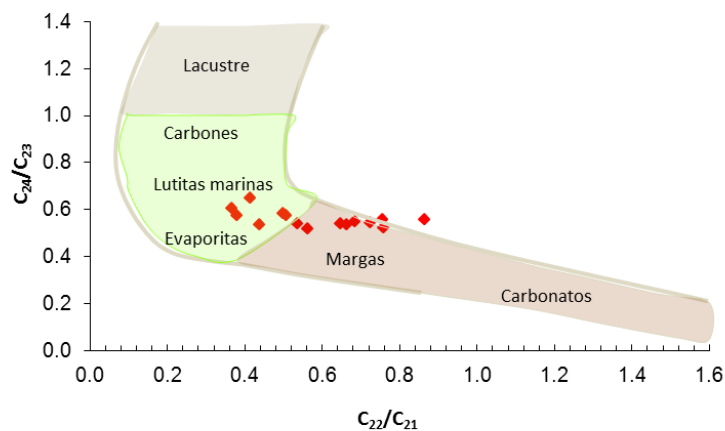


Figura 48. Relación entre C_{24-3}/C_{23-3} versus C_{22-3}/C_{21-3} (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452.

Los crudos generados por rocas fuente de litologías de carbonatos marinos y margas, presentan altos valores en la relación de C_{29}/C_{30} hopano y de los homohopanos $C_{35}S/C_{34}S$ consistentes con

ambientes de sedimentación anóxicas (tabla 12). Estas relaciones se utilizan para determinar crudos de diferente litologías (Peters et al., 2005). Luego, se graficaron (figura 49), observándose que la mayoría de los extractos de crudo del núcleo ES-452 se ubican entre litologías de lutitas marinas a carbonatos o margas, excepto dos muestras a las profundidades de 2914-A y 3046 pies con valores de $C_{29}/C_{30}\text{hopano} > 1,0$ que no se ubican directamente en las litologías antes mencionadas. De igual manera las muestras ubicadas a las profundidades 3226, 3247, 3950 y 4505 pies se ubican en el campo de ambientes lacustre. Todas estas características posiblemente sean consecuencia de biodegradación o no existe una explicación razonable para ello.

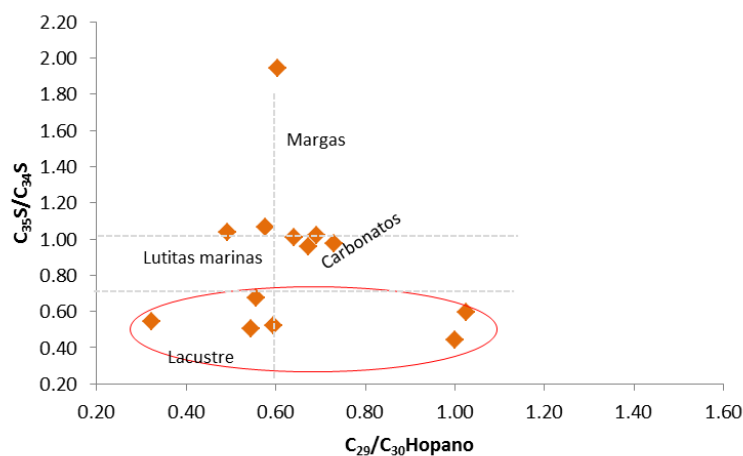


Figura 49. Relación entre $C_{35}S/C_{34}S$ versus $C_{29}/C_{30}\text{Hop}$ (Peters et al, 2005) para identificar tipo de litología de la roca generadora en los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452.

Los 2α -metilhopanos, observados en el fragmentograma $m/z = 205$, se consideran indicadores de cianobacterias y son de gran interés para la reconstrucción de condiciones tróficas (redes alimenticias) en las aguas marinas (Summons et al., 1999), teniendo una señal de intensidad relativa el metil hopano C_{31} . Las distribuciones de los 2α -metilhopanos correspondientes a cuatro de las muestras del núcleo, se presentan en la figura 50 con la presencia del C_{31} , permitiendo inferir que la materia orgánica es de tipo marino. Para un grupo de muestras, la señal del metil hopano C_{31} no se observó, como consecuencia de la biodegradación.

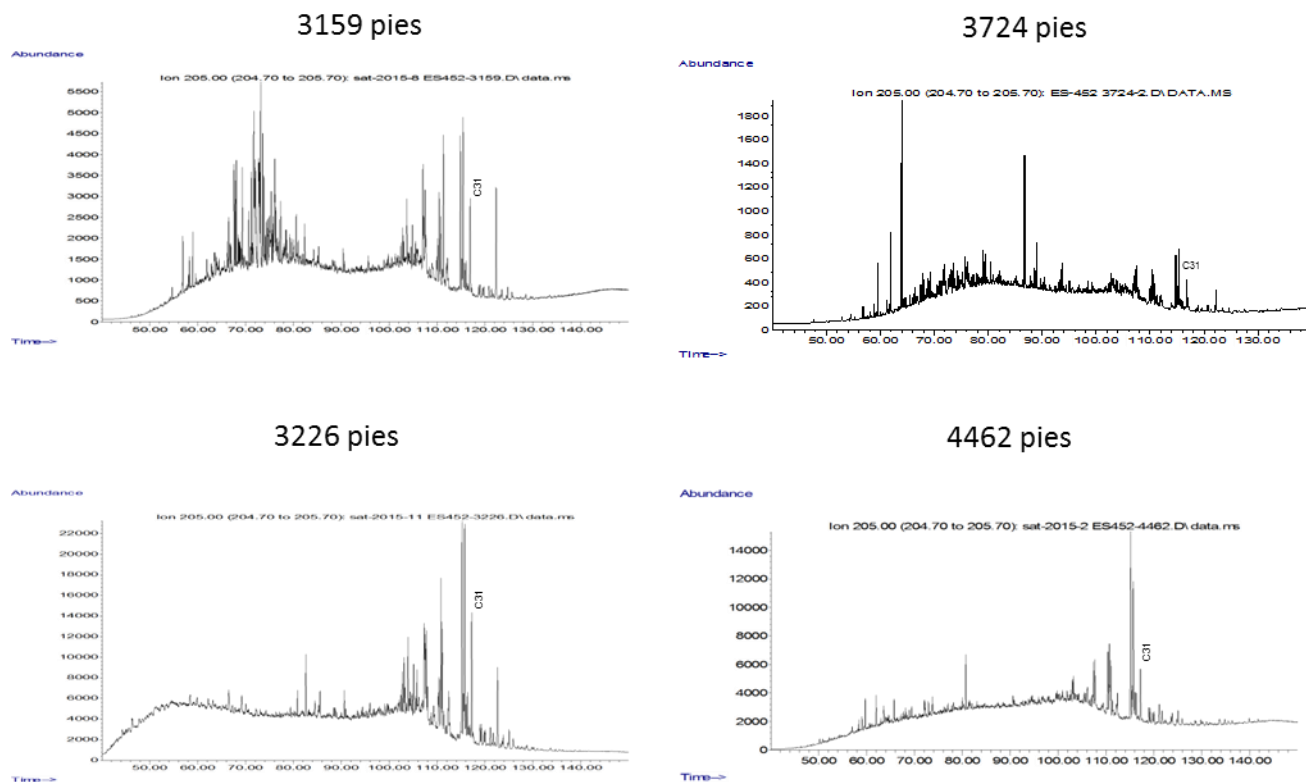


Figura 50. Distribución de los metilhopanos ($m/z = 205$) de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3724 y 4462 pies).

Al igual que otros terpanos, los lupanos como terpanos de 30 átomos de carbono pueden coeluir con el terpano $18\alpha(H)$ -oleanano y ser observados en los fragmentogramas $m/z = 412$, 397 o 369, cuyos espectro de masas son similares, intensificando su señal en éstos. En la figura 51, se muestran los fragmentogramas para 4 muestras identificados con una (↗). La identificación de esta señal soporta la presencia de los oleananos en estos extractos de crudo de las muestras de núcleo ES-452.

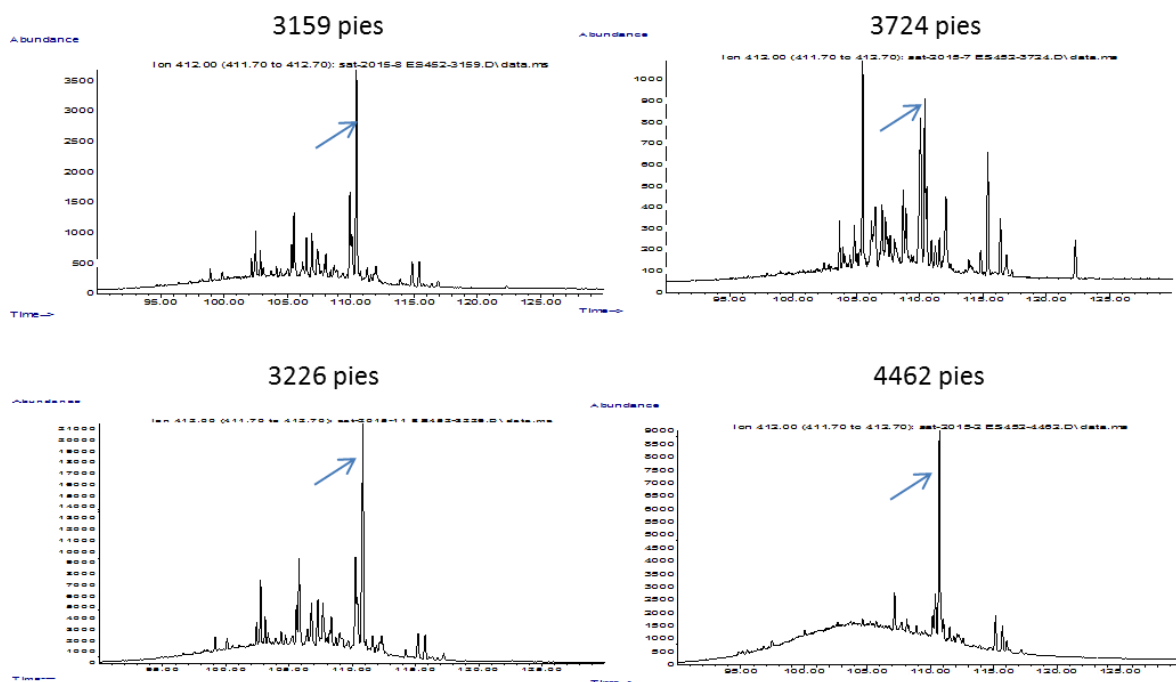


Figura 51. Fragmentogramas $m/z = 412$ de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3159, 3226, 3724 y 4462 pies, intensificada la señal con una $\uparrow$).

Los oleananos son terpanos pentacíclicos que se originan en los sedimentos a través de la alteración de los triterpenoides presentes en plantas angiospermas durante la diagénesis y catagénesis (Rullkotter et al., 1994). Tanto en crudos como en extractos de roca son indicadores de fuente de materia orgánica (Peters et al., 2015), específicamente de origen terrígeno proveniente de plantas angiospermas (Philp y Gilbert, 1982 Moldowan et al., 1994, Alberdi y López, 2000). La relación entre el $18\alpha(\text{H})$ -oleanano/ $(18\alpha(\text{H})\text{-oleanano} + \text{C}_{30}\text{hopano})$, conocida también como índice de oleanano se ha utilizado como una medida relativa del aporte de materia orgánica de origen terrígeno (Peters et al., 2005). Los valores menores al 10% corresponderían a un bajo aporte de materia orgánica terrígena y mayores al 30% sugieren un aporte mayor. En todas las muestras de extractos de crudo analizadas del núcleo ES-452, se detectó la presencia de señales del $18\alpha(\text{H})$ -oleanano. En la figura 52, se presenta una de las muestras (profundidad 4462 pies), donde se amplifica las probables señales del $18\alpha(\text{H})$ -oleanano. En la tabla 12, se presentan los rangos que oscilaron entre 2,3 a 28,8 % pero sin llegar a ser $> 30\%$, indicando variación en el aporte de la materia orgánica terrígena proveniente de angiospermas.

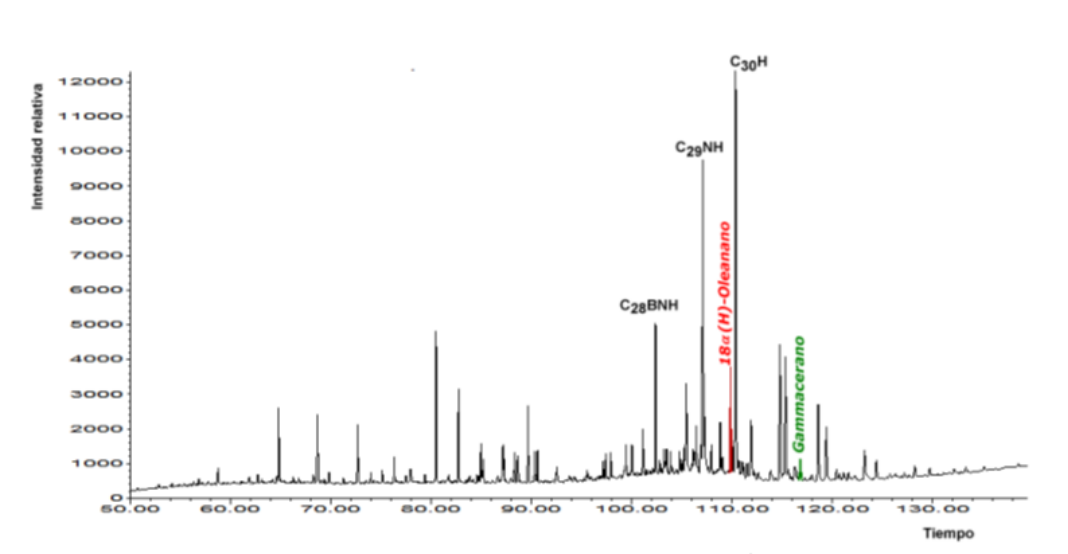


Figura 52. Distribución de terpanos donde se observa la presencia del $18\alpha(H)$ -oleanano para la muestra a 3226 pies.

En la figura 53, se muestra este biomarcador de aporte de materia orgánica en función de la profundidad y, exceptuando el tope y la base de la columna del núcleo ES-452, la sección intermedia mostró valores de $18\alpha(H)$ -oleanano cercanos al 30%, posiblemente el crudo que llegó a estos niveles intermedios tuvo aporte de materia orgánica terrestre.

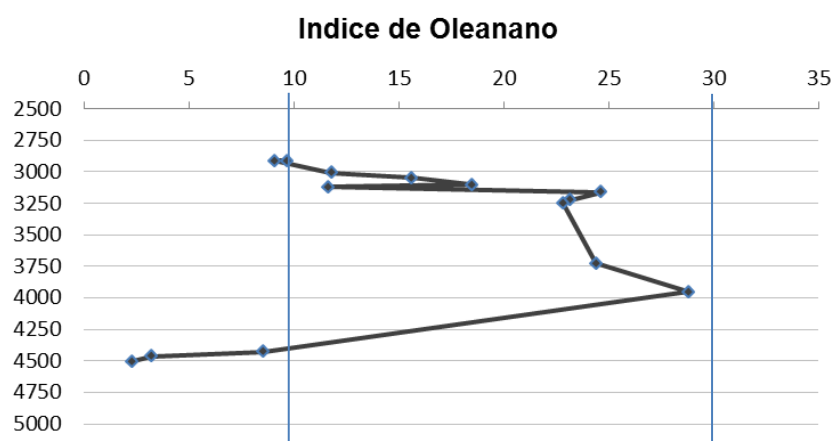


Figura 53. Distribución del $18\alpha(H)$ -oleanano versus la profundidad de las muestras del núcleo ES-452.

Otro biomarcador, el gammacerano está presente en concentraciones muy bajas en muchos bitúmenes y crudos, relacionándose a condiciones de sedimentación en ambientes acuáticos (marino o no marinos) con estratificación en la columna de agua, ya sea por salinidad o temperatura (Philp et al., 1989; Brocks y Summons, 2003 en Peters et al., 2005). Esta señal de intensidad moderada se observó en las muestras del núcleo ES-452 (figura 44), permitiendo calcular el índice de gammacerano (tabla 12) con valores entre 0,02 y 0,08; lo que sugiere que la sedimentación de la roca generadora de estos crudos no ocurrió en aguas estratificadas (Peters et al., 2005).

En la figura 54, se presenta el diagrama triangular de esteranos (C_{27} , C_{28} y C_{29}) y la ubicación de distintos campos de acuerdo a los organismos precursores y su relación con el ambiente de sedimentación, identificando tipos de crudos de diferentes litologías y facies orgánicas y, la posible litología de la roca fuente (Peters et al., 2005). La aplicación de este gráfico a los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452, sugiere que la fuente de la materia orgánica es de tipo marino y que la litología de la roca fuente es de tipo carbonatos a lutitas (figura 55). Con respecto a las relaciones de biomarcadores anteriores ya analizados, éstos resultados cotejan con el origen de la materia orgánica tipo marino y la litología de carbonatos a lutitas (Tabla II.8 del Apéndice II).

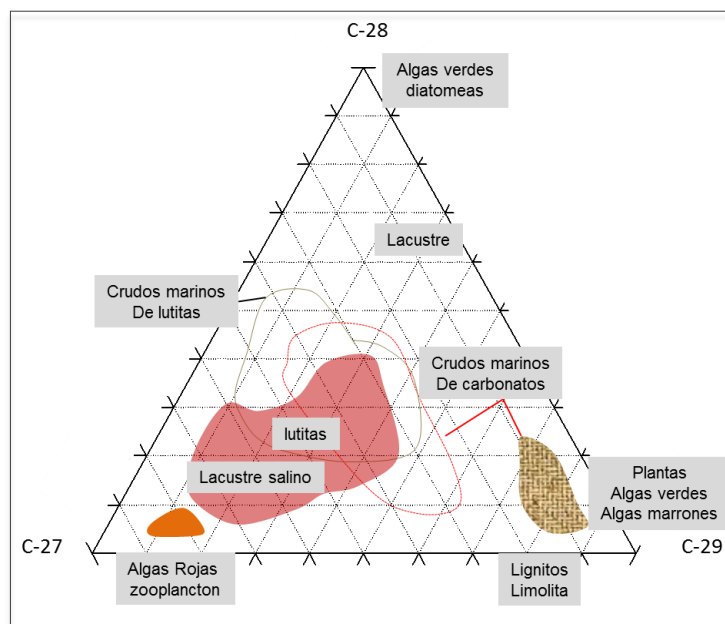


Figura 54. Distribución de esteranos, fuente de materia orgánica y tipo de litología (Moldowan et al., 1985).

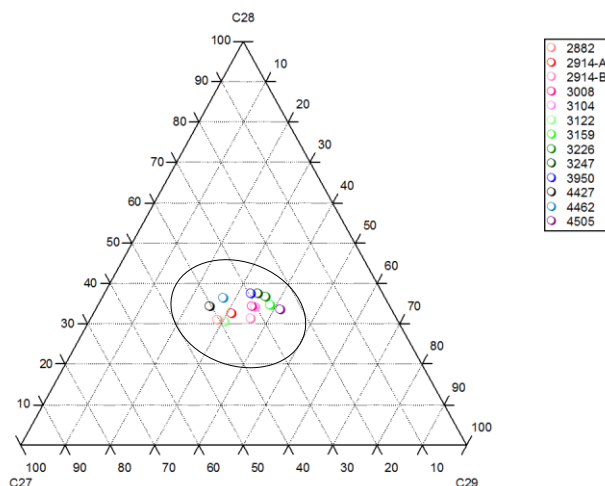


Figura 55. Diagrama ternario para esteranos del núcleo ES-452.

Por otra parte, la presencia de los cuatro isómeros del esterano C_{30} ($\alpha\alpha\alpha 20S$, $\alpha\alpha\beta 20R$, $\alpha\alpha\beta 20S$ y $\alpha\alpha\alpha 20R$) en los fragmentogramas $m/z = 217$ y 218 , excepto en 3 muestras (3046, 3724 y 4418 pies), apoya la fuente de materia orgánica de origen marino (Peters et al., 2005). Adicionalmente, el índice C_{30} esterano es una relación muy útil de estimar el aporte de materia orgánica (marina o terrígena) y su representación gráfica junto al índice de oleanano, permite identificar el aporte marino y terrígeno tanto en bitúmenes como en crudos (Peters et al., 2005). En la tabla 12, se presentan estas relaciones y en la figura 56, el gráfico entre ambas. De este gráfico se desprende variaciones en el aporte de materia orgánica de marino a terrestre en los extractos de crudo a lo largo del núcleo y que con la profundidad ha mostrado esta tendencia, vista con el índice de oleanano (figura 53).

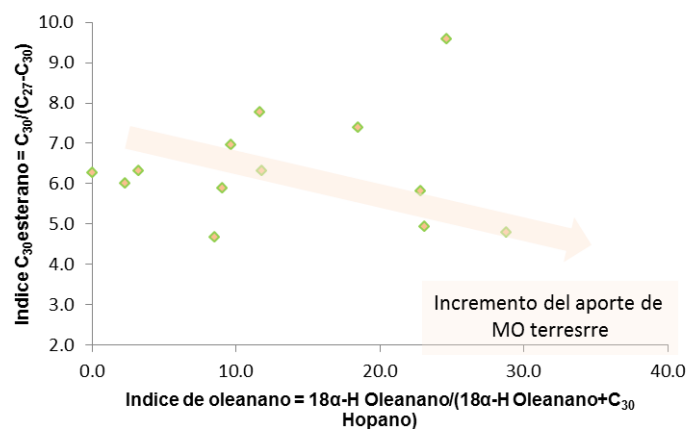


Figura 56. Índice de C_{30} esterano versus índice de oleanano como indicador de aporte de la materia orgánica para los extractos de las muestras del núcleo ES-452.

5.2.5.5 Biomarcadores aplicados a determinar madurez térmica

En la tabla 13, se resumen los biomarcadores obtenidos de los extractos de crudo de las muestras del núcleo ES-452 para inferir la madurez térmica de la roca fuente. En las muestras 3104 y 3226 pies, no se detectaron *n-alcános* en $m/z = 113$, adicionalmente de las ocho muestras analizadas por cromatografía de gases con detector FID, los valores de CPI son cercanos a uno. Valores de CPI cercanos a uno sugieren, pero no prueban que el crudo sea maduro, y su madurez debe ser determinada por otros indicadores que se discuten a continuación (Peters et al., 2005).

La determinación de relaciones derivadas del análisis de fragmentograma $m/z=191$ a partir de Tm (17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano) y Ts (18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano) permiten inferir madurez térmica Ts/(Ts+Tm) en intervalos de inmaduro a sobremaduro pero con una fuerte dependencia de la fuente de materia orgánica y de la litología de la roca fuente. Los rangos obtenidos de la relación Ts/(Ts+Tm) en las muestras de los extractos de crudo del núcleo ES-452 variaron entre 0,16 a 0,36. La figura 57 muestra esta relación de Ts/(Ts+Tm) en función de la profundidad, observándose que hacia la base y tope de la columna, la madurez térmica aumenta. Sin embargo, esta relación tiende a responder más por diferencias en la litología que por madurez (Peters et al., 2005). Los valores de la relación Ts/(Ts+Tm) obtenidos también se asocian a valores que infieren litología como lutitas entre 0,26 a 0,34 y a calizas cuando es menor a 0,25; y en la columna del núcleo, se observaron estos valores tanto hacia la base (calizas) como hacia el tope (lutitas), no permitiendo inferir si corresponden a niveles de madurez térmica.

Para confirmar esta respuesta observada con la relación Ts/(Ts+Tm), el cual respondió más por litología que por madurez térmica, se evaluarán otros biomarcadores que también infieren madurez, como es la relación 17 β ,21 α (H)–moretano/(17 β ,21 α (H)–moretano+17 α ,21 β (H)–hopano), el cual es utilizada para determinar madurez térmica. Los resultados obtenidos en los extractos de las muestras del núcleo ES-452, estuvieron entre 0,07 a 0,59; y a lo largo de la columna se pudo observar que tanto hacia el tope como a la base, los valores de esta relación decrecen tendiendo hacia 0,15; indicando un incremento de madurez térmica (figura 57.). También se realizó el análisis con la isomerización de homohopanos en C₃₁ o C₃₂ de los 17 α (H)-homohopanos. Los rangos obtenidos en los extractos de las muestras del núcleo ES-452 se encontraron con valores que permitieron inferir los niveles de madurez desde etapa de generación hasta el equilibrio. Al igual

que las otras relaciones anteriores, se graficó con la profundidad y hacia el tope y la base de la columna, alcanza el equilibrio térmico (figura 57). Basados en las observaciones de estas relaciones, tanto hacia el tope como a la base de la columna, la madurez incrementa. Para la relación anterior a la profundidad de 4418 pies no se calcularon estas relaciones.

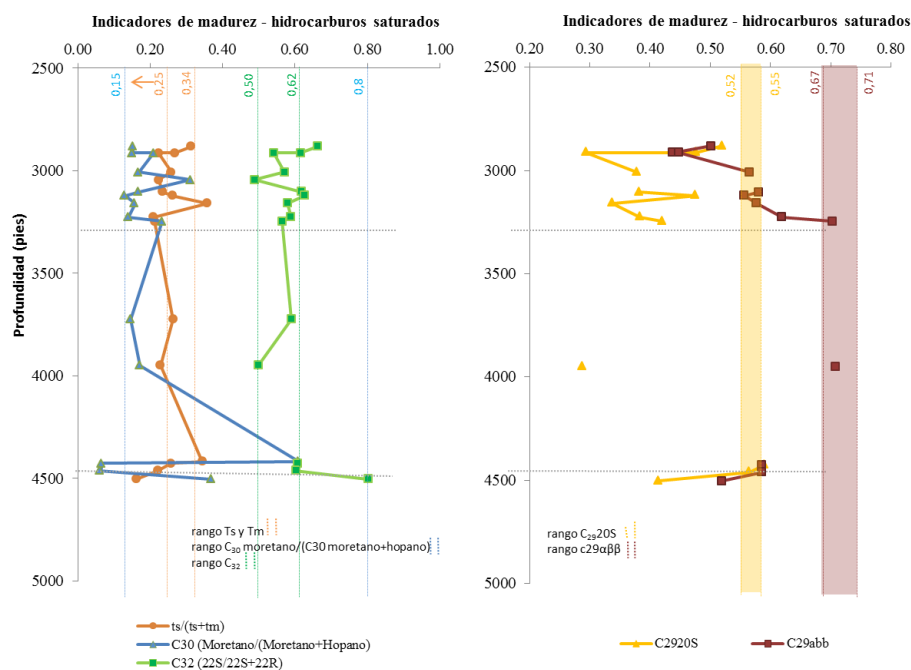


Figura 57. Indicadores de madurez para las relaciones $(Ts/Ts+Tm)$, $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano} + \text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$, $C_{29}(20S/20S+20R)$ y $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ y para las muestras del núcleo de ES-452.

La presencia de los isómeros S y R en la posición del carbono 20 (C-20) y los isómeros $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ y 14β , $17\beta(H)$, se utiliza para indicar la madurez de bitúmenes y crudos a partir de la epimerización del esterano C_{29} , correspondiente a las relaciones $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$. La relación $C_{29}20S/(C_{29}20S+C_{29}20R)$ con el incremento de la concentración del isómero 20S relativo al 20R en el esterano C_{29} está relacionado a la isomerización y a mayor estabilidad del 20S en comparación al 20R, y esto genera que la relación se incremente de valores de 0 a 0,50 (sedimentos inmaduros) y entre el rango de 0,52–0,55 cuando se alcanza el equilibrio de ambos isómeros (Peters et al., 2005). Los resultados obtenidos de esta relación fueron también graficados con la profundidad (figura 57) y la relación $C_{29}20S/(C_{29}20S+C_{29}20R)$ mostró que hacia la base se alcanza el equilibrio y hacia el tope la madurez incrementa. La relación $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ con el avance de la madurez de la roca fuente, produce un incremento en la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, de valores cercanos a cero hasta aproximadamente 0,70 y alcanza el equilibrio entre los valores de 0,67 a 0,71. Los resultados al ser

graficados con profundidad, mostraron que el equilibrio térmico no se ha alcanzado en la mayoría de las muestras, no pudiéndose utilizar para inferir madurez (figura 57). Sin embargo, en la figura 58, se muestra la gráfica que relaciona a ambos $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$, a partir de ella se observó más claramente que las muestras fueron generadas cerca del pico de ventana de petróleo a valores que alcanzaron el equilibrio térmico.

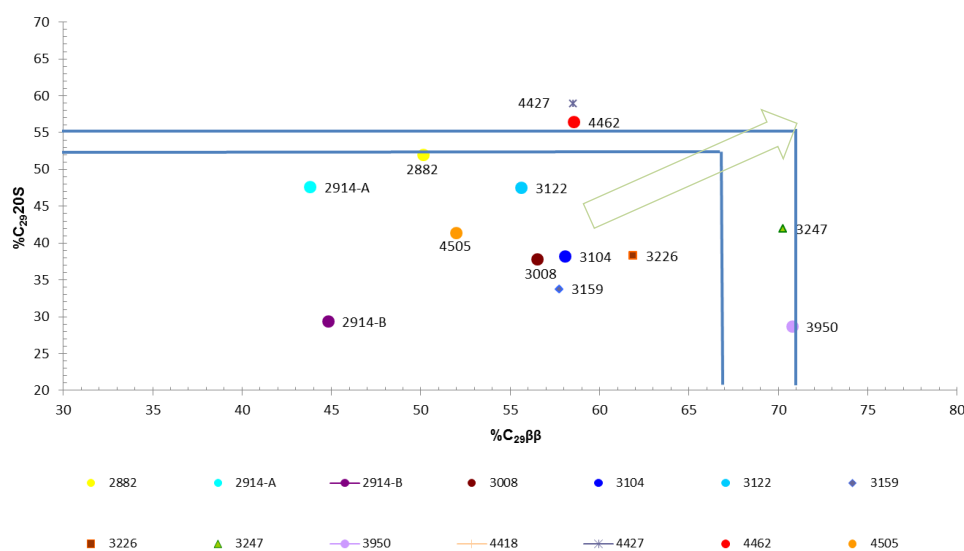


Figura 58. $C_{29}20R$ versus $C_{29}\beta\beta$ como relaciones indicadoras de madurez térmica para los extractos de las muestras del núcleo ES-452.

Con respecto a los valores de CPI mencionados en el párrafo inicial, sugiriendo que todas las muestras son maduras, los resultados de las otras relaciones $C_{30}moretano/(C_{30}moretano+hopano)$, $C_{32}(22S/22S+22R)$ y $C_{29}(20S/20S+20R)$, comprobaron que hacia la base y al tope de la columna del núcleo, la madurez es mayor.

Basado en el estudio de los biomarcadores en hidrocarburos saturados, aplicados a la determinación de la fuente de la materia orgánica, litología de la roca fuente, ambiente de sedimentación y madurez, y su relación a lo largo del núcleo ES-452, se pudo determinar en las muestras de extractos de crudo un origen de materia orgánica con predominio marino y con variaciones en las facies orgánicas de tipo terrígeno. Es así, que para la relación de los tricíclicos C_{26-3}/C_{25-3} y $C_{31}22R/C_{30}hopano$, se obtuvieron valores bajos, indicativo de un ambiente de sedimentación marino de la roca generadora y a lo largo de la columna, estas relaciones disminuyen hacia la base. Otros biomarcadores como el esterano C_{30} y el 2α -metil hopano C_{31} , observado en la mayoría de las

muestras a lo largo de la columna del núcleo, también soporta que el aporte de materia orgánica es de origen marino. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se observaron variaciones en las facies orgánicas a tipo terrígeno, esto fue corroborado con el biomarcador 18 α (H)-oleanano con la profundidad, y que exceptuando hacia el tope y la base de la columna del núcleo ES-452, la sección intermedia mostró valores que permitieron inferir que el crudo que llegó a estos niveles intermedios fue generado por una roca fuente con materia orgánica mixta (marino-terrígeno). Con respecto a la litología de la roca fuente a lo largo de la columna del núcleo, los tricíclicos C_{22-3}/C_{21-3} y C_{24-3}/C_{23-3} , mostraron variaciones en intervalos de tipo lutitas a tipo margas de ambiente marino. Al igual que las relaciones C_{29}/C_{30} hopano y de los homohopanos $C_{35}S/C_{34}S$, mostraron variaciones con la profundidad entre litologías de tipo lutitas a calizas, exceptuando algunos intervalos hacia el tope de la columna. En general todos los índices apuntan hacia las mismas litologías lutitas, calizas, margas, litología típica de la Formación Querecual considerada la principal roca fuente de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela (Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997)

Las condiciones de ambiente de sedimentación fueron de anóxicas a subóxicas, observación vista con la relación P/F con la profundidad, el cual mostró que disminuye (< 1) hacia la base de la columna del núcleo, infiriendo condiciones anóxicas, y sólo hacia los extremos de la columna, la relación fue mayor a 1, el cual infiere condiciones subóxicas a disóxicas. Así mismo, la relación C_{35}/C_{34} con la profundidad mostró también cambios de las condiciones de sedimentación que van de anóxicas a subóxicas y de subóxicas a anóxicas. En cuanto a la madurez, las variaciones en los niveles de madurez observadas, mostraron algunas muestras en etapas de inicio de generación y maduras hacia el tope y base de la columna del núcleo, a través de las relaciones, $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano}+\text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$ y $C_{29}(20S/20S+20R)$.

Probablemente estas variaciones vistas en la fuente de la materia orgánica, litología y condiciones en el ambiente de sedimentación de la roca fuente, sea respuesta de procesos de post-generación como mezclas de crudos y biodegradación, adicionalmente de distinta madurez durante el llenado de los yacimientos que representan esta columna estratigráfica del Área de Socororo.

5.2.6 Marcadores Aromáticos

Para los extractos de crudo del núcleo ES-452, los marcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos que se presentan a continuación corresponden a las distribuciones del fenantreno y sus isómeros (1-metil 2-metil 3-metil y 9-metil), del dibenzotiofenos y sus isómeros (1-metil, 3+2-metil y 4-metil). Estos se utilizaron como indicadores de madurez.

El índice *MDR* (*methyldibenzothiophene ratio*) se usa para determinar la madurez térmica y se calcula a través de la relación 4-metildibenzotiofeno/1-metildibenzotiofeno (4-MeDBT/1Me-DBT), esta relación aumenta con la madurez ya que el isómero 1-metildibenzotiofeno es menos estable térmicamente (Schou y Myrh, 1988). Los valores de *MDR* oscilaron entre 1,44 a 6,53 (tabla 14), y decrecen hacia el tope y hacia la base de la columna, lo que indica que aumenta la madurez (figura 59). Más adelante se comparará con otros biomarcadores para confirmar esta tendencia de madurez con la profundidad. Los fragmentogramas $m/z = 184$ (DBT) y 198 (Me-DBT) para muestras seleccionadas del núcleo ES-452, se presentan en la figura 60.

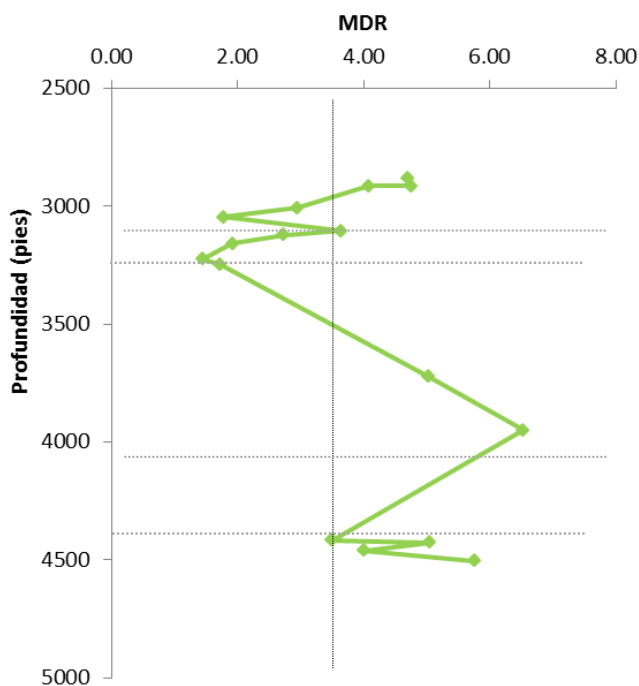
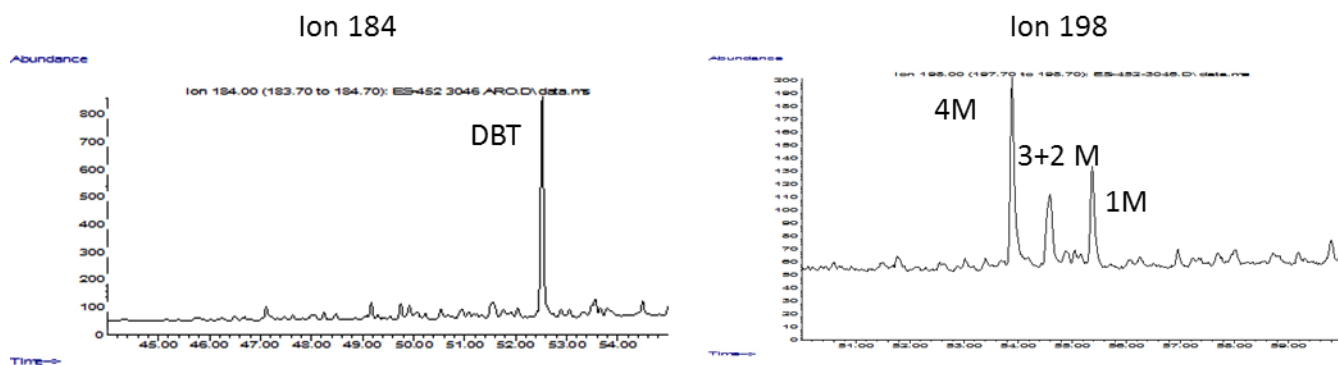
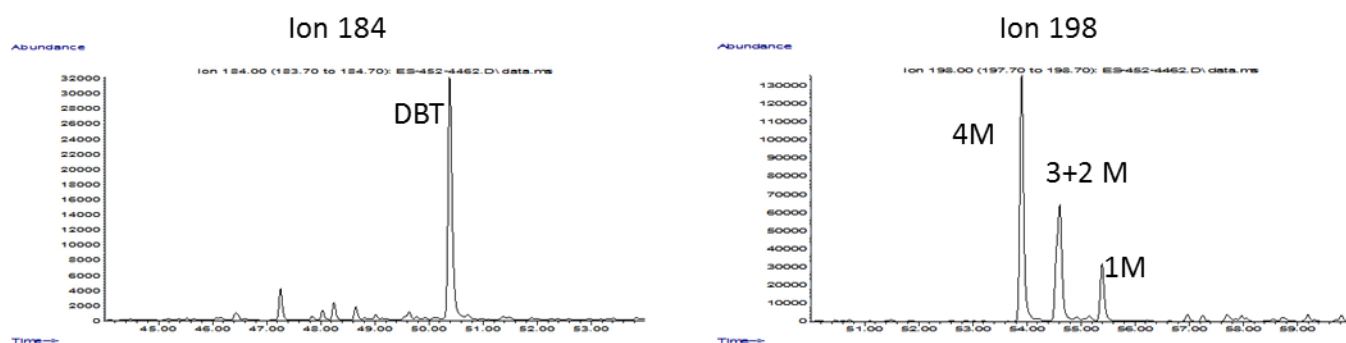


Figura 59. Índice *MDR* versus la profundidad.

3046 pies



4462 pies



4504 pies

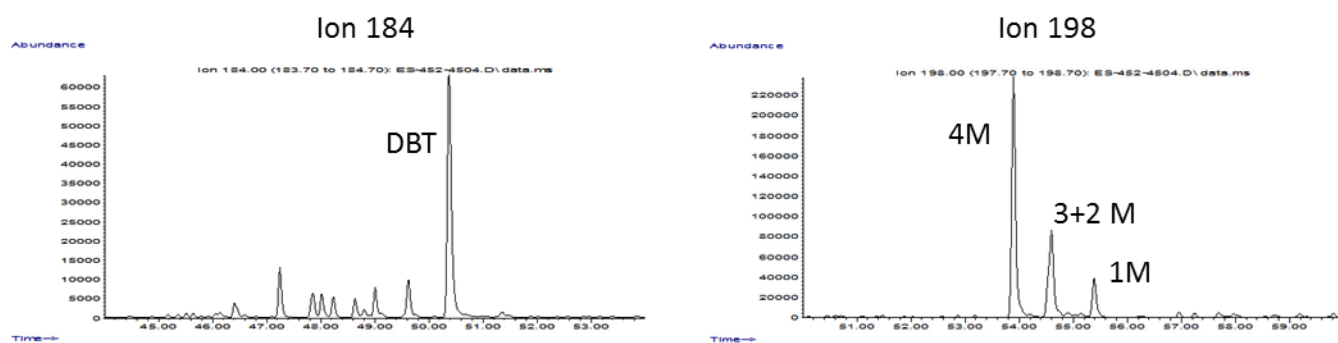


Figura 60. Fragmentogramas $m/z=184$ y 198 de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 3046, 4462 y 4504 pies).

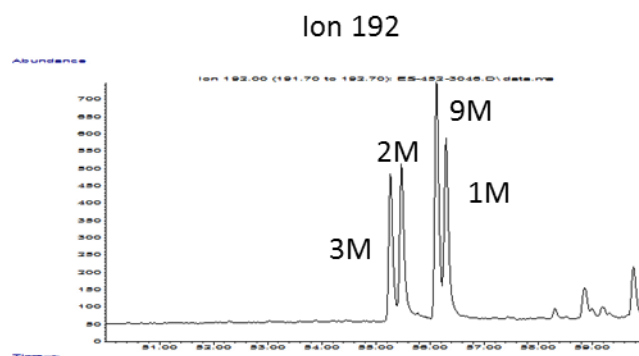
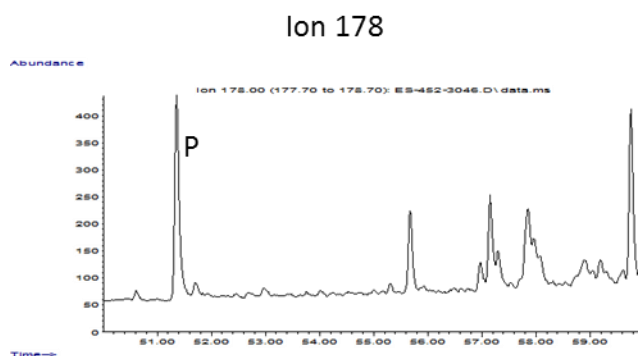
Tabla 14. Biomarcadores de marcadores aromáticos, para inferir madurez de la materia orgánica, $m/z = 178, 184, 192$ y 198 .

Profundidades	PP-1	PP-1 mod	MF-1	MF-1 mod	F/MF	Rc	MDR
2882	0,23	0,50	0,82	0,96	0,89	0,89	4,70
2914-A	0,47	1,05	0,96	1,03	0,25	0,97	4,74
2914-B	0,45	0,99	0,99	1,07	0,26	1,00	4,08
3008	0,44	0,91	1,35	1,40	0,10	1,21	2,95
3046	0,62	1,36	0,81	0,86	0,20	0,89	1,77
3104	0,36	0,72	0,64	0,74	0,94	0,78	3,63
3122	0,42	0,86	1,23	1,31	0,19	1,14	2,73
3159	0,48	1,09	0,74	0,82	0,45	0,84	1,92
3226	0,19	0,53	1,09	1,25	0,55	1,06	1,44
3247	0,33	0,77	0,90	1,02	0,50	0,94	1,71
3724	1,31	3,37	0,23	0,25	0,72	0,54	5,03
3950	0,49	1,10	0,98	1,04	0,21	0,99	6,53
4418	0,41	0,87	0,99	1,09	0,34	0,99	3,50
4427	0,33	0,69	1,26	1,38	0,29	1,16	5,04
4462	0,29	0,64	1,24	1,37	0,35	1,14	4,01
4504	0,28	0,62	1,18	1,32	0,40	1,11	5,76

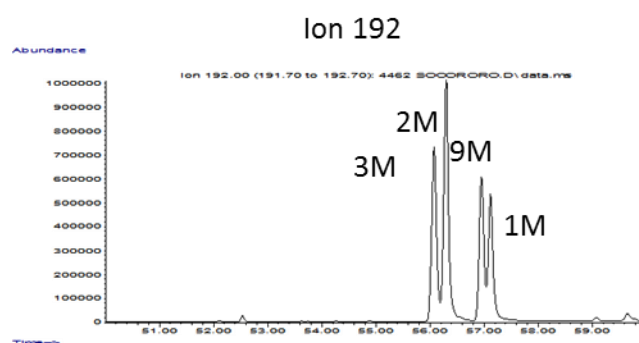
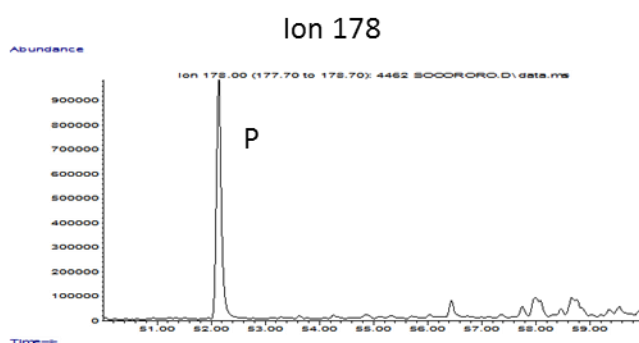
PP-1: Índice metilfenantreno-1: $1-MF/(2-MF+3-MF)$ (Alexander et al., 1986), MF: metilfenantreno,
PP-1_{modificado}: Índice metilfenantreno-1_{modificado}: $(1-MF+9-MF)/(2-MF+3-MF)$ (Cassani et al., 1988),
MF-1: Índice metilfenantreno: $1,5*(3-MF+2-MF)/(F+9-MF+1-MF)$, F: fenantreno y MF: metilfenantreno (Radke et al., 1982),
MF-1_{modificado}: $1,89*(2-MF+3-MF)/(F+1,26*(1-MF+9-MF))$ (Cassani et al., 1988),
Rc: Reflectancia de vitrinita calculada: $(0,6*MF-1) + 0,4$ (Radke et al., 1983),
MDR (methyl dibenzothiophene ratio): 4-MeDBT/1-MDBT (Schou y Myhr, 1988)

El fenantreno (F) y sus isómeros metilados (1-metil, 2-metil, 3-metil, 4-metil y 9-metil) se utilizan para la determinación de la madurez térmica de bitúmenes y crudos, 4 de los 5 isómeros son utilizados (3-metil, 2-metil, 9-metil y 1-metil), basados en su estabilidad térmica (Radke y Welte, 1981; Cassani et al., 1988). En la figura 61 se muestran los fragmentogramas $m/z = 178$ para el fenantreno y 192 sus isómeros de 3 muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452.

3046 pies



4462 pies



4504 pies

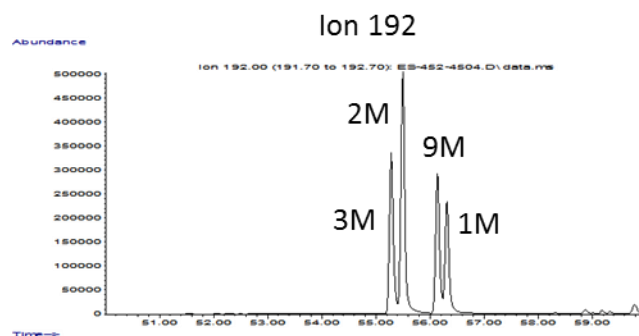
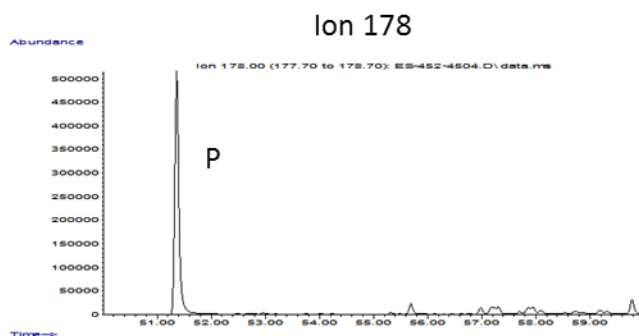


Figura 61. Fragmentogramas $m/z=178$ y 192 de los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452 (profundidades: 2914-B, 3046, 4462 y 4504 pies).

A partir del fenantreno y sus isómeros metilados, se puede estimar el índice metilfenantreno propuesto por Alexander et al. (1986), Cassani et al. (1988) y Radke et al. (1982), basados en el patrón de distribución de los 4 homólogos metilados del fenantreno, los cuales presentan cambios progresivos con la madurez (Radke et al., 1983). Al aumentar la madurez, ocurre un incremento en la concentración de los isómeros 2 y 3-MF con respecto a los isómeros 1 y 9-MF, como

consecuencia de reacciones de arreglo que los favorece a los primeros ya que son energéticamente más estables (Tissot y Welte, 1984). Estos indicadores se presentan en la tabla 14 (PP-1, PP-1modificado, MF-1 y MF-1_{modificado}) y se estimaron a partir de los fragmentogramas $m/z = 178$ y 192 . Los índices de metil fenantreno PP-1 y PP-1_{modificado} de las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452 se encontraron en el rango 0,19 a 0,62 y 0,50 a 1,36; a medida de que aumente la madurez térmica, estos índices disminuyen, y con respecto a la profundidad se observó esta tendencia hacia el tope y hacia la base. Los índices de MF-1 y MF-1_{modificado}, se encontraron entre 0,64 a 1,35 y 0,82 a 1,40 respectivamente, a medida de que aumente la madurez térmica, estos índices aumentan, y con respecto a la profundidad se observó esta tendencia hacia el tope y hacia la base. En la figura 62, se muestra la gráfica de los diferentes índices calculados.

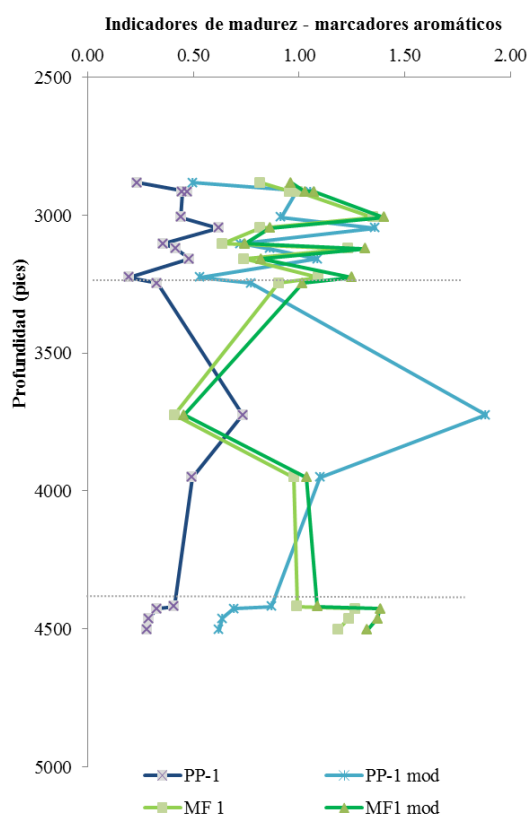


Figura 62. Índices de MF (tabla 14) versus la profundidad.

Con estos índices calculados de metil dibenzotiofeno *MDR* y los cuatro índices de metilfenantreno, se pudo apreciar que los niveles de madurez a lo largo de la columna son similares hacia el tope y base, infiriendo mayor madurez, como fue observado con los resultados obtenidos de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados, más adelante se integrarán estos resultados para los biomarcadores y marcadores de ambas fracciones de hidrocarburos.

La reflectancia de vitrinita calculada (R_c) se obtiene a través del índice de metilfenantreno (MF-1) (tabla 14). Si el valor de MF-1 es menor a 2,2, se utiliza la ecuación $R_c = 0,6 * MF\ 1 + 0,4$ y si es mayor a 2,9 se utiliza la ecuación $R_c = -0,6 * MF\ 1 + 2,3$; permitiendo determinar la reflectancia de la vitrinita calculadas como una medida de la madurez de la roca fuente. Para las muestras analizadas los valores de MF-1 fueron menores a 2,2 (0,61 a 1,35; tabla 14), se estimó la reflectancia de vitrinita (R_c) a través de la primera ecuación. Los valores calculados de R_c varían entre 0,54 a 1,21 (tabla 14). Una vez estimada R_c , se determinó la etapa de madurez, utilizando el gráfico propuesto por Radke et al. (1986), y se obtuvo que las muestras abarcan casi todo el rango del valor de la R_c estimada entre 0,65 a 1,35% de R_m , lo que explica que las muestras se ubican en niveles de madurez que va en incremento (figura 63). Para poder dar una mejor explicación sobre este rango amplio de nivel de madurez, más adelante se mostrarán los parámetros MF-1 y R_c con la profundidad.

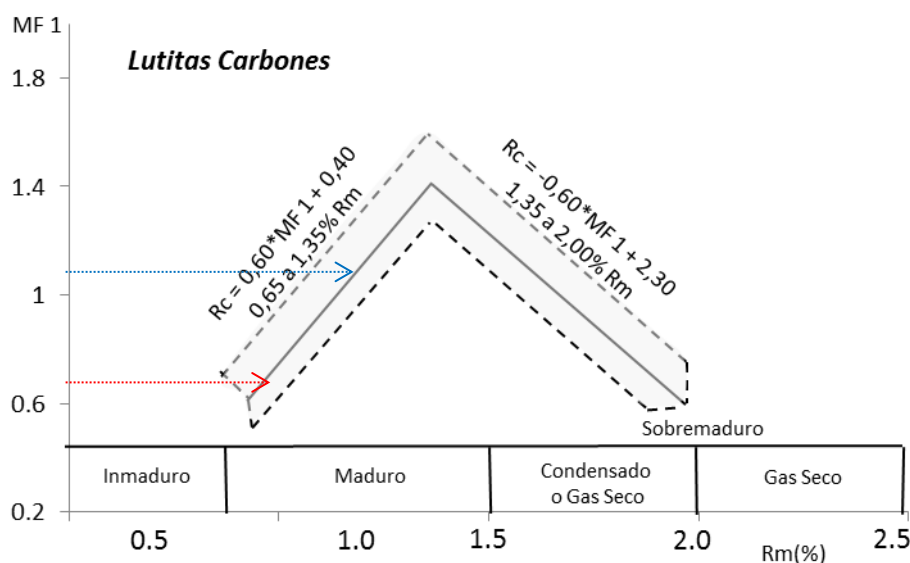


Figura 63. Gráfico para el cálculo de R_c (Radke et al., 1986).

Otra manera de graficar este índice, es el propuesto por Kvalheim et al. (1987) y Radke et al. (1983; 1984), que se presenta en la figura 64. En este gráfico se establecen como referencia tres zonas de madurez: (a) $R_c < 0,7$ madurez temprana; (b) ventana de petróleo con $0,7 < R_c < 1$ y (c) muy maduras con $R_c > 1$. En las muestras de extractos de crudos del núcleo ES-452 se observó que las muestras 2882, 3046, 3104 y 3159 pies, los niveles de madurez se ubican en el rango de ventana de petróleo, otro grupo de muestras ubicadas a 2914-A, 2914-B, 3122, 3226, 3950, 4418, 4427 y 4462

pies, mostraron un nivel de madurez mayor, no apreciando si existe alguna tendencia con la profundidad. Para validar estos resultados observados en este gráfico, tanto el índice de metilfenantreno como la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) se graficaron en función de profundidad y se relacionaron con el resto de relaciones calculadas de los marcadores aromáticos ya mencionadas anteriormente, con la finalidad de observar tendencias a lo largo de la columna, y se observó que las muestras que presentaron incremento en la madurez, están también ubicados hacia el tope y la base de la columna del núcleo (figura 65).

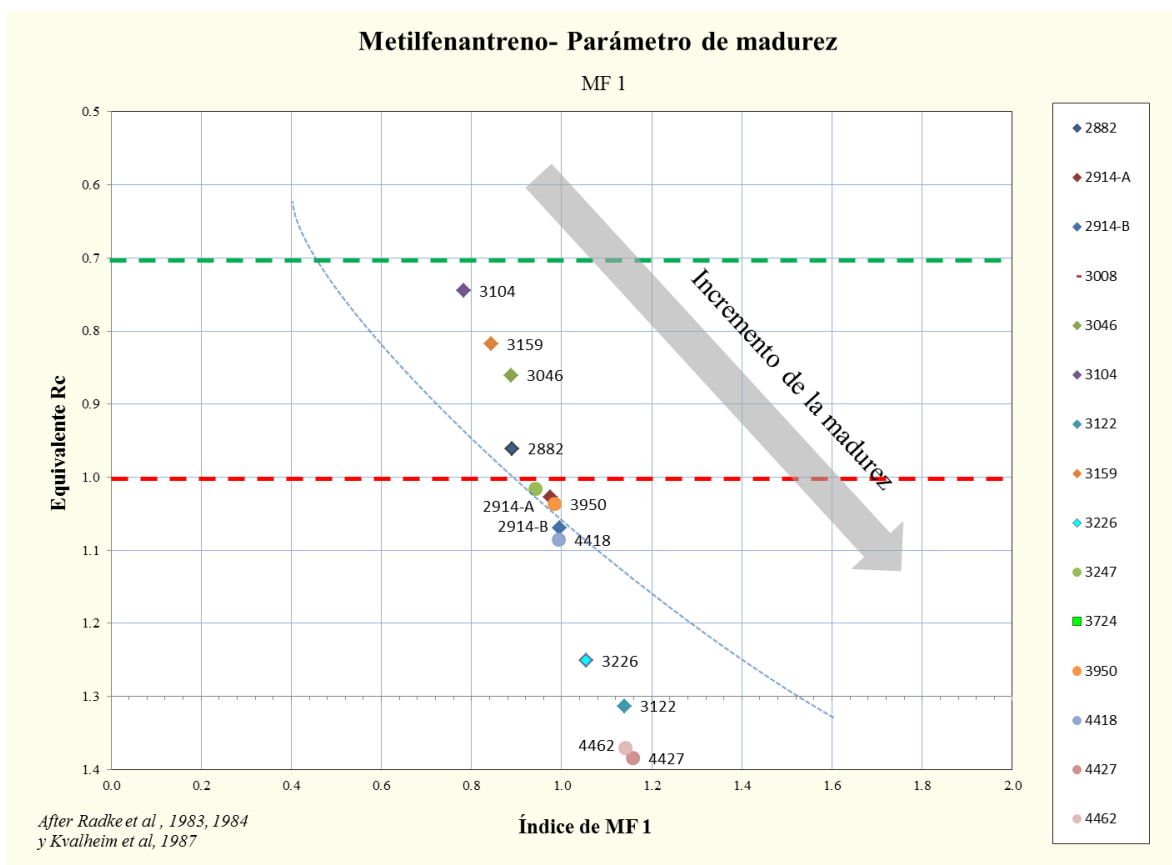


Figura 64. Gráfico de la reflectancia de la vitrinita calculada (Rc) vs el índice metilfenantreno MF-1 (Kvalheim et al., 1987; Radke et al., 1983; 1984).

Basado en el estudio de los marcadores aromáticos, se puede determinar que las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, presentaron variaciones en los niveles de madurez, indicando que éstas se encuentran entre madurez temprana o inicio de ventana a maduras (Tabla II.11 del Apéndice II).

También existe correspondencia entre las relaciones de madurez calculadas a partir de los marcadores aromáticos y las obtenidas de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados discutidos en secciones anteriores. En la figura 65, se presentan éstas con la profundidad, donde se observan las relaciones $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano} + \text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$, $C_{29}(20S/20S+20R)$ y $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ y los índices *MDR*, metilfenantreno y reflectancia de vitrinita calculada (*Rc*), sugiriendo incremento de la madurez hacia la base y tope del núcleo ES-452, excepto en la relación $Ts/(Ts+Tm)$, el cual presentó relación con madurez hacia el tope, probablemente por ser un parámetro controlado tanto por la madurez como por la litología de la roca generadora, y el esterano $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ no alcanzó el equilibrio térmico en la mayoría de las muestras. La relación del esterano $C_{29}(20S/20S+20R)$ mostró hacia la base se alcanza el equilibrio, la relación $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano} + \text{hopano})$, los valores tienden hacia 0,15; lo que indicó mayor madurez hacia el tope y la base de la columna del núcleo. En tanto, la relación $C_{32}(22S/22S+22R)$, presentó que las muestras tendieron al equilibrio térmico también hacia la base y el tope de la columna. En los índices de *MDR*, MF-1 y *Rc* con la profundidad, también se observó que hacia la base, tanto el *MDR* como la *Rc* incrementan, lo que se traduce como incremento en la madurez, y que el índice del metil fenantreno disminuye en el mismo sentido. Lo que muestran estas relaciones, es que la misma tendencia en los niveles de madurez fue observada en todas ella, mayor madurez hacia la base y tope de la columna del núcleo ES-452.

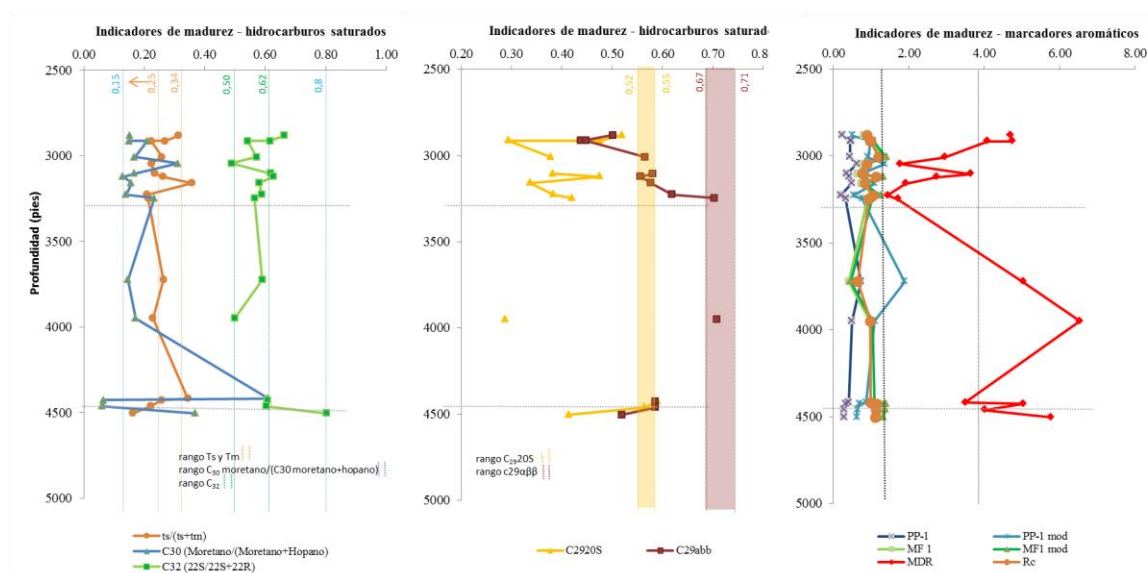


Figura 65. Gráficos de las relaciones que infieren madurez térmica relaciones $(Ts/(Ts+Tm))$, $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano}+C_{30}\text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$, $C_{29}(20S/20S+20R)$ y $C_{29}\beta\beta/(C_{29}\beta\beta+C_{29}\alpha\alpha)$ y los índices de dibenzotiofeno y metilfenantreno, y *Rc*.

También se relacionaron los resultados de la composición SARA de los extractos de crudo con algunos biomarcadores en función de la profundidad. Los biomarcadores para inferir madurez como $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano}+C_{30}\text{hopano})$ e índice de metilfernantreno (1-MF) fueron relacionados en profundidad con las concentraciones SARA, para observar posibles tendencias entre las concentraciones de resinas+asfaltenos con los índices que infieren madurez tanto en los biomarcadores de hidrocarburos saturados como en los marcadores aromáticos (figura 66). De los resultados obtenidos, a lo largo de la columna del núcleo no se observó tendencia de la madurez con los resultados de la composición SARA pero si con procesos de alteración como biodegradación se podría tener alguna tendencia que más adelante serán referidos.

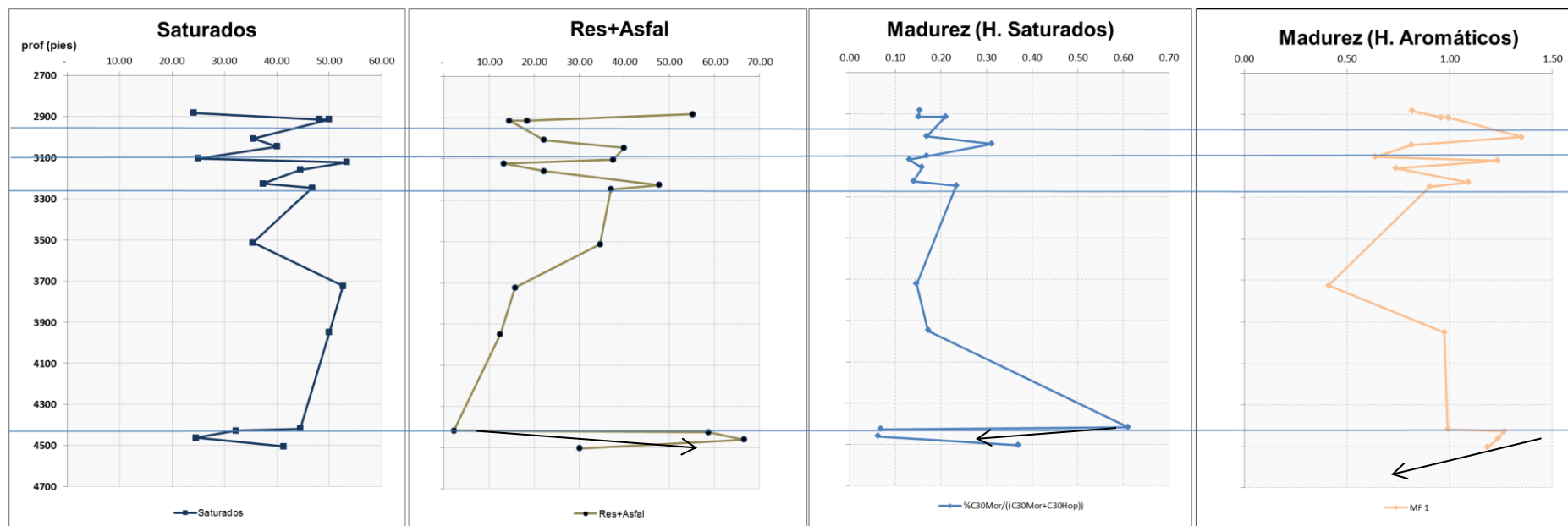


Figura 66. Comparación de las composiciones SARA con madurez con las muestras del núcleo en el pozo ES-452.

5.2.7 Procesos post- generación

En el fragmentograma $m/z = 113$ y los *FID* de los extractos de las muestras del núcleo ES-452 mostrados en la sección 5.2.5.1, se observó la presencia de los *n-alcanos* de baja masa molecular (menores a C_{25}) disminuidos en intensidad relativa, al igual que los isoprenoides acíclicos pristano y fitano, donde sus señales están disminuidas en intensidad relativa comparadas con los *n-alcanos* de baja masa molecular ($<n-C_{25}$) en todas las muestras, en algunas otras sin la presencia de pristano, fitano y de los *n-alcanos* $n-C_{17}$ y $n-C_{18}$, tales como las ubicadas a las profundidades de 2882, 2914-A, 3026, 3140, 3122, 3226 y 4418 pies y la presencia de una línea base alterada o una UCM (*Unresolved Complex Mixture*) en 10 de las muestras (2882, 2914-B, 3008, 3046, 3122, 3226, 3247, 3950, 4427 y 4462 pies), indicio del inicio de un proceso de biodegradación (López, 2013). En la tabla 15, se presenta un resumen de las alteraciones observadas en estas muestras y en el Apéndice II algunos fragmentogramas y *FID*.

Los análisis realizados en los fragmentogramas $m/z = 177$ y $m/z = 191$, de los terpanos (mostrados en la sección 5.2.5.2), se observó la presencia de 25-norhopanos en los hopanos C_{28} , C_{29} y C_{30} , en 15 muestras (sólo la muestra ubicada a 4418 pies, no se observaron las señales en el $m/z = 177$), y en trazas algunos homohopanos C_{31} y C_{32} en 8 muestras ubicadas a 2882, 2914-A, 2914-B, 3008, 3104, 3122, 4427 y 4462 pies. Los hopanos desmetilados en las posiciones D_{27} , D_{28} y D_{29} en los fragmentogramas $m/z = 177$, son conocidos como D_{27} -trishnorhopano, D_{28} -dinorhopano y D_{29} -bishnorhopano. En la figura 67, se presentan 2 muestras y algunas representativas en el Apéndice II. La presencia de estos hopanos desmetilados a lo largo de la columna del núcleo ES-452, indica que la alteración afectó severamente a estos crudos.

Tabla 15. Biomarcadores indicadores de biodegradación muestras de extractos de crudo núcleo ES-452.

Profundidad	UCM	25-norhopanos	28,30 DNH	25,28,30 THN	Esteranos C ₂₇ , C ₂₈ y C ₂₉ , m/z=217	Pregnano (C ₂₀) y Homopregnano (C ₂₁) m/z=217	Metyl Esteranos m/z=231	Diasteranos m/z=259
2882	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterados	Incremento señal	Alterado	Alterado
2914-A	NP	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	No alterados		No alterado	No alterado
2914-B	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	No alterados		No alterado	No alterado
3008	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	No alterados		No alterado	No alterado
3046	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	No alterados		No alterado	No alterado
3104	NS	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	No alterados		No alterado	No alterado
3122	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterados	Incremento señal	Alterado	Alterado
3159	NP	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
3226	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
3247	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
3724	NP	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	NS		Alterado	Alterado
3950	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
4418	NP	NS	NS	NS	NS		NS	NS
4427	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
4462	si	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado
4505	NP	Presente en niveles de trazas	Presente	Presente	Alterado	Incremento señal	Alterado	Alterado

UCM: unresolved complex mixture

28,30 DNH: Dinorhopano; 25,28,30 THN: Trisnorhopano

Esteranos: m/z=217: C₂₀ y C₂₁; Metyleranos: proveniente del fragmentograma m/z=231 y Diasteranos: provenientes del fragmentograma m/z=259

NS: no hubo señal; NP: no presente

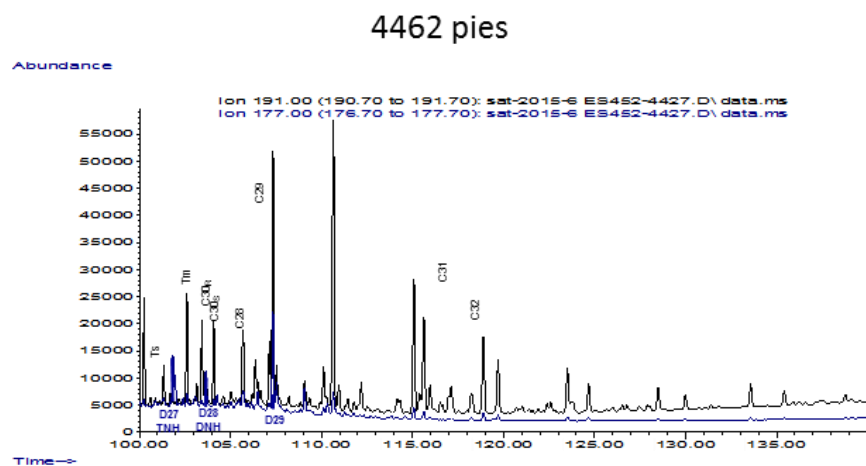
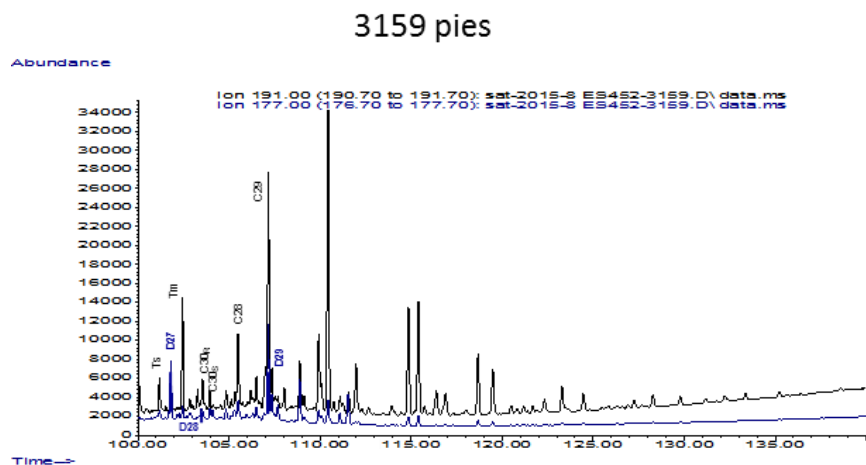


Figura 67. Fragmentogramas $m/z = 191$ y 177 de muestras del núcleo en el pozo ES-452 (profundidades 3159 y 4462 pies).

Para determinar si hubo alteración de los esteranos ($m/z = 217$), se analizaron junto a los fragmentogramas $m/z = 259$ (diasteranos) y $m/z = 231$ (metilesteranos) de las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, como evidencia de procesos post-generación. En la figura 68 se muestran los fragmentogramas de 3 muestras y algunas representativas en el Apéndice II, donde se observó la alteración de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , pregnano (C_{20}), homopregnano (C_{21}) están presentes y la intensidad de los diasteranos es baja, asociado a la litología de la roca generadora, en la tabla 15, se resumen estas observaciones de biomarcadores indicadores de biodegradación. Las muestras ubicadas a 2882, 3122, 3159, 3226, 3247, 3950, 4427, 4462 y 4505 pies, presentaron degradación en

los isómeros $\alpha\alpha\alpha$ (20R) y $\alpha\beta\beta$ (20R) ligeramente mayor que en los $\alpha\beta\beta$ (20S) y $\alpha\alpha\alpha$ (20S) de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} , así como también incremento en las señales del pregnano (C_{20}), homopregnano (C_{21}) y de los diasteranos, indicando que están alterados los esteranos regulares. En la figura 69, se comparan dos muestras a 3122 (no alterada) y 4462 pies (alterada), donde se observó esta degradación de los esteranos pregnano (C_{20}) y homopregnano (C_{21}).

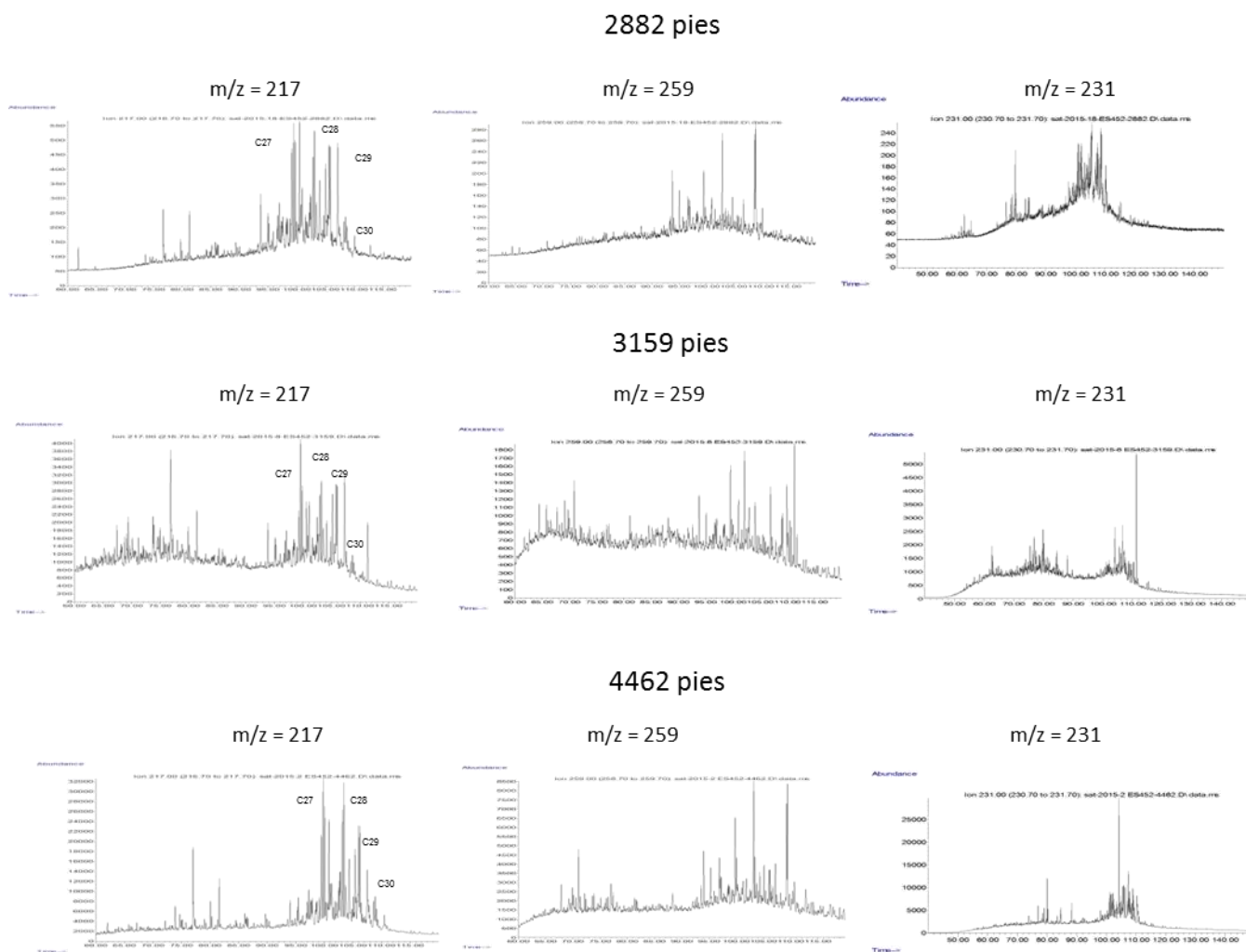


Figura 68. Fragmentogramas $m/z= 217$, 259 y 231 con las muestras de los extractos de crudo del núcleo en el pozo ES-452.

3122 pies

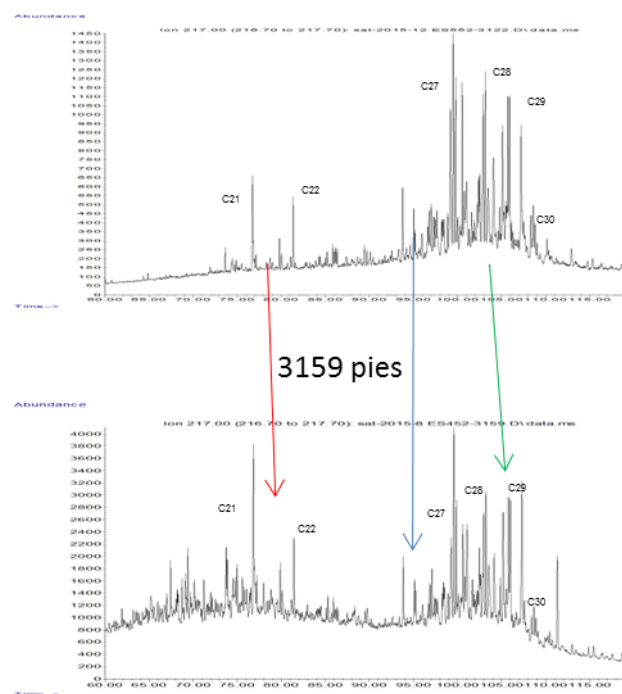


Figura 69. Comparación de los esteranos en el fragmentograma $m/z=217$ en las muestras a 3122 y 3159 pies.

La presencia de *n-alcanos* de baja y de alta masa molecular como pristano y fitano vistos en los fragmentogramas $m/z=113$ y en los *FID*, la alteración de los terpanos pentacíclicos C_{29} y C_{30} , la presencia de 25-norhopanos, con ligera alteración de los esteranos regulares (C_{27} al C_{29}), incremento de la intensidad de la señal del pregnano (C_{20}) y homopregnano (C_{21}) y diasteranos con respecto a los esteranos en algunas de las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, sugieren que estas muestras presentaron diferentes cargas de crudos, los cuales fueron sometidos a distintos niveles de biodegradación, una carga cuya alteración alcanzo niveles severos, basado en la presencia de 25-norhopanos y ligera alteración de los esteranos regulares (C_{27} al C_{29}), y otra carga, cuya alteración de los *n-alcanos* y pristano y fitano, es incipiente.

Con respecto a la relación entre la biodegradación con los resultados de la composición SARA, se observó correspondencia entre las muestras que obtuvieron mayores concentraciones de resinas+asfaltenos con aquellas que mostraron biodegradación severa referidos a la alteración de la línea base (*UCM*) en los *n-alcanos*, presencia a nivel trazas de 25-norhopanos con esteranos regulares

ligeramente alterados, tales como las ubicadas a las profundidades de 2882, 3226, 3247, 4427, 4462 y 4505 pies.

En la próxima sección, se analizará la variabilidad de crudos en la columna estratigráfica de los extractos de crudos en el núcleo ES-452, comparando los resultados de biomarcadores con los resultados de la muestra de crudo del pozo ES-452 obtenida en el trabajo de López et al. (2015).

5.2.8 Variabilidad de los de extractos de crudos con el crudo libre

Como se ha mencionado con anterioridad, la columna del núcleo ES-452 ha mostrado variabilidad en los extractos de crudos contenidos en ella, tanto en la fuente de la materia orgánica con niveles de madurez distintos hacia la base y tope con respecto a toda la columna, y adicionalmente en los niveles de biodegradación. Por lo que se sugiere que es producto de mezclas de crudos.

Para validar esta propuesta, se compararon los resultados de la muestra 10 (crudo) del pozo ES-452 (arena U-2) del trabajo de López et al. (2015) con la muestra 17 de los extractos de crudo del núcleo ES-452. En la tabla 16, se presentan las relaciones de $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30} \text{moretano}/(C_{30} \text{moretano} + \text{hopano})$, de isomerización del esterano $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$, índices de oleanano, gammacerano y C_{30} esterano. En cuanto a relación de $Ts/(Ts+Tm)$, ambas muestras presentaron valores similares, no permitiendo establecer diferencias en el nivel de madurez, en cambio la relación $C_{30} \text{moretano}/(C_{30} \text{moretano} + \text{hopano})$, se pudo observar diferencias entre el crudo adsorbido (muestra 17 de los extractos de crudo del núcleo) y el crudo libre (muestra 10 de crudo) en cuanto a madurez. Las relaciones de isomerización del esterano $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$, e índices de oleanano y C_{30} esterano de ambas muestras, se presentan en las figuras 70 y 71, observándose también diferencias entre el crudo adsorbido y el crudo libre en cuanto a madurez y al origen de la materia orgánica de la roca fuente.

Tabla 16. Comparación muestras de crudo y de extractos de crudo del núcleo ES-452 para las relaciones de isomerización del esterano $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$, $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{30} \text{moretano}/(C_{30} \text{moretano} + \text{hopano})$ e índices de oleanano, gammacerano y C_{30} esteranos.

Muestra	Tipo	Arena	$Ts/(Ts+Tm)$	$C_{30}M/(C_{30}M+H)$	$C_{29}20S$	$C_{29}\alpha\beta\beta$	Gamm	Olean	C_{30}
10	crudo	U-2	0,14	0,06	0,55	0,53	ND	ND	0,1
17	Extractos MOS	U-2	0,16	0,37	0,41	0,52	0,03	2,30	0,06

ND: no determinado por ausencia de la señal de oleanano

Con respecto al índice de gammacerano, no fue detectado en la muestra de crudo debido a la ausencia de este biomarcador y en los extractos de crudo si se observó, con una señal de baja intensidad, que indicó condiciones de sedimentación en ambientes acuáticos (marino o no marinos) lo que sugirió que la sedimentación de la roca generadora de estos crudos no ocurrió en aguas estratificadas (Peters et al., 2005).

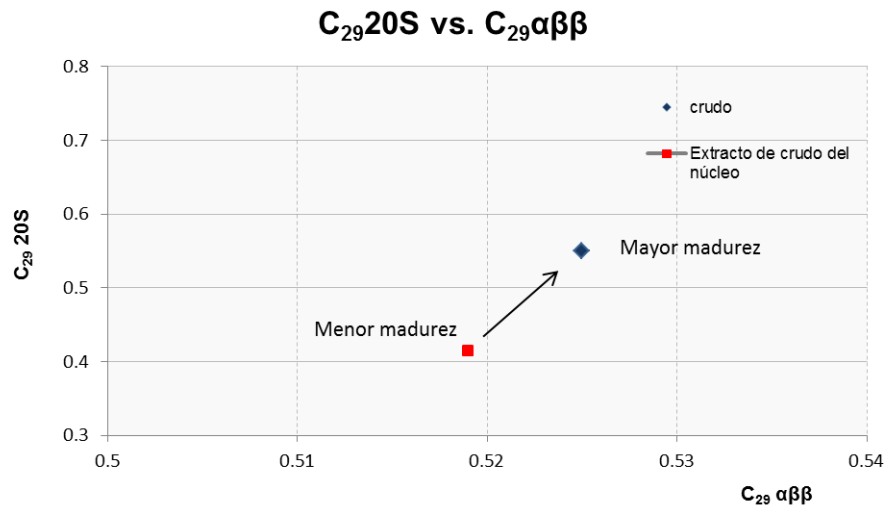


Figura 70. Relación del (C₂₉20S y C₂₉ββ) para el pozo ES-452 (crudo y extracto de crudo del núcleo ES-452).

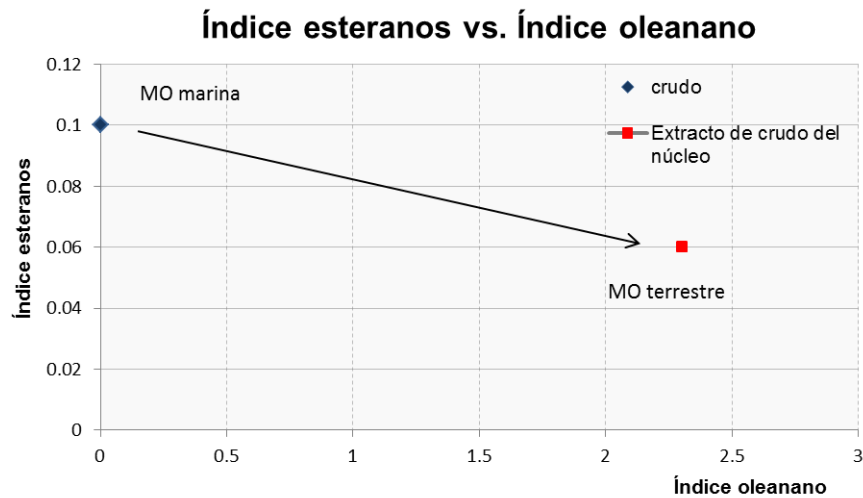


Figura 71. Relación del Índices de C₃₀esterano y oleanano para el pozo ES-452 (crudo y extracto de crudo del núcleo ES-452).

Así mismo con el 18α(H)-oleanano, se compararon las señales de los fragmentogramas $m/z = 191$ tanto de la muestra del crudo ES-452 como en una de las muestras de los extractos de crudo del

núcleo (a 4462 pies). Se observó que en la muestra del crudo no se detectó el 18 α (H)-oleanano mientras que en la muestra de extracto de crudo del núcleo si (figura 72).

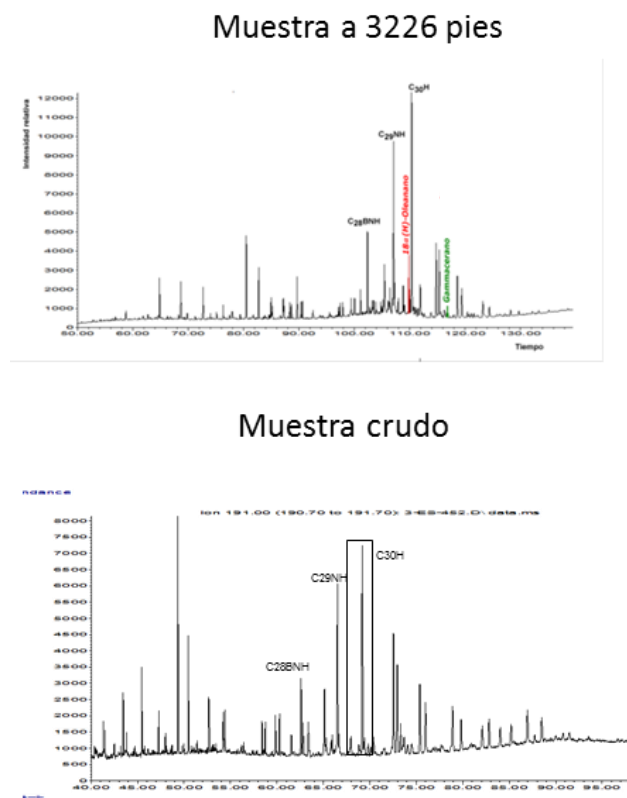


Figura 72. Comparación C₃₀ 18 α (H)-oleanano en la muestra del crudo y en una de las muestras de los extractos de crudo del núcleo ES-452.

De acuerdo a esta observación, se puede soportar la existencia de diferentes cargas de crudo en capas o zonas en forma de "piel de cebolla" (*Onion Skin Model*) (figura 14). Por lo tanto, los extractos de crudo que se recuperen primero en el núcleo representarían la última carga móvil en la red de poros y que el crudo recuperado de último representaría parte del que anteriormente era inmóvil adsorbido en las paredes de los poros. La muestra de extractos de crudo adsorbido del núcleo, mostró la presencia de facies de origen terrígeno en cuanto a la fuente de la materia orgánica mientras que la muestra de crudo libre mostró solamente como fuente de la materia orgánica de origen marino. También se observó, que la madurez en los extractos de crudo adsorbido en el núcleo presentó menor madurez que la muestra de crudo libre. En cuanto a la alteración o procesos de post-generación, las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, mostraron una distribución de *n*-alcanos y de pristano y

fitano, con alguna pérdida de alcanos de baja masa molecular lo que indicaría un nivel de biodegradación incipiente pero la observación de hopanos desmetilados o 25-norhopanos en todas éstas y ligera alteración de esteranos regulares, y cuya presencia infiere una biodegradación severa según la escala de Peters y Moldowan (1993), sugirió la existencia más de una carga de crudos.

5.3 Descripción de yacimiento

Como última fase del estudio de los fluidos del campo Socororo Oeste, se incluyó la recolección y el análisis de la información sobre sus yacimientos, enfocándose en las propiedades físicas (viscosidad del crudo y gravedad API) de sus crudos. Los datos de estas propiedades fueron recolectados para 7 niveles de acuerdo a la distribución de fluidos descrita en el capítulo de metodología y análisis experimental (tabla 5), específicamente para yacimientos encontrados en la columna estratigráfica desde las arenas S hasta las arenas U de las formaciones Oficina y Merecure. Los mismos fueron resumidos en la tabla 17, referenciadas a la profundidad de los yacimientos.

Tabla 17. Propiedades físicas de los crudos en el campo Socororo Oeste (tomado de Informe PDD Socororo, 2002).

Yacimiento	Pozo	arena	Prof. (pies)	API	Viscosidad (cps)	Rsi (pc/bbl)
ES-436	448	S-5	4379	12	13,24	147
ES-438	438	T-M	4388	13	11,69	154
ES-433	423	T-U,M	4455	15	7,94	174
ES-417	417	U-1M,L	4572	16	6,30	197
ES-450	418	U-2U	4580	14	8,94	172
ES-420	420	U-2U	4583	16	6,30	189
ES-452	452	U-2M,L	4590	16	7,85	171

Rsi: solubilidad de gas inicial (pcn/bbl= pies cúbicos por barril)

Desde el punto de vista de yacimientos, las tendencias esperadas de las propiedades físicas de crudos tales como viscosidad y gravedad API con profundidad, corresponderían a tener mayores valores de gravedad API y menores viscosidades hacia los yacimientos más profundos, como las observadas en estos 7 yacimientos del Área de Socororo Oeste mencionados en la tabla 17 y graficados en la figura 73. Esto supondría que a mayor profundidad estarían los yacimientos menos expuestos a la acción de aguas meteóricas o de oxígeno que alteren estas propiedades de los crudos variando su calidad. Sin embargo, existen yacimientos en donde esta relación se invierte y los hidrocarburos con mayor gravedad API se encuentran más someros y los de menor gravedad API más profundos, y cuando esto ocurre se asocia a procesos como segregación gravitacional, fraccionamiento evaporativo (Blanc y Connan, 1993; Hunt, 1995), o biodegradación.

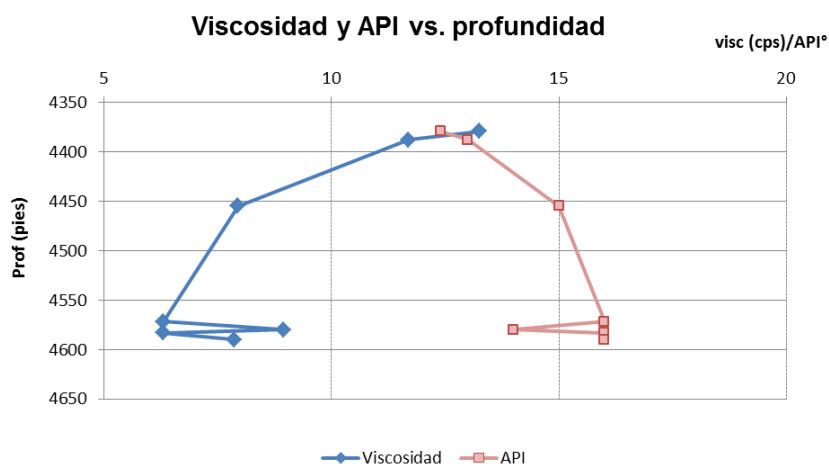


Figura 73. Tendencia de viscosidad y gravedad API con la profundidad de las arenas del Área Socororo Oeste.

Los datos recolectados de viscosidad y gravedad API, generalmente provienen de correlaciones empíricas de fluidos que refieren a crudos con características similares, o que provengan de la toma de muestras de un solo pozo, y en ambos casos son utilizadas para generalizar una distribución vertical de la calidad de los crudos, y que éstas tendencias siempre llevan a pensar que se debe esperar un comportamiento visto en los datos de fluidos de Socororo Oeste (figura 73), lo que podría estar mostrando una tendencia equivocada sobre la variabilidad de los crudos, al no considerarse otros análisis de caracterización como son los propuestos en este trabajo de grado, tales como la aplicación de la geoquímica de yacimiento a través de la determinación de la composición SARA de los crudos, estimación de la gravedad API, contenido de COT, hidrocarburos livianos (*Oil*), productos del análisis con Rock-Eval modo yacimiento, la determinación de biomarcadores para inferir origen de la materia orgánica, litología de la roca fuente, condiciones del ambiente de sedimentación y madurez, indicar si han existido procesos de alteración que haya afectado a los crudos o si son producto de mezclas de crudos, y como se comportan con la profundidad, con la finalidad de validar dichas tendencias o distribuciones en la gravedad API y viscosidad, y que realmente respondan a una visión compartida de ambas disciplinas, que luego permitan diseñar estrategias de explotación para ser aplicadas en estos yacimientos de crudos, poder ejecutar o no proyectos de recuperación mejorada o terciaria, que requieren del conocimiento tanto de crudos libres como de crudos adsorbidos en la roca, su movilidad y eficiencia de recuperación.

6. CONCLUSIONES

Se caracterizaron los testigos de núcleo para las 17 muestras como arenas que varían de color beige claro a grisáceo a marrón oscuro, de grano muy fino a fino y grueso, y se ubicaron en las sub-unidades estratigráficas descritas en el trabajo de Morales (2002), de base a tope en la columna del núcleo ES-452. De los resultados de la composición mineralógica por difracción de rayos-X (**DRX**), las fases minerales en las muestras ubicadas hacia el tope y parte media de la columna (2914, 3226, 3514 y 3724 pies), correspondieron a cuarzo y caolinita, así como también los carbonatos calcita y siderita. Otras fases como illita, microclino, dolomita, albita y sanidina, se encontraron en algunas muestras analizadas. Hacia la parte intermedia hasta la base (3950, 4418, 4427 y 4462 pies), las fases minerales fueron cuarzo, caolinita e illita, así como también la siderita. Otras fases albita, ankerita, microclino, goethita, dolomita y calcita, se observaron en algunos intervalos. Estas fases minerales correspondieron a la mineralogía vista en la Formación Oficina.

En la relación de COT con la profundidad, se observó que desde el tope hasta la mitad de la columna estratigráfica entre las arenas H-4,5,6 (2882 pies) hasta la M-1 (3514 pies) hay un aumento progresivo en el COT y luego comienza a disminuir hasta la arena R-0. A partir de las arenas inferiores T-L (4418 pies) hasta la U-2U (4504 pies), el COT aumenta nuevamente, existiendo intervalos con COT en toda la columna relacionados o no con zonas de acumulación (productoras o no productoras) o ausencia de hidrocarburos, y que representan todo el carbono contenido el hidrocarburo extraíble.

Existe correspondencia entre los contenidos de MOE y COT, cuando este último es de mayor concentración en los intervalos de litología de areniscas. Cuando el contenido de MOE es menor que el de COT, los compuestos pesados posiblemente quedaron sorbidos a los minerales y en los poros más pequeños correspondientes al espacio llenado por las primeras cargas de hidrocarburos. Por el contrario, cuando el contenido de MOE es casi el de COT, es decir, el 100%, es muy probable que se haya obtenido todos los fluidos contenidos en las diferentes recargas que hayan existido. Es una medida de la recuperación de crudo, es decir, de todo el crudo que se produce y que está disponible entre los poros para ser extraído.

Las fracciones de saturados mostraron concentraciones bajas hacia el tope y base de la columna, al igual que los aromáticos mostraron su concentración más baja hacia la base, en cambio, las resinas y asfaltenos, a excepción de la primera muestra ubicada a 2882 pies, los valores de mayor

concentración también se encontraron hacia la parte final de la columna estratigráfica. Con la profundidad se pudieron distinguir 5 diferentes distribuciones de las composiciones SARA de todas las muestras pero no de una forma continua desde la base hacia el tope. La comparación entre crudo producido en el pozo ES-452 con los extractos o impregnaciones de crudos del núcleo del mismo pozo para el intervalo de la arena U-2, resultó en que el crudo producido está enriquecido en hidrocarburos saturados (60%) respecto al extracto del núcleo (41%), comportándose de manera inversa, para las resinas + asfaltenos.

Los valores más altos de gravedad API estimados a través de Rock-eval-6 en modo yacimiento, estuvieron relacionados con las mayores cantidades de hidrocarburos livianos y menores cantidades de NSO+A, lo que indicó buena correspondencia entre estos componentes y la gravedad API estimada. En general, los bajos valores de hidrocarburos expresados a partir del término *Oil*, junto con el alto valor de NSO + A, indicaron que la MOE a través de las muestras analizadas del núcleo ES-452, tienen bajo contenido de hidrocarburos que puedan ser extraídos, lo que se expresa en un bajo índice de producción y baja gravedad API. Estos resultados sugieren que el crudo que impregna estas arenas quizás no sea de fácil extracción a través de la aplicación de métodos de recuperación mejorada.

Los resultados obtenidos en cuanto a la composición de los hidrocarburos de la MOE, son un reflejo de la composición SARA, donde se determinó que la MOE está enriquecida en resinas y asfaltenos (equivalente a NSO + A de pirólisis), permitiendo sugerir, que pirólisis Rock-Eval en modo yacimiento puede ser un análisis más rápido al momento de determinar la composición del crudo que está impregnando o sorbido en la roca, con miras a la aplicación de métodos de recuperación. El uso de estos parámetros medidos y su distribución con la profundidad, puede ser utilizado también como indicador de intervalos con mayor contenido de hidrocarburos y de movilidad, basado en las medidas de COT y gravedad API junto con los hidrocarburos libres (*Oil*).

Los fragmentogramas $m/z = 113$, se observaron en todas las muestras de extractos de crudos, excepto en las muestras a las profundidades de 3104 y 3226, debido probablemente a la baja cantidad de muestra, lo que impidió observar las señales de los *n*-alcanos. Se obtuvieron cromatogramas por *FID* para 8 muestras seleccionadas a diferentes profundidades que validaron las distribuciones de *n*-alcanos. La presencia de los isoprenoides pristano, fitano y $n\text{-C}_{17}$ y $n\text{-C}_{18}$, fue observada con baja intensidad en sus señales en 9 muestras (2914-B, 3159, 3247, 3724, 3950, 4427, 4462 y 4505 pies), así como también de la presencia una línea base no resuelta (*UCM*), tanto hacia el tope de la columna del núcleo (2882, 2914-B y 3008 pies) como hacia la base (3950, 4427 y 4462 pies).

En los fragmentogramas $m/z = 191$ de todas las muestras, se observó la distribución de los terpanos desde los tricíclicos del C_{19} a C_{25} , tetracíclico C_{24} hasta la serie del C_{26} a C_{30} con sus isómeros 22R y 22S, siendo el tricíclico C_{23} con la señal de mayor intensidad con respecto al C_{30} vistas en 5 de ellas (3226, 3247, 3950, 4427 y 4462 pies). Los hopanos C_{27} 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts) y C_{27} 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm), siendo Ts > Tm. El C_{28} 17 α -28,30-bisnorhopano, C_{29} 17 α ,21 β -30-norhopano y C_{30} 17 α ,21 β -moretano, se observaron en todas las muestras. La serie de hopanos extendidos de C_{31} a C_{35} (isómeros 22S y 22R), siendo las mayores señales y con distribuciones normales de esta serie en las muestras de profundidad 3226, 3247, 3950, 4427 y 4462 pies. Para el resto de las muestras se observó un levantamiento de la línea base y en estos casos no se pudo identificar la señal de éstos. Los hopanos C_{30} 18 α (H)-oleanano y C_{30} gammacerano presentes en todas las muestras, excepto a la profundidad de 2882, 3046 y 4418 pies.

En los fragmentogramas $m/z = 217$, se observaron los esteranos regulares (C_{21} , C_{22} , C_{27} , C_{28} , C_{29} y C_{30}) y los esteranos re-arreglados o diasteranos (C_{27} y C_{28}), con una menor intensidad respecto a los esteranos regulares. Las muestras ubicadas a las profundidades de 3046, 3724 y 4418 pies, no se observaron señales en sus fragmentogramas y no fueron analizadas.

En cuanto a los marcadores aromáticos, en los fragmentogramas $m/z = 184$ y 198, se observaron tanto el dibenzotiofeno como sus isómeros 4, 2+3 y 1-metil-dibenzotiofeno en todas las muestras, excepto en la ubicada a 3226 pies. También estuvieron presentes en todas las muestras, los fragmentogramas $m/z = 178$ y 192, el fenantreno y sus 4 isómeros 3, 2 9 y 1 metil fenantreno.

Los valores de las relaciones C_{26-3}/C_{25-3} y $C_{31}22R/C_{30}$ hopano se encontraron entre 0,30–0,06; y 0,29–1,00 y su ubicación en el gráfico de Peters et al. (2005), permitieron inferir que los crudos fueron originados por rocas fuente del tipo lutitas o calizas de ambiente marino. Las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} y C_{24-3}/C_{23-3} , se encontraron entre 0,44–0,86; y 0,52–0,65; y permitieron inferir que los extractos de crudos fueron generados por rocas del tipo lutitas o margas de ambiente marino. De las relaciones C_{29}/C_{30} hopano y $C_{35}S/C_{34}$, la mayoría de los extractos de crudo se ubicaron entre litologías de lutitas marinas a calizas o margas, excepto dos muestras a las profundidades de 2914-A y 3046 pies con valores de C_{29}/C_{30} hopano > 1,0; y las muestras ubicadas a las profundidades 3226, 3247, 3950 y 4505 pies se ubicaron en el campo de ambientes lacustre, posiblemente por biodegradación o que no existe una explicación razonable para ello. La presencia en algunas muestras del metil hopano C_{31} , permitió

corroborar que la materia orgánica es de tipo marino. En otras muestras, la señal del metil hopano C_{31} no se observó, como consecuencia posiblemente de biodegradación.

En estos extractos de crudo del núcleo ES-452, se detectó la presencia de señales del $18\alpha(H)$ -oleanano, sus valores oscilaron entre 2,3 a 28,8 % pero sin llegar a ser $> 30\%$, indicando variación en el aporte de la materia orgánica terrígena proveniente de angiospermas, y de acuerdo con la profundidad, exceptuando el tope y la base de la columna del núcleo ES-452, la sección intermedia mostró valores de $18\alpha(H)$ -oleanano cercanos al 30%, que permitieron inferir que el crudo que llegó a estos fue generado por una roca fuente con materia orgánica mixta (marino-terrágeno). El índice de gammacerano se obtuvo con valores bajos entre 0,02 y 0,08; lo que sugirió que la sedimentación de la roca generadora de estos crudos no ocurrió en aguas estratificadas.

El diagrama triangular de esteranos (C_{27} , C_{28} y C_{29}), aplicado a los extractos de crudos de las muestras del núcleo ES-452, sugirió que la fuente de la materia orgánica es de tipo marino y que la litología de la roca fuente es de tipo calizas a lutitas. La presencia de los cuatro isómeros del esterano C_{30} ($\alpha\alpha\alpha 20S$, $\alpha\alpha\beta 20R$, $\alpha\alpha\beta 20S$ y $\alpha\alpha\alpha 20R$), observados en la mayoría de las muestras (a excepción de tres: 3046, 3724 y 4418 pies), también apoya que la materia orgánica es de origen marino. De las relaciones del esterano C_{30} e índice de oleanano graficadas, se observó variaciones en el aporte de materia orgánica de origen terrígeno y marino a lo largo del núcleo.

La relación P/F resultó en valores menores a 0,8 indicó condiciones de sedimentación anóxicas y con la profundidad se observó que va disminuyendo hacia la base de la columna del núcleo ES-452, excepto en 2 de las muestras a 2914-B y 4505 pies, que mostraron una relación P/F > 1 infiriendo condiciones subóxicas a disóxicas. De acuerdo a la distribución de la serie de los hopanos extendidos (C_{31} a C_{35}), los valores obtenidos en los extractos de crudo de las muestras se observaron cambios en profundidad de las condiciones de sedimentación que van de anóxicas a subóxicas y de subóxicas a anóxicas. Sin embargo, los patrones de distribución de los hopanos extendidos pueden estar alterados como consecuencia de la biodegradación.

Los rangos obtenidos de la relación $Ts/(Ts+Tm)$ en los extractos de crudo del núcleo ES-452 variaron entre 0,16 a 0,36. Esta relación $Ts/(Ts+Tm)$ en función de la profundidad mostró que hacia la base de la columna, la madurez térmica disminuye y hacia el tope aumenta. Sin embargo, estos valores obtenidos también se asocian a valores que infieren litología como lutitas entre 0,26 a 0,34 y a calizas cuando es menor a 0,25; y en la columna del núcleo, se observaron estos valores tanto hacia la base (calizas) como hacia el tope (lutitas), no permitiendo inferir si corresponden a niveles de madurez

térmica. Los resultados obtenidos en los extractos de crudo del núcleo ES-452 de la relación $17\beta,21\alpha(\text{H})\text{--moretano}/(17\beta,21\alpha(\text{H})\text{--moretano}+17\alpha,21\beta(\text{H})\text{--hopano})$, estuvieron entre 0,07 a 0,59 a lo largo de la columna, lo cual permitió inferir que tanto hacia el tope como a la base, los valores de esta relación decrecen tendiendo hacia 0,15; indicando un incremento de madurez térmica.

Los rango de valores de la isomerización de homohopanos en C_{31} o C_{32} de los $17\alpha(\text{H})$ -homohopanos obtenidos, permitieron inferir los niveles de madurez desde etapa de generación hasta el equilibrio. Al igual que las otras relaciones anteriores, se graficó con la profundidad, y hacia el tope y la base de la columna, se alcanza el equilibrio térmico. La relación $\text{C}_{29}20\text{S}/(\text{C}_{29}20\text{S}+\text{C}_{29}20\text{R})$ mostró que hacia la base se alcanza el equilibrio y hacia el tope la madurez incrementa. Los resultados de la relación $\text{C}_{29}\beta\beta/(\text{C}_{29}\beta\beta+\text{C}_{29}\alpha\alpha)$ al ser graficados con profundidad, mostraron que el equilibrio térmico no se ha alcanzado en la mayoría de las muestras, no pudiéndose utilizar para inferir madurez. Sin embargo, en la relación entre ambos ($\text{C}_{29}20\text{S}$ y $\text{C}_{29}\beta\beta$), se observó más claramente que las muestras fueron generadas cerca del pico de ventana de petróleo a valores que alcanzaron el equilibrio térmico.

Con respecto a los valores de CPI, los cuales sugirieron que todas las muestras son maduras, fueron validados con las relaciones como $\text{C}_{30}\text{moretano}/(\text{C}_{30}\text{moretano}+\text{hopano})$, $\text{C}_{32}(22\text{S}/22\text{S}+22\text{R})$, y $\text{C}_{29}(20\text{S}/20\text{S}+20\text{R})$, tanto hacia la base como al tope de la columna del núcleo, la madurez es mayor.

Los valores de *MDR* de las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452 oscilaron entre 1,44 a 6,53; decreciendo hacia el tope y hacia la base de la columna, lo que indicó aumento de la madurez hacia estos intervalos. Los diferentes índices de fenantreno como PP-1 y PP-1_{modificado} estimados de las muestras, oscilaron en el rango 0,19 a 0,62 y 0,50 a 1,36; y con respecto a la profundidad se observó que esos índices decrecieron hacia el tope y hacia la base, lo que indicó aumento de la madurez térmica. Igualmente, los índices de MF-1 y MF-1_{modificado} se encontraron entre 0,64 a 1,35 y 0,82 a 1,40; y con la profundidad se observó que aumentaron hacia el tope y hacia la base, lo que indicó que aumenta la madurez térmica en estos intervalos. Con los índices calculados de metil dibenzotiofeno *MDR* y los cuatro índices de metilfenantreno (PP-1 y PP-1_{modificado}, MF-1 y MF-1_{modificado}), los niveles de madurez a lo largo de la columna son similares hacia el tope y base, y con mayor madurez, similares a las observadas en los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos.

Los valores calculados de *Rc* variaron entre 0,54 a 1,21; y vistos en el gráfico propuesto por Radke et al. (1986), las muestras de extractos de crudo se ubicaron en casi todo el rango del valor de la *Rc* estimada entre 0,65 a 1,35% de *Rm*, y en niveles de madurez que van en incremento. El índice de

metilfenantreno y la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) fueron graficados con profundidad, observándose incremento en la madurez hacia el tope y la base de la columna del núcleo.

Existió correspondencia entre las relaciones de madurez calculadas a partir de los marcadores aromáticos y las obtenidas de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados. Las relaciones $C_{30}\text{moretano}/(C_{30}\text{moretano} + \text{hopano})$, $C_{32}(22S/22S+22R)$ y $C_{29}(20S/20S+20R)$, y los índices *MDR*, metilfenantreno y reflectancia de vitrinita calculada (Rc) versus la profundidad, sugirieron incremento de la madurez hacia la base y tope del núcleo ES-452. Lo que muestran estas relaciones, es que la misma tendencia en los niveles de madurez fue observada en todas ellas, mayor madurez hacia la base y tope de la columna del núcleo ES-452.

La presencia de *n-alcanos* de baja y de alta masa molecular, isoprenoides acíclicos como pristano y fitano, la alteración de los terpanos pentacíclicos C_{29} y C_{30} , la presencia de 25-norhopanos, con ligera alteración de los esteranos regulares (C_{27} al C_{29}), incremento de la intensidad de la señal del pregnano (C_{20}) y homopregnano (C_{21}) y diasteranos con respecto a los esteranos en algunas de las muestras de extractos de crudo del núcleo ES-452, sugirieron que estas muestras presentaron diferentes cargas de crudos, los cuales fueron sometidos a distintos niveles de biodegradación, una carga cuya alteración alcanza niveles severos según la escala de Peters y Moldowan (1993), basado en la presencia de 25-norhopanos y ligera alteración de los esteranos regulares (C_{27} al C_{29}), y otra carga, cuya alteración de los *n-alcanos* y pristano y fitano, es incipiente. Con respecto a la relación entre la biodegradación con los resultados de la composición SARA, se observó correspondencia entre las muestras que obtuvieron mayores concentraciones de resinas+asfaltenos con aquellas que mostraron biodegradación severa, tales como las ubicadas a las profundidades de 2882, 3226, 3247, 4427, 4462 y 4505 pies.

Se pudo soportar la existencia de diferentes cargas de crudo en capas o zonas en forma de "piel de cebolla" (*Onion Skin Model*). La muestra de extractos de crudo adsorbido del núcleo, mostró la presencia de facies de origen terrígeno en cuanto a la fuente de la materia orgánica mientras que la muestra de crudo libre mostró solamente como fuente de la materia orgánica de origen marino. Así mismo, la madurez en los extractos de crudo adsorbido en el núcleo presentó menor madurez que la muestra de crudo libre.

Los datos recolectados de viscosidad y gravedad API, generalmente provienen de correlaciones empíricas de fluidos que refieren a crudos con características similares, o que provengan de la toma de muestras de un solo pozo, y en ambos casos son utilizadas para generalizar una distribución

vertical de la calidad de los crudos, y que éstas tendencias siempre llevan a pensar que se debe esperar un comportamiento visto en los datos de fluidos de Socororo Oeste, a tener mayores valores de gravedad API y menores viscosidades hacia los yacimientos más profundos, lo que podría estar mostrando una tendencia equivocada sobre la variabilidad de los crudos, al no considerarse otros análisis de caracterización en la recuperación mejorada de crudos como es la geoquímica de yacimientos.

7. RECOMENDACIONES

La integración de disciplinas del área de geociencias como geología, geofísica, petrofísica, así como también la ingeniería de yacimientos, de procesos de producción y la geoquímica de yacimientos, es fundamental para la realización de estudios integrados de yacimientos, en especial, en yacimientos de hidrocarburos que presenten variabilidad de fluidos, que estén o no compartimentalizados, en producción en conjunto o “commingled”, o en fases de recuperación mejorada o terciaria.

Completar la columna del núcleo ES-452 con el resto de las muestras para la estimación de las gravedades API a través del Rock-Eval 6, modo yacimiento, y así poder incluir los valores de API hasta el tope de la columna. Así mismo, y para todas las muestras incluir el análisis de los parámetros determinados en la etapa de oxidación.

Extender el estudio al resto de los campos del Área de Socororo para obtener tendencias areales de la variabilidad de los crudos (crudos libres) y extractos de crudos derivados de muestras de núcleo (crudos sorbidos).

8. BIBLIOGRAFÍA

Adams, J. J., Riediger, C., Fowler, M. y Larter, S. R., 2006. Thermal controls on biodegradation around the Peace River tar sands: paleo-pasteurization to the west. *Journal of Geochemical Exploration* 89, 1-4.

Adams, J. J., 2008. Fluid variation in Biodegraded Oil Reservoirs. PhD Thesis, University of Calgary, 760.

Adams, J. J., Larter, S. R., Bennett, B., Marcano, N. I. y Oldenburg, T. B. P., 2010. Alberta oil sands charge allocation mapping source rock contributions. In: American Association of Petroleum Geologists International Conference & Exhibition – Frontiers of Unconventional Thinking: Saddle Up for the Ride. TELUS Convention Centre, Calgary, Alberta, Canada. <http://www.searchanddiscovery.com/abstracts/pdf/2010/intl/abstracts/ndx_adams.pdf>.

Alberdi, M. y Toro, C., 1996. Vertical compartamentalization in a reservoir. Based on Organic Geochemistry Characterization of Core Samples. Memoria del V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Cancún. México, 233-235.

Alberdi, M. y López L., 2000. Biomarker 18 α (H)-Oleanane: A geochemical tool assess Venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Science*. 13, 751-760.

Alexander R., Kagi R. I., Volkman J. K. y Woodhouse G. W., 1983. The geochemistry of some biodegraded Australian oils. *Australian Petrol. Expl. Assoc. J.* 23, 53-63.

Alexander, R.; Strachan, M. G., Kagi, R. I., Van Bronswijk, W., 1986. Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Organic Geochemistry* 10, 997-1003.

Alfonzo, M. y Caicedo, D., 2007. Simulación numérica del yacimiento U-2M,L (SOC-5) del campo Socororo Este. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo, 22-23.

Alonso, A., 2010. Petrología sedimentaria. Notas de teoría. 6. Rocas detríticas. Componentes y caracterización de los distintos tipos. *Reduca (Geología). Serie Petrología Sedimentaria*. 2 (3): 57-79.

Arouri, K., Al-Saleh, S. y l-Hilal, Z., 2009. Residual oil as a tool in migration and filling history analysis of petroleum reservoirs, Ghazal Field, Saudi Arabia. *Organic Geochemistry* 40, 617-621.

Bailey, N. J. L., Jobson, A. M. y Rogers, M. A., 1973. Bacterial degradation of crude oil: comparison of field and experimental data. *Chem. Geol.* 11, 203-221.

Baskin, D. K., Hwang R. J. y Purdy R., 1995. Predicting gas, oil, and water intervals in Niger Delta reservoirs using gas Chromatography. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 79, 337-350.

Bayliss, S. A., 1998. Geochemical comparison of core extracts and oil samples in reservoirs. *Organic Geochemistry* 29, 463-484.

Bennett, B. y Larter, S. R., 2008. Biodegradation scales: applications and limitations. *Organic Geochemistry* 39, 1222-1228.

Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H. y Larter, S.R., 2006. 25-Norhopanes: formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* 37, 787-797.

Blanc, Ph. y Connan, J., 1992. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study. *Organic Geochemistry* 18, 813-828.

Blanc, Ph. y Connan, J., 1993. Crude oils in reservoirs: the factors influencing their composition. *Applied Petroleum Geochemistry*, 149-174.

Bradley, J. S. y Powley, D. E., 1976. Abnormal Formation Pressure. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 60, 127-128.

Bray, E. y Evans, E. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica. Acta.* 22, Issue 1, 2-15.

Brocks, J. J. y Summons, R. E., 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise on Geochemistry*, V8: Biogeochemistry, Editado por H.D. Holland y K.K. Turekian. Elsevier, 63-115.

Brooks, P. W., Fowler, M. G. y Macqueen, R. W., 1988a. Biological marker and conventional organic geochemistry of oil sands/heavy oils, Western Canada basin. *Organic Geochemistry* 12, 519-538.

Campos, V., Cabrera, S. y Lander, R., 1985. Estratigrafía de noreste de Anzoátegui. VI Congreso Geológico Venezolano, Tomo I, 156-200.

Campos, P. G., Grimalt, J. O., Berdie, L., Lopez-Quintero, J. O. y Navarrete-Reyes, L. E., 1996. Organic geochemistry of Cuban oils - I. The northern geological province. *Organic Geochemistry* 25, 475-488.

Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C. y Ehrmann, U., 1988. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1987*, *Organic Geochemistry*, vol. 13. Pergamon Press, Oxford, 73-80.

Cassani, F. y Eglinton, G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils: Pt.2: molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology* 91, 315-333.

Chosson, P., Connan, J., Dessort, D. y Lanau, C., 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature* 351, 640-642.

Chosson P., Connan, J., Dessort, D. y Lanau, C., 1992. In vitro degradation of steranes and terpanes: a clue to understanding geological situations. In *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (Edited by Moldowan J. M., Albrecht P., y Philp, R. P.), 320-349. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.Y.

Connan, J., Le Tran, K. y Van Der Weide, B., 1975. Alteration of petroleum in reservoirs. *Proceeding 9th World Petroleum Congress*. London. Applied Science Publishers. 2, 171-178.

Connan, J., Restlé, A. y Albrecht, P., 1979. In “*Advances in Organic Geochemistry 1979*” (Douglas, A. G., Maxwell J. R., Eds).1-17. Pergamon Press, Oxford.

- Connan, J., 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks, J., Welte, H. (Eds.). *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 1. Academic Press, London, 299-335.
- Connan, J., Dessort, D. y Magot, M., 1994. Advances in our knowledge of alteration of hydrocarbons in reservoirs. Conference abstract, 11.
- Curiale, J. A., 2008. Oil-source rock correlations-limitations and recommendations. *Organic Geochemistry* 39, 1150-1161.
- Dindoruk, B. y Al Kindi, A., 2011. A case study of dynamic modeling of multiple regionally-extensive reservoirs using a unified fluid description. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 749-754.
- Dzou, L. I., Holba, A. G., Ramon, J. C., Moldowan, J. M., Zinniker, D., 1999. Application of new diterpane biomarkers to source, biodegradation and mixing effects on Central Llanos Basin oils, Colombia. *Organic Geochemistry* 30, 515-534.
- England, W. A. y Mackenzie, A. S., 1989. Some aspects of the organic geochemistry of petroleum fluids. *Geologische Rundschau* 78, 291-303.
- England, W. A., 1994. Secondary migration and accumulation of hydrocarbons. In: Magoon LB, Dow WG (Eds). *The Petroleum System – from source to trap*. The American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, OK, 211-217.
- England, W. A., 2007. Reservoir geochemistry: A reservoir engineering perspective. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58, 339-492.
- García, A. y Quintero, E., 2005. Planificación de la aplicación del levantamiento artificial por gas en el campo Socororo Noreste. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo, 4-5.
- George, S. C., Lisk, M., Summons, R. E. y Quezada, R. A., 1998. Constraining the oil charge history of the South Pepper oilfield from the analysis of oil-bearing fluid inclusions. *Organic Geochemistry* 29, 631-648.
- George, S. C., Boreham, C. J., Minifie, S. A. y Teerman, S. C., 2002. The effect of minor to moderate biodegradation on C-5 to C-9 hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* 33, 1293-1317.
- Glosario petrolero del portal Schlumberger, 2014. Análisis SARA. Disponible: <http://www.glosary.oilfield.slb.com> [Consulta: 2012, Diciembre 8].
- Godoy, S., Rodríguez, N. y Scenna, N., 2008. Cátedra: Integración IV. Facultad Regional de Rosario. Provincia de Rosario. Argentina, 1-2-6-8. Disponible: http://www.modeloingenieria.edu.ar/mei/repositorio/catedras/intIV/apuntes_prop_terminologias.pdf, [Consulta: 2012, Diciembre 11].
- Goodwin, N. S., Park, P. J. D. y Rawlinson, T., 1983. Crude oil biodegradation. In *Advances in Organic Geochemistry* 1981. (Bjoroy M. et al.), 650-658.
- González, D. y González, G., 2003. Evaluación de pozos con miras a la reactivación en el Área Mayor de Socororo, Zona Este. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Petróleo, 3-144.

González de Juana, C., Iturralde, J. y Picard, X., 1980. Geología de Venezuela y sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves. Caracas, 1031.

Grimalt, J. O., Campos, P. G., Berdie, L., Lopez-Quintero, J. O. y Navarrete-Reyes, L. E., 2002. Organic geochemistry of the oil from the southern geological province of Cuba. *Applied Geochemistry* 17, 1-10.

Head, L. M., Jones, D. M. y Larter, S. R., 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature* 426, 344-352.

Hedberg, H., Sass, L. y Funkhouser, H., 1947. Oil Fields of the Greater Oficina Area, Central Anzoátegui, Venezuela. *American Association of Petroleum Geologist, Bulletin* Volume 31. No 12. 1089-2169.

Hillenbrand, T. y Leythaeuser, D., 1991. Reservoir geochemistry of Stockstadt oilfield: compositional heterogeneities reflecting accumulation history and multiple source input. *Organic Geochemistry* 19, 119-128.

Holba, A. G., Dzou, P. y Hickey, J., 1996. Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of México: compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation. *Organic Geochemistry* 24, 1179-1198.

Hong, Y. W.; Yuan, D. X.; Lin, Q. M. y Yang, T. 2008. Accumulation and biodegradation of phenantrene and fluoranthene by the algae enriched from a mangrove aquatic ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*. 56, 1400-1405.

Horstad, I. y Larter, S. R., 1997. Petroleum migration, alteration and remigration within Troll field, Norwegian North Sea. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 81, 222-248.

Howell, V. J., Connan, J. y Aldridge, A. K., 1984. Tentative identification of demethylated tricyclic terpanes in nonbiodegraded and slightly biodegraded crude oils from the Los Llanos Basin, Colombia. *Organic Geochemistry* 6, 83-92.

Huang, R. J. y Ahmed A. S., Moldowan J. M., 1994. Oil composition variation and reservoir continuity: Unity Field, Sudan. *Organic Geochemistry* 21, 184-187.

Huang, H. P., Larter, S.R., Bowler, B. F. J. y Oldenburg, T. B. P., 2004a. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* 35(11-12), 1619-1634.

Huang, H. P., Bowler, B. F. J., Oldenburg, T. B. P., Larter, S. R. y Adams, J. J., 2008. Geological controls on the origin of heavy oil and oil sands and their impacts on in situ recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 47, 37-45.

Hunt, J. M., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. (2 edn) W. H. Freeman and Co. New York. NY. 11

Hunt, J. M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*: San Francisco, Freeman, 743.

Informe Oficial de Reservas 2015. Ministerio del Poder Popular de Petróleo de la República Bolivariana de Venezuela.

Informe PDD Socororo, 2002. Plan de Desarrollo del Área Mayor de Socororo 2002-2021. Fase I, 30-51.

Kaufman, R. L., Ahmed, A. S. y Hemphkins, W. B., 1987. A New Technique for the Analysis of Commingled Oils and its Application Calculations. In Proceedings Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention, October 1987.

Kaufman R. L., Ahmed A. S. y Elsinger R. L., 1990. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from individual reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico. GCS-SEPM Foundation 9th Annual Research Conference of the Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 263-282.

Koopmans, M.P., Larter, S. R., Zhang, C., Mei, B., Wu, T. y Chen, Y., 2002. Biodegradation and mixing of crude oils in Eocene Es3 reservoirs of the Liaohe basin, northeastern China. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 86, 1833-1843.

Kvalheim, O. M., Christy, A. A., Telnæs, N. y Bjørseth, A., 1987. Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1883-1888.

Labayen, I., Fasola, M., Maselli, G., Potas, G. y Ferreira, M., 2008. La biodegradación como herramienta para entender la distribución de fluidos aplicado en el yacimiento cañadón Vasco, Cuenca de San Jorge, Argentina. Congreso CONEXPLO 2008. Revista Petrotecnia. Buenos Aires. Argentina, 1-5.

Labayen, I., Fasola, M., Maselli, G. y Kuriss, A., 2010. Alocación de la producción conjunta en reservorios multicapas mediante técnicas Geoquímicas. Trabajo seleccionado Primer premio del Congreso de Producción del Bicentenario. Revista Petrotecnia. Buenos Aires. Argentina, 1-4.

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'institut Français du Pétrole* 53, 421-437.

Lang, P., 2011. Reservoir Simulation Practical.CSMP for students [Documento en línea], 1-8. Courses notes from reservoir simulation software by the Chair of Reservoir Engineering at the University of Leoben. Austria. Disponible: <http://www.csmppforstudents.com> [Consulta: 2012, Diciembre 12].

Larter, S. R., Aplin, A. C., Corbett, P. y Ementon, N., 1994. Reservoir Geochemistry: A link between Reservoir Geology and Engineering? *Reservoir Evaluation & Engineering SPE* 28849, 441-450.

Larter, S. R. y Aplin, A. C., 1995. Reservoir Geochemistry: methods, applications and opportunities in The Geochemistry of reservoirs. Geological Society Special Publication 86, 5-32.

Larter, S. R., Wilhelms, A., Head, I., Koopmans, M., Aplin, A., di Primio, R., Zwach, C., Erdmann, M. y Telnæs, N., 2003. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 34, 601-613.

Larter, S. R., Huang, H., Adams, J., Bennet, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C. y Fowler, M., 2006. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 2: Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on

reservoir-fluid property prediction. American Association of Petroleum Geologists. Bulletin 90, 921-938.

Larter, S. R., Adams J.; Gates, I. D.; Bennet B. y Huang, H., 2008a. The origin, prediction and impact of oil viscosity heterogeneity on the production characteristics of tar sand and heavy oil reservoirs. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 47, 52-61.

Larter, S. R., Huang H.; Adams J.; Bennet B. y Snowdon, L. 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 45, 66-76

Leythaeuser, D. y Rückheim, J., 1989. Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 53, 2120-2123.

Leythaeuser, D., Schwark, L. y Keuser, Ch., 1995. Compositional relationships between the produced oil and the oil remaining in the reservoir: Significance of reservoir geochemical studies for production geology. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 53, 256.

Leythaeuser, D., Keuser, C. y Schwark, L., 2007. Molecular memory effects recording the accumulation history of petroleum reservoirs: a case study of the Heidrun Field, Offshore Norway. *Marine and Petroleum Geology* 24, 199–220.

Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1997. M.E.M Dirección General de Servigiomin. Tomos I, II. Tercera edición. Dirección de Geología. Boletín de Geología. Publicación Especial N° 12.

López, L., Mónaco, S. L. y Richardson, M., 1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil–oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 29, 613–629.

López, L., 2013. Biomarcadores: Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo. Ediciones de la Biblioteca EBUC. 19-108.

López, L., Lo Mónaco S. y Volkman, J. K., 2015. Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo Field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry* 82, 12-21.

Mason, P. C., Burwood, R. y Mycke B., 1995. The reservoir geochemistry and petroleum charging histories of Palaeogenereservoired fields in the Outer Witch Ground Graben. In: Cubitt, J.M. and England, W.A., (Eds.). *The Geochemistry of Reservoirs*, Special Publication 86, The Geological Society of London, 281-301.

Márquez, G., Escobar, M., Lorenzo, E., Gallego, J. R. y Tocco, R., 2013. Using gas geochemistry to delineate structural compartments and assess petroleum reservoir-filling directions: A Venezuelan case study. *Journal of South American Earth Sciences* 43, 1-7.

Marteau, V., Groba, C., Romera, W., Labayen, I., Crotti, M. y Bosco S., 2002. Utilización de la geoquímica de reservorios para determinar la heterogeneidad de los petróleos de producción de la Fm. Rayoso, Cuenca Neuquina. Trabajo presentado en el Congreso anual del Instituto Argentino del Petróleo y Gas (IAPG 2002). Buenos Aires. Argentina, 1-2.

McKirdy, D. M., Aldrige, A. K. e Ypma P. M. J., 1983. A Geochemical comparison of some crude oils from PreOrdovician carbonate rocks. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (edited by Bjoroy M. et al.), 99-107. Wiley Chichester.

Milner, C. W. D., Rogers, M. A. y Evans, C. R., 1977. Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration* 7, 101-153.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K., Arnold E. y Clardy, J., 1984. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 48, 1651-1661.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K. y Gallegos, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of petroleum Geologist Bulletin* 69, 1255-1268.

Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., et al. 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science* 265, 768-771.

Moldowan, J. M. y McCaffrey, M. A., 1995. A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethylation in a petroleum reservoir. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 59, 1891-1894.

Morales, E., 2002. Interpretación estratigráfica del área Socororo oeste del convenio Socororo, operado por PetroUCV, edo. Anzoátegui. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica, 1-107.

Nascimento, L. R., Rebouças, L. M. C., Koike, L., Reis, F. D. A. M., Soldan, A. L., Cerqueira, J. R. y Marsaioli, A. J., 1999. Acidic biomarkers from albacora oils, Campos Basin, Brazil. *Organic Geochemistry* 30, 1175-1191.

Noble, R., Alexander, R. y Kagi, R. I., 1985. The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane and 25 norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. *Organic Geochemistry* 8, 171-176.

Parnaud, F., Gou, Y., Pascaul, J., Truskowski, I., Gallango, O. y Passalacqua, H., 1995. Petroleum geology of the central part of the Eastern Venezuelan Basin. In: Tankard, A., Suarez, R. y Welsink, H. (Eds.). *Petroleum basins of South America*. American Association of Petroleum Geologist, Memoir 62, 741-756.

Pan, C., Yang, J., Fu, J. y Sheng, G., 2003. Molecular correlation of free oil and inclusion oil of reservoir rocks in the Junggar Basin, China. *Organic Geochemistry* 34, 357-374.

Payzant, D. J., Rubinstein I., Hogg, A. M., y Strausz, O.P., 1980. Analysis of Cold Lake bitumen hydrocarbons by combined GLC-Field Ionization Mass Spectrometry and GLC-Electron Impact Mass Spectrometry. *Chem. Geol.* 29, 73-88.

Pérez de Mejía, D., Kiser, G. D., Maximowitsch, B. y Young, G., 1980. Geología de Venezuela. En: Felder, B. (Coord.), Brie, A., Gartner, J., Hepp, V., Hrabie, M., Kervella, M., Mons., F., Mowat, G., Neville, N., Plomb, J., Sadras, W., Tejada, A., Trassard, J., Vidal, J. y Zinat, D. (Eds.) *Evaluación de Formaciones en Venezuela*. Schlumberger-Surency S.A. 1ra Edición, 287.

Permayer, A., Márquez, G. y Gallego, J. R., 2013. Compositional variability in oils and formation waters from the Ayoluengo and Hontomín fields (Burgos, Spain). Implications for assessing biodegradation and reservoir compartmentalization. *Organic Geochemistry* 54, 125-139.

- Pepper, A. S., 1991. Estimating the petroleum expulsion behavior of source rocks: a novel quantitative approach. In: England, W. A., Fleet, A. J., (Eds). Petroleum Migration, vol. 59. Geological Society, Special Publications, London, 9-31.
- Peters, K. E. y Moldowan, J. M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47-61.
- Peters, K. E. y Moldowan, J. M., 1993. *The Biomarker Guide; Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*: Englewood Cliffs. Prentice Hall, 363.
- Peters, K. E.; Moldowan, M. J.; McCaffrey, M. A. y Fago, F. J., 1996. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry* 24, 765-783.
- Peters K. E. y Fowler, M. G., 2002. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. *Organic Geochemistry* 33, 5-19-36.
- Peters, K. E., Walters, C. C. y Moldowan, J. M., 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, 471, 1155.
- Philippi, G. T., 1977. On the deep, time and mechanism of origin of the heavy to medium gravity naphthenic crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 33-52.
- Philp, R. P., 1983. Correlation of crude oils from the San Jorge Basin, Argentina. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 267-275.
- Philp, R. P. y Gilbert, T., 1982. Unusual distribution of biological markers in Australian crude oils. *Nature* 299, 245-247.
- Philp, R. P., Jinggui, L. y Lewis, C. A., 1989. An organic geochemistry investigation of crude oils from ShanganningJiangnan, Chaidamu and Zhungeer basins, people's Republic of China. *Organic Geochemistry* 14, 447-460.
- Philp, R. P. y Mansuy, L., 1997. Petroleum geochemistry: concepts, applications and results. *Energy and Fuels* 11, 749-760.
- Pomerantz, A., Todd, G. y McKenna, A., 2010. Combining biomarker and bulk compositional gradient analysis to assess reservoir connectivity. *Organic Geochemistry* 41, 812-821.
- Price, L. C., 1980. Crude oil degradation as an explanation of the depth rule. *Chem. Geol.* 28, 1-30.
- Radke, M. y Welte, D. H., 1981. The methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in organic Geochemistry*. Edited by Bjoroy et al. John Wiley and Sons. 504-512.
- Radke, M., Welte, D. H. y Willis, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1-10.
- Radke, M., Welte, D. H. y Willis, H., 1983. Geochemical study on the well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1-10.

Radke, M., Leythaeuser, D. y Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coal of different origins. *Organic Geochemistry* 6, 423-430.

Reed, W. E., 1997. Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 237-247.

Requejo, A. G. y Halpern, H. I., 1989. An unusual hopane biodegradation sequences in tar sands from the Pt. Arena (Monterey) Formation. *Nature* 342, 70-673.

Rodriguez, E., 2008. Determinación de los intervalos ricos en materia orgánica en el núcleo QG-29S de la Cuenca Oriental de Venezuela para rocas del Terciario. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Instituto de Ciencias de la Tierra.

Rooney, M. A., Vuletich, A. K. y Griffith, C. E., 1998. Compound-specific isotope analysis as a tool for characterizing mixed oils: an example from the West of Shetlands area. *Organic Geochemistry* 29, 241-254.

Ross L. M. y Ames R. L., 1988. Stratification of oils in Columbus Basin of Trinidad. *Oil & Gas Journal*. *GeoArabia*. *Journal of the Middle East Petroleum Geosciences* [Revista en línea], 72-76. Disponible: <http://www.gulfpetrolink.net> [Consulta: 2012, Diciembre 16].

Rubinstein, I., Strausz, O. P., Spyckerelle, C., Crawford, R. J. y Westlake, D. W. S., 1977. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1341-1353.

Rullkötter, J., Leythaeuser, D. y Wendisch, D., 1982. Novel 23,28-bisnorlupanes in Tertiary sediments. Widespread occurrence of nuclear demethylated triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2501-2509.

Rullkötter, J., Peakman, T. M. y Ten Haven, H. L., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.

Scalan, E. y Smith, J. 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 34, Issue 5, 611-620.

Schou, L. y Myhr, M. B., 1988. Sulphur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry* 13 (1-3), 61-66.

Scotchman, I. C., Griffith, C. E., Holmes, A. J. y Jones, D. M., 1998. The Jurassic petroleum system north and west of Britain: a geochemical oil-source correlation study. *Organic Geochemistry* 29, 671-700.

Seifert, W. K. y Moldowan, J. M., 1978. Applications of steranes, triterpanes and monoaromatics to the maturation of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 71-95.

Seifert, W. K. y Moldowan, J. M., 1979. The effects of biodegradation on steranes and triterpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 111-126.

Seifert, W. K. y Moldowan, J. M., 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas, A. G., Maxwell, J. R. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press. Oxford, 229-237.

Seifert, W. K. y Moldowan, J. M. y Demaison, G. J., 1984. Source correlation of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 6, 633-643.

Schwark, L., Stoddart, D., Keuser, C., Spitthoff, B. y Leythaeuser, D., 1997. A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flowthrough cell—application to extraction of residual petroleum from an intact pore-system in secondary migration studies. *Organic Geochemistry* 26, 19-31.

Slentz, L. W., 1981. Geochemistry of reservoir fluids as unique approach to optimum reservoir management: Reservoir Evaluation & Engineering SPE 9582. Middle East Oil Technical Conference of the SPE, 1.

Summons, R., Jahnke, L., Hope, J. y Logan, G., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554-557.

Thompson, K. F. M., 1987. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates. *Organic Geochemistry* 11, 573-590.

Thompson, K. F. M., 1988. Gas-condensate migration and oil fractionation in deltaic systems. *Marine and Petroleum Geology* 5, 237-246.

Tissot, B. P. y Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*: Springer-Verlag. New York. 469.

Trabelsi K., Espitalie J. y Huc A.Y., 1994. Characterisation of extra heavy oils and tar deposits by modified pyrolysis methods. In: *European Symposium on Heavy Oil Technologies in a Wider Europe*, Proceedings, June 7&8, 1994, 30-40.

Tocco, R. y Alberdi, M., 2002. Organic geochemistry of heavy/extra heavy oils from sidewall cores, Lower Lagunillas Member, Tia Juana Field, Maracaibo Basin, Venezuela. *Fuel* 81, 1971-1976.

Useche, D., y Villamediana, G., 2005. Estudio Estratigráfico-Sedimentológico en las formaciones Merecure y Oficina del campo Socororo Este, flanco Sur, cuenca Oriental de Venezuela, edo. Anzoátegui – Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Geología, Geofísica y Minas, 1-2.

Volkman J. K., Alexander, R., Kagi, R. I. y Woddhouse, C. W., 1983b. Demethylatedhopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 47, 2091-2105.

Volkman J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Rowland S. J. y Sheppard, P. N., 1984. Biodegradation of aromatics hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry* 6, 619-632.

Wang, G., Wang, T. -G., Simoneit, B. R. T. y Zhang, L., 2013. Investigation of hydrocarbon biodegradation from a downhole profile in Bohai Bay basin: implications for the origin of 25-norhopanes. *Organic Geochemistry* 55, 72-84.

WEC-Schlumberger, 1997. Evaluación de Pozos. Capítulo I. Geología de Venezuela. Cuencas petrolíferas [Libro en línea], 46. Disponible:

http://www.gc.usb.ve/GeoPetroleo/WEC_VENEZUELA_97/Spanish/porta.pdf [Consulta: 2012, Diciembre 13].

Wenger, L. M. e Isaksen, G. H., 2002. Control on hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1277-1292.

Wilhelms, A., Horstad, I. y Karlsen, D., 1996. Sequential extraction—A useful tool for reservoir geochemistry? *Organic Geochemistry* 24, 1157-1172.

Wilhelms, A. y Larter, S. R., 2004. Shaken but not always stirred. Impact of petroleum charge mixing on reservoir geochemistry. In: Cubitt, J.M., England, W.A., Larter S.R. (Eds.), *Understanding Petroleum Reservoirs: Towards an Integrate Reservoir Engineering and Geochemical Approach*. Special Publication 237. Geological Society, London, 27-35.

Zhang, D., Huang, D., Li, Z., 1988. Biodegradation sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegrades degrees in Junggar Basin, China. *Organic Geochemistry* 13, 295-302.

Zhang, S. C., Hanson, A. D., Moldowan, J. M., Graham, S. A., Liang, D. G., Chang, E. y Fago, F., 2000. Paleozoic oil–source rock correlations in the Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry* 31, 273-286.

Zhang, S. C. y Huang, H. P., 2005. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 1: oil family classification. *Organic Geochemistry* 36, 1204-1214.

Zhang, S. C., Huang, H. P., Su, J., Zhu, G., Wang, X. y Larter, S., 2013. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China. Part 4: Paleobiodegradation and oil charge mixing. *Organic Geochemistry* 67, 41-57.