

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



Caracterización de los biomarcadores presentes en el núcleo
26D-2X (Grupo Cogollo-parte basal de la Fm. La Luna),
proveniente de la región noroccidental de la Cuenca del Lago de
Maracaibo, Venezuela

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Alessia
Bastianoni como requisito para
aprobar la asignatura Proyecto
Geoquímico II y optar al Título
de Licenciado en Geoquímica.**

Caracas, Julio 2008

*A mis padres
William y Lisette*

Agradecimientos

Al Proyecto Total-LOCTI y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la U.C.V. por el financiamiento del presente estudio a través del Proyecto N° PG-03-6518-2006.

A la Profesora Liliana López, por la asesoría y dirección del presente trabajo, así como su apoyo, consejos y ayuda a lo largo de toda la Licenciatura.

A la Profesora Patricia Lugo, por siempre estar ahí para brindarme su ayuda y consejos durante la realización de la parte experimental.

Al Profesor Salvador Lo Mónaco, por enseñarme lo bonita que puede ser la geoquímica y el apoyo brindado a lo largo de esta carrera.

Al Profesor José Méndez B., quien siempre tuvo una frase o algún gesto de estímulo.

A Fernanda y Luis, por la ayuda prestada durante la obtención y análisis de los distintos cromatogramas.

A mis compañeros de laboratorio María Gabriela, Rut, Mailyng, Enmanuel, Luigi, Carlos, Iván y Thaís, por el apoyo y la amistad brindada a lo largo de la carrera y durante los momentos de “colapso” cuando estábamos en el laboratorio.

A Antonio Pizzola, quien además de colaborar en la realización de las figuras e imágenes de este trabajo, siempre brindó su amistad, apoyo y cariño durante estos 4 años y en los momentos que más se necesitaba.

A todos aquellos, familiares, profesores, amigos y compañeros que de una u otra forma brindaron su apoyo para alcanzar esta meta.

Bastianoni H., Alessia

CARACTERIZACIÓN DE LOS BIOMARCADORES PRESENTES EN EL NÚCLEO 26D-2X (GRUPO COGOLLO-PARTE BASAL DE LA FM. LA LUNA), PROVENIENTE DE LA REGIÓN NOROCCIDENTAL DE LA CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO, VENEZUELA

Tutor Académico: Dra. Liliana López. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ciencias, Licenciatura en Geoquímica. Año 2008. 91 p.

Resumen

Se estudiaron los biomarcadores y marcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, asociados al bitumen proveniente del núcleo 26D-2X, con la finalidad de ampliar la información geoquímica asociada a las distintas formaciones del Grupo Cogollo y la parte basal de la Formación La Luna. Para tal fin, se analizaron 10 muestras del núcleo 26D-2X (Campo La Villa, NW Cuenca Lago de Maracaibo) que corresponden a las formaciones La Luna, Maraca, Lisure y Apón, y abarcan profundidades entre 9957 pies (3034,89 m) y 11940 pies (3639,31 m). Los maltenos provenientes de tales muestras, fueron separados mediante cromatografía de adsorción por columna, para obtener los hidrocarburos saturados y aromáticos, los cuales fueron analizados utilizando CG/EM con el fin de identificar tanto los biomarcadores como los marcadores asociados a ambas fracciones.

A partir de los resultados obtenidos considerando los biomarcadores analizados (n-alcanos, Pristano, Fitano, terpanos tricíclicos, esteranos regulares), se pudo establecer aporte de materia orgánica tanto marina como continental, con intensidad variable en aporte de materia orgánica continental. Tal variación en el tipo de materia orgánica sedimentada en la cuenca, condujo a la formación de querógenos tipo II-III y tipo III. Adicionalmente, las condiciones redox desarrolladas durante la sedimentación de las formaciones estudiadas, fueron inferidas a partir de los marcadores (DBT/P) y de los biomarcadores (P/F, Ts/Ts+Tm, índice hopanos) presentes en las fracciones analizadas. En este sentido, se pudo observar una variación cíclica de las condiciones, dándose una alternancia de ambientes oxidantes y reductores, como consecuencia de las fluctuaciones en el nivel del mar, durante el período de sedimentación, que a su vez afectó el aporte de materia orgánica en la cuenca. Por último, se determinó que las muestras analizadas se encuentran en una etapa de madurez térmica que va de temprana a intermedia (entrando a "ventana de petróleo") de acuerdo a la isomerización de los hopanos y esteranos y a la relación de terpanos triaromáticos. De acuerdo a estos parámetros, se desprende que las muestras correspondientes a la Formación La Luna, poseen una menor evolución térmica que aquellas asociadas a la Formación Apón.

Para finalizar, de acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el potencial generador de hidrocarburos asociado a la Formación La Luna, es mayor que el correspondiente al Grupo Cogollo, debido a las características de la materia orgánica acumulada en ambas formaciones, las condiciones paleoambientales desarrolladas durante su sedimentación y la madurez térmica alcanzada por ambas dentro de la secuencia estudiada.

Palabras Clave: Grupo Cogollo, Formación La Luna, Biomarcadores, Cuenca Lago de Maracaibo.

Índice General

SECCIÓN	PÁGINA
Introducción	2
Objetivos	4
Objetivo General	4
Objetivos Específicos	4
Revisión Bibliográfica	5
1. Ubicación subcuenca Maracaibo	5
2. Geología estructural de la subcuenca del Lago de Maracaibo	5
3. Geología regional y local de la zona bajo estudio	7
▪ Formación Río Negro	7
▪ Grupo Cogollo	8
▪ Formación La Luna	10
4. Modelo de sedimentación para la subcuenca de Maracaibo	12
5. Definición de biomarcadores y marcadores aromáticos	15
6. Evaluación de una roca fuente	21
7. Parámetros necesarios para definir una roca fuente	24
Antecedentes	26
Metodología	30
• Tratamiento físico	31
• Tratamiento químico	31
➤ Separación del bitumen	31
➤ Separación del bitumen en sus fracciones constituyentes	32
• Separación de los maltenos en sus fracciones	32
➤ Análisis de los biomarcadores	33
➤ Tratamiento de los datos	35
Resultados y Discusión	37
1. Biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados.	37
I. Ión m/z 113: n-alcanos e isoprenoides	38
a. Aporte de materia orgánica.	38
b. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación).	44
c. Madurez térmica	48
II. Ión m/z 191: Terpanos tri, tetra y pentacíclicos	51
a. Aporte de materia orgánica.	54
b. Condiciones paleoambientales	54

(condiciones redox, ambiente de sedimentación).	
c. Madurez Térmica	60
III. Ión m/z 217: Esteranos regulares y Diasteranos.	
a. Aporte de materia orgánica.	65
b. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación).	65 67
c. Madurez térmica.	68
2. Biomarcadores y marcadores presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos.	71
I. Ión m/z 231: Esteranos Triaromáticos.	72
a. Madurez Térmica.	72
II. Marcadores Aromáticos. Iones m/z 184 y 198: Dibenzotiofeno y Metildibenzotiofenos.	73
a. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación).	73
III. Iones m/z 178 y m/z 192: Fenantrenos y Metilfenantrenos.	76
a. Madurez Térmica.	76
Características generales de las distintas formaciones establecidas a partir de los análisis de los biomarcadores y marcadores presentes en las muestras	78
Conclusiones	81
Recomendaciones	82
Referencias Bibliográficas	83
Apéndice I: Técnicas Analíticas e Instrumentales utilizadas	87
• Extracción soxhlet	87
• Cromatografía de adsorción en columna	88
• Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	89

Índice de Figuras

N° Figura	Título	Página
<i>Figura</i> 1	Columna litoestratigráfica de la Formación Río Negro (Andes de Lara)	7
<i>Figura</i> 2	Columna estratigráfica compuesta del Grupo Cogollo, hacia el Flanco Nor Andino	9
<i>Figura</i> 3	Sección litoestratigráfica de la Formación La Luna en Perijá	11
<i>Figura</i> 4	Corte diagramático entre el Flanco Noroccidental Andino y el Piedemonte de Barinas	13
<i>Figura</i> 5	Paleogeografía del Barremiense	14
<i>Figura</i> 6	Ubicación núcleo estudiado	30
<i>Figura</i> 7	Resumen Metodología Experimental	36
<i>Figura</i> 8	Parámetros analizados a partir de los cromatogramas obtenidos para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X	37
<i>Figura</i> 9a	Cromatogramas correspondientes a la fracción de n-alcenos de las muestras La Luna 10245-10302 pies Tope (LL03) y Base (LL04)	40
<i>Figura</i> 9b	Cromatogramas correspondientes a la fracción de n-alcenos de las muestras Lisure Base (LI02) y Apón-Machiques (AM01)	40
<i>Figura</i> 10	Ambientes de sedimentación para la parte basal del Grupo Cogollo	41
<i>Figura</i> 11	Cromatogramas correspondientes a la fracción de n-alcenos de las muestras de la Formación La Luna (LL01, LL02, LL05), Formación Maraca (MR01), Formación Lisure Tope (LI01) y Formación Apón (AP01)	42
<i>Figura</i> 12	Comparación entre la distribución de los n-alcenos de la Fm. La Luna (LL02) y el Miembro Machiques de la Fm. Apón (AM01)	43
<i>Figura</i> 13	Comparación entre la profundidad de las muestras provenientes del núcleo 26D-2X y la relación P/F obtenida para cada una de ellas.	45
<i>Figura</i> 14	Comparación entre las relaciones isoprenoides/n-alcenos observadas en las muestras bajo estudio.	47

<i>Figura</i> 15	Comparación entre la relación C ₂₄ terpano tetracíclico/C ₂₃ terpano tricíclico y la relación P/F	53
<i>Figura</i> 16	Relación entre los índices de hopanos, para definir la facies sedimentaria de la roca fuente, basado en los valores de Moldowan <i>et al.</i> (2005)	56
<i>Figura</i> 17	Distribución hopanos extendidos de 31 a 35 átomos de carbono presentes en la totalidad de las muestras provenientes del núcleo 26D-2X	57
<i>Figura</i> 18	Distribución hopanos extendidos de 31 a 35 átomos de carbono presentes en las muestras provenientes de las formaciones La Luna y Apón, representadas en el núcleo 26D-2X	58
<i>Figura</i> 19	Distribución hopanos extendidos de 31 a 35 átomos de carbono presentes en las muestras provenientes de las formaciones Maraca y Lisure, representadas en el núcleo 26D-2X	59
<i>Figura</i> 20	Diagrama de los distintos parámetros que afectan a la relación Ts/(Ts+Tm)	64
<i>Figura</i> 21	Diagrama de abundancia relativa entre los distintos esteranos para las muestras del núcleo 26D-2X	66
<i>Figura</i> 22	Gráfico de correlación de los parámetros de madurez térmica basados en la isomerización de los esteranos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X	71
<i>Figura</i> 23	Gráfico DBT/P vs. P/F para las muestras del núcleo 26D-2X	75
<i>Figura</i> 24	Relación entre MPI-1 y reflectancia de la vitrinita para las muestras bajo estudio	78
<i>Figura</i> 25	Conversión del querógeno y madurez	80

Índice de Tablas

N°	Título	Página
-----------	---------------	---------------

Tabla

<i>Tabla 1</i>	Características de los principales biomarcadores a analizar	16
<i>Tabla 2</i>	Características de los marcadores aromáticos a analizar	19
<i>Tabla 3</i>	Tipos de querógeno y calidad asociada	25
<i>Tabla 4</i>	Profundidad y formaciones asociadas a las muestras empleadas del núcleo 26D-2X	31
<i>Tabla 5</i>	Identificación muestras analizadas	38
<i>Tabla 6</i>	Máximos de las distribuciones de n-alcenos de las muestras analizadas	39
<i>Tabla 7</i>	Relación Isoprenoides para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X	44
<i>Tabla 8</i>	Parámetros calculados para la familia de los n-alcenos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X	48
<i>Tabla 9</i>	Parámetros calculados a partir de los hopanos presentes en ión 191 para las muestras del núcleo 26D-2X	52
<i>Tabla 10</i>	Parámetros relacionados con la madurez calculados a partir de los hopanos presentes en ión 191 para las muestras del núcleo 26D-2X	61
<i>Tabla 11</i>	Relación diasteranos/esteranos para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X	67
<i>Tabla 12</i>	Índices de isomerización de esteranos para las muestras del núcleo 26D-2X	69
<i>Tabla 13</i>	Relación entre los esteroides triaromáticos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X	72
<i>Tabla 14</i>	Relación entre DBT/P y el posible ambiente sedimentario para las rocas presentes en el núcleo 26D-2X	74
<i>Tabla 15</i>	Índice de metilfenantreno y reflectancia de la vitrinita calculada para las muestras del núcleo 26D-2X	76
<i>Tabla I-1</i>	Especificaciones del equipo a utilizar para el análisis de los biomarcadores	90

Introducción

Actualmente, los combustibles fósiles (crudo y gas) son la principal fuente de energía para el mundo, sin embargo ésta no es renovable y su agotamiento es irreversible. Tal situación se debe a que para su formación y acumulación se requieren una serie de condiciones específicas; no sólo debe tenerse una alta productividad de materia orgánica, sino que ésta también debe preservarse en los sedimentos por un tiempo suficiente para que pueda verse sometida a los procesos de maduración asociados a la conversión de los sedimentos ricos en materia orgánica en rocas. Además deben existir ciertas características en esas rocas que permitan la migración y el posterior entrapamiento de los hidrocarburos generados. Si éstas acumulaciones son de importancia económica, se definen entonces los yacimientos de hidrocarburos, que en conjunto con la roca fuente, conforman el sistema petrolífero dentro de una "cuenca petrolífera". Según González de Juana *et al.* (1980), una "cuenca petrolífera" es aquel ente económico, cuyos límites están determinados básicamente por sus áreas productoras o potencialmente productoras, y no tienen porque ajustarse a los límites de la cuenca sedimentaria dentro de la cual se presenta ni a los de la cuenca fisiográfica que la caracteriza.

En Venezuela, las principales cuencas petrolíferas se conocen con el nombre de "cuencas tradicionales" (González de Juana *et al.*, 1980) y han sido divididas en dos grandes bloques, Cuenca Occidental y Cuenca Oriental, en función de su ubicación geográfica. La Cuenca Oriental abarca la Faja Petrolífera del Orinoco y los campos petrolíferos ubicados al Norte de ésta. Por otra parte, de acuerdo a Mendoza (2005) la Cuenca Occidental de Venezuela, se compone de las subcuencas Maracaibo, Falcón, Barinas y Los Llanos; dentro de este contexto nos proponemos estudiar la subcuenca de Maracaibo. Dicha subcuenca está totalmente incluida dentro de la hoya hidrográfica del Lago de Maracaibo, encontrándose cubierta en un 28% por sus aguas salobres, además presenta una extensión de 45.505 km² y un espesor de sedimentos de edad Cretácica y Terciaria de aproximadamente 11.000 m. (Mendoza, 2005). Es la primera en importancia en Suramérica y es una de las más importantes a escala mundial (González de Juana *et al.*, 1980) debido a la magnitud de sus campos petroleros, la

cantidad de barriles diarios producidos y el número de yacimientos que se encuentran en producción activa, siendo su principal roca fuente la Formación La Luna.

Considerando lo planteado anteriormente, junto con otros parámetros geoquímicos de estudios previos (Azuaje, 2008) se persigue mediante el análisis de los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados, y aromáticos, distinguir la potencialidad de generación de hidrocarburos asociada a las formaciones del Grupo Cogollo, respecto a la Formación La Luna. A su vez, se realizará una comparación, entre las distintas formaciones que constituyen al Grupo Cogollo (Apón, Lisure y Maraca), de acuerdo a una serie de parámetros asociados a los biomarcadores determinados verificando con esto, el carácter de roca fuente de tales formaciones. Para tal fin, se utilizarán muestras de un núcleo proveniente de la región Noroccidental, del Lago de Maracaibo que abarque toda la secuencia sedimentaria involucrada (Grupo Cogollo y parte basal de la Formación La Luna), como es el caso del núcleo 26D-2X.

Entonces, a través de esta investigación, se espera ampliar la información geoquímica asociada a las distintas formaciones del Grupo Cogollo, en función de las características observadas en los biomarcadores estudiados. De esta manera, se complementarán los estudios realizados, en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, cuya finalidad es caracterizar al bitumen proveniente del núcleo 26D-2X, a través de la comparación de los parámetros geoquímicos asociados a los hidrocarburos saturados y aromáticos con los parámetros fisicoquímicos de los asfaltenos provenientes de dicho bitumen.

Objetivos

Objetivo General

Determinar, mediante el uso de biomarcadores, el potencial generador de hidrocarburos asociado al Grupo Cogollo (Formaciones Apón, Lisure y Maraca) y compararlo con el de la Formación La Luna, sugiriendo el tipo de materia orgánica, condiciones paleoambientales y de sedimentación junto con la madurez de la(s) roca(s) fuente, presentes en el núcleo 26D-2X, ubicado en la zona Noroccidental de la subcuenca de Maracaibo.

Objetivos Específicos

- Obtener las distintas fracciones (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) que constituyen a los maltenos previamente separados del bitumen proveniente del núcleo 26D-2X.
- Identificar los biomarcadores y marcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, respectivamente, provenientes del bitumen extraído del núcleo 26D-2X.
- Proponer, de acuerdo al tipo de biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados:
 - Posibles tipos de materia orgánica
 - Condiciones del ambiente de sedimentación
 - Etapas de madurez de las rocas fuente
- Comprobar, mediante el uso de los marcadores encontrados en la fracción de hidrocarburos aromáticos, las posibles etapas de madurez de las rocas fuente.

Revisión Bibliográfica

De acuerdo a lo planteado anteriormente, es necesario conocer junto con las características generales de la subcuenca del Lago de Maracaibo, el marco geológico regional y local de la zona involucrada en este estudio. Además, al depender la definición de la potencialidad generadora del Grupo Cogollo de la determinación de biomarcadores presentes en los hidrocarburos extraídos del núcleo y de los criterios establecidos para definir una roca fuente, es preciso conocer las principales características de estos compuestos, junto con los parámetros que pueden utilizarse para su interpretación y las limitaciones asociadas a su identificación.

1. Ubicación Subcuenca de Maracaibo.

La Subcuenca del Lago de Maracaibo, se encuentra en el Noroeste de Venezuela, estando restringida completamente dentro del territorio venezolano. Esta subcuenca abarca la mayor parte del territorio del estado Zulia, y en menor proporción los territorios de los estados Mérida, Táchira y Trujillo. Abarca toda el área ocupada por las aguas del lago y los terrenos planos o ligeramente ondulados que rodean al mismo. Estos terrenos se extienden hasta las estribaciones de las Serranías circundantes y son parcialmente anegadizos. Los límites de la Cuenca del Lago de Maracaibo son: al Oeste-Noroeste, la Sierra de Perijá; al Oeste-Suroeste, la frontera colombiana hasta 12,5 Km. al Oeste de la población La Fría; al Sureste, el piedemonte andino desde el punto mencionado anteriormente hacia el río Motatán, ligeramente al Este del cruce de Agua Viva; al Este-Noreste, el piedemonte occidental de la Serranía Occidental de Trujillo. El polígono se cierra con una línea imaginaria dirigida al Norte, hasta encontrar la frontera entre los estados Zulia y Falcón (González de Juana *et al.*, 1980).

2. Geología Estructural de la Cuenca del Lago de Maracaibo

Esta cuenca está enmarcada, de acuerdo a González de Juana *et al.* (1980), en tres alineamientos orogénicos mayores: la Sierra de Perijá al Oeste, Los Andes de Mérida al Sureste y la Serranía de Trujillo al Este; completándose el marco de la misma con el sistema de la Falla de Oca en el Norte.

Debido a su importancia para la economía nacional y mundial, el Lago de Maracaibo, ha sido estudiado profusamente, contándose con numerosas perforaciones y levantamientos sísmicos que permitieron observar a muchos autores, las grandes diferencias que se tienen entre el patrón orogénico Cretácico y el patrón asociado al Eoceno. Aunque, según González de Juana *et al.* (1980) se conservan las grandes directrices tectónicas del sistema Norte-Sur, es decir, los anticlinales orientados en esa dirección con fallas crestales.

La orogénesis del final del Cretácico, permitió la formación de las principales estructuras observadas en la cuenca, generando relieves suaves y fallas normales que pudieron crecer durante el Paleoceno-Eoceno inferior (González de Juana *et al.*, 1980). Al ocurrir la retirada de las aguas durante el Eoceno Superior, ocurrió una extensa deformación en la Cuenca del Lago de Maracaibo, reactivándose gracias a esta orogénesis violenta, todos los lineamientos estructurales, definiéndose los anticlinales y las fallas características en el sistema Norte-Sur. Además se generaron algunas de las fallas del sistema Oeste-Este y a finales del período orogénico se reactivaron los movimientos transcurrentes sinestrales presentes en las grandes fallas Norte-Sur, situación que permitió además el desplazamiento de las fallas Oeste-Este. De acuerdo a González de Juana *et al.* (1980), el sistema Oeste-Este consiste en pliegues con fallamientos preponderantes en algunas zonas de la cuenca, donde el levantamiento puede definirse, como *horts*, bloques levantados o fallas escalonadas en las cuales el desplazamiento relativo entre fallas soporta el fallamiento.

Las zonas positivas, fueron durante el Eoceno Superior, levantadas y posteriormente fuertemente erosionadas, en especial en la región meridional de la cuenca. En el Oligoceno Superior-Mioceno Inferior la cuenca se invirtió reactivándose las fallas del sistema Oeste-Este, lo cual de acuerdo a González de Juana *et al.* (1980) se debió a la subsidencia en la parte meridional de la cuenca.

De manera característica, dentro de toda la Cuenca, se tiene la presencia de fallas cretales, o próximas a la creta de los anticlinales de dirección general Norte-Sur.

A partir del Neógeno comienza un hundimiento de la cuenca como consecuencia del levantamiento andino, debido a un incremento en la subsidencia que la misma venía sufriendo desde el Mioceno Temprano.

3. Geología Regional y Local de la zona bajo estudio.

La zona bajo consideración contempla las siguientes formaciones y grupos:

- Formación Río Negro:

Esta Formación de Edad Neocomiense-Barremiense, aflora en Río Negro, localidad ubicada al suroeste de Machiques y se extiende desde el Alto del Totumo hasta la frontera con Colombia. También aflora en los surcos de Uribante y de Barquisimeto. Dicha formación está constituida por areniscas blancas, de grano grueso, arcosas, areniscas conglomeráticas y conglomerados de ambientes fluviales de colores amarillo, rojo y morado, con escasas lutitas y esporádicas tobas (Fig. 1). Ha sido propuesto por varios autores, que en la presa de La Vultosa, en el límite de los estados Mérida y Barinas, la Formación Río Negro se compone de dos asociaciones: 1) lutitas fosilíferas y areniscas de grano fino de ambientes marinos tipo barrera-laguna, correspondientes al inicio de la gran trasgresión, y 2) conglomerados. Las areniscas con estratificación cruzada pueden asociarse a ambientes deltáico-costeros y los conglomerados se asocian a ambientes deltaicos. Es concordante/discordante sobre la Formación La Quinta y está cubierta por calizas del Grupo Cogollo. Registra una fauna de bivalvos, gasterópodos y presenta restos de plantas (Mendoza, 2005).



Figura 1: Columna litoestratigráfica de la Formación Río Negro (Andes de Lara). Modificado de Mendoza, 2005.

- Grupo Cogollo.

Este Grupo, de edad Aptiense-Albiense, tiene como localidad tipo al río Cogollo, ubicado en el distrito Perijá, estado Zulia; zona en donde el río corta la Sierra de Perijá. Esta sección se encuentra fallada en el tope de la secuencia, por lo que se propusieron secciones suplementarias en los caños Lisure y Maraca, ubicados al norte del río Yasa; con esto se reubicó también la base del Grupo a 420 m río arriba de la desembocadura de Caño Seco (L.E.V. III, 1997).

El Grupo Cogollo, se encuentra representado, de base a tope, por las formaciones Apón, (miembros Tibú, Machiques-Guaimaros y Piché), Lisure y Maraca (Méndez, 2007) y presenta, según González de Juana *et al.* (1980), una litología caracterizada, de base a tope, por calizas duras de color gris más o menos oscuro, con fósiles grandes. Existen intercaladas entre las calizas, algunas lutitas grises y negras, variablemente calcáreas y localmente con intervalos glauconíticos (Fig. 2). El contenido de calizas varía, dependiendo de lo más o menos favorable que haya sido en esa región el ambiente de sedimentación durante el lapso Aptiense-Albiense.

En cuanto al ambiente de sedimentación propuesto para este Grupo, Bartok *et al.* (1981), plantean tres ambientes sedimentarios: deltáico, plataforma interna marina restringida y plataforma externa marina abierta, integrados en un modelo sedimentario. A su vez, Mendoza (2005), postula que las facies del Grupo Cogollo (Formaciones Apón, Lisure y Maraca) y de la Formación Aguardiente se desarrollaron durante el Aptiense-Albiense, en mares con ambientes epicontinentales manteniendo un excelente equilibrio o balance entre la subsidencia regional y el relleno o depósito de sedimentos en la plataforma. La Formación Apón es mayormente transgresiva (con calizas), con pequeñas regresiones indicadas por algunos sedimentos clásticos y la ocurrencia de dolomita en las llanuras de mareas; la Formación Lisure, presenta un carácter mayormente regresiva, con areniscas glauconíticas, y se vio afectada por ciclos transgresivos con sedimentos calcáreos.

Edad	Formación	Miembro	Espesor (m)	Litología Gráfica	Roca Madre	Reservorio	Sello	Descripción Litológica
Cretácico	Maraca		120					Areniscas glauconíticas y calizas arenosas intercaladas con arcillas laminares arenosas y algunas capas de caliza conchifera.
	Lisure		55-180					Calizas macizas fosilíferas, noduladas, margosas y lutitas a veces calcáreas.
	Apón	Piche	500-600m					Areniscas blancas, de grano grueso.
		Tibu	<180					

Figura 2: Columna estratigráfica compuesta del Grupo Cogollo, hacia el Flanco NorAndino Modificado de Singer (1997).

Por último, la Formación Maraca, se asocia a un ambiente transgresivo muy somero con un buen desarrollo de calizas marinas oxigenadas, encontrándose *ostreas* y moluscos en algunas zonas. Hacia la parte superior de la Formación Maraca se produce un incremento eustático del nivel del mar y un aumento en la subsidencia. Con esto se inicia una sedimentación en mares abiertos, relativamente más profundos, con foraminíferos planctónicos que permitieron el paso gradual a los sedimentos correspondientes a la Formación La Luna.

Tanto Mendoza (2005) como Méndez (1997; 2007) coinciden en que el Miembro Machiques de la Formación Apón, posee características litológicas (calizas laminares oscuras, bituminosas, restos de peces, amonites y pelecípodos) y orgánicas (concentración de carbono orgánico total, COT de 2%)

que permiten definir a este miembro como un buen generador de querógeno (Mendoza, 2005). El Grupo Cogollo, por otra parte, es conocido principalmente como uno de los yacimientos más importantes del crudo liviano, dentro de la Subcuenca de Maracaibo, habiéndose encontrado yacimientos de este tipo en calizas Cretácicas, en los campos La Paz-Mara, Sibucara, Alpuf y Alturitas, en Perijá, en Urdaneta Noreste, y en los campos Centro y Sur del lago. Estos yacimientos, se encuentran asociados a las tres formaciones que constituyen al Grupo Cogollo, pero dependiendo de los subambientes de la plataforma original, en unas áreas, la Formación Apón presenta los mejores reservorios, mientras que en otras dichas acumulaciones se encuentran en las formaciones Lisure y/o Maraca (Méndez, 2007). Cabe destacar que, las calizas Cretácicas se explotan como canteras en diversas partes de Perijá y en la Isla de Toas, para su uso en cemento.

- Formación La Luna.

Esta formación, presenta una edad Cenomaniense-Campaniense, y se encuentra mejor representada, de acuerdo al L.E.V. III (1997) en la Quebrada La Luna, unos 200 m al Oeste de la Hacienda La Luna, 16 km al oeste de Villa del Rosario, distrito Machiques, estado Zulia, Sierra de Perijá; siendo esta ubicación y acceso ilustrados por Schweighauser y Boomer (1960). El espesor de la misma varía entre 100 y 300 m, aumentando hacia el Norte y disminuyendo hacia el Sur, en la zona del Arco de Mérida.

Esta formación, consiste principalmente de calizas laminadas densas de color gris oscuro a negro, carbonáceas a bituminosas, con espesores de pocos centímetros y de lutitas fértidas, calcáreas o no, de color negro, con abundante materia orgánica laminada y finamente dispersa, delgadamente estratificadas y laminadas; como característica resaltante esta formación presenta concreciones elipsoidales y discoidales de caliza negra dura (Fig. 3), cuyo diámetro varía de 10 a 80 cm., siendo bastante común la presencia de ftanita, en forma de vetas, nódulos y capas delgadas.

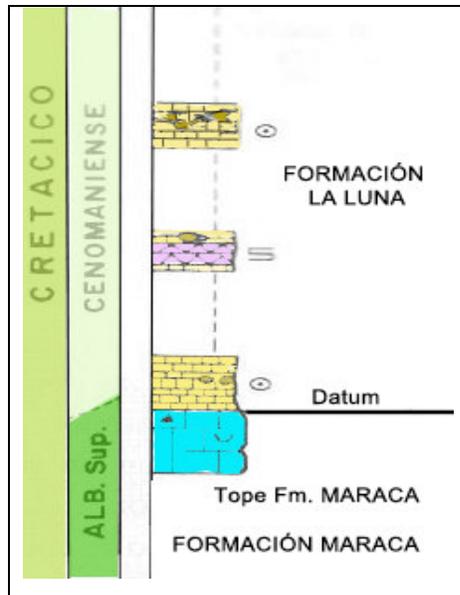


Figura 3: Sección litoestratigráfica de la Formación La Luna en Perijá (Modificado de González de Juana *et al.*, 1980).

Para esta formación Méndez (1997 en Mendoza, 2005) propone un ambiente de sedimentación marino poco profundo (no superior a los 50m), con aguas superficiales oxigenadas y deficientes en oxígeno en el fondo. Tales condiciones anóxicas no se desarrollaron en la plataforma carbonática, fueron trasladadas a ella desde el talud externo y la cuenca profunda. Esto se dio debido al avance rápido de la trasgresión marina del Cretácico Temprano-Medio, que permitió que la fauna pelágica y los ambientes anóxicos trasgredieran los márgenes de la plataforma al Norte, Noroeste y Oeste, pudiendo desarrollarse en las áreas plataformales más profundas.

De acuerdo a Mendoza (2005) los dos aspectos fundamentales de la Formación La Luna son la sedimentación pelágica y el ambiente anóxico del fondo, señalando que ambos casos pueden ocurrir en ambientes profundos, pero no es imprescindible una gran profundidad. Para esta formación ha sido reportada una concentración de materia orgánica residual que varía entre 2% y 6%, por lo que tiene un excelente carácter de roca fuente (Méndez, 1997).

La importancia económica de esta formación, es una consecuencia de la cantidad de materia orgánica en ella contenida, que permitió generar más de dos mil millones de millones de barriles de crudo con un valor de recobro que varía entre el 10% y el 40% (Mendoza, 2005) por lo que esta Formación constituye la principal roca fuente para la Subcuenca de Maracaibo, y es de gran importancia, dentro de Venezuela y en el mundo.

4. Modelo de sedimentación para la Subcuenca de Maracaibo.

Varios autores han señalado que la sedimentación para esta cuenca, estuvo controlada inicialmente por los sistemas de fallas asociados a los grabens de edad Jurásica, los cuales afectaron los espesores de los sedimentos clásticos asociados a la Formación Río Negro, como puede verse en la figura 4.

Luego de depositados los sedimentos asociados a dicha formación, se estabilizó la subsidencia, permitiendo esto la depositación del Grupo Cogollo, sobre una plataforma generada en un mar epicontinental trasgresivo que cubría a Venezuela Occidental. Dicha trasgresión se produjo, según González de Juana *et al.* (1980) como consecuencia de la formación y desarrollo de un nuevo océano, motivado por la separación de la Pangea y en particular, por la apertura del rift del Atlántico Sur.

Por otra parte, de acuerdo a Mendoza (2005), los mares trasgresivos, procedían del mar formado entre América del Norte y Sur América, los cuales comienzan a invadir el margen continental a finales del Jurásico-Cretácico Inferior y generan la depositación de los sedimentos sobre un basamento de rocas Paleozoicas y/o Precámbricas. El avance de esta trasgresión se vio limitado hasta finales del Albiense, por la presencia de zonas positivas como el Arco de Mérida.

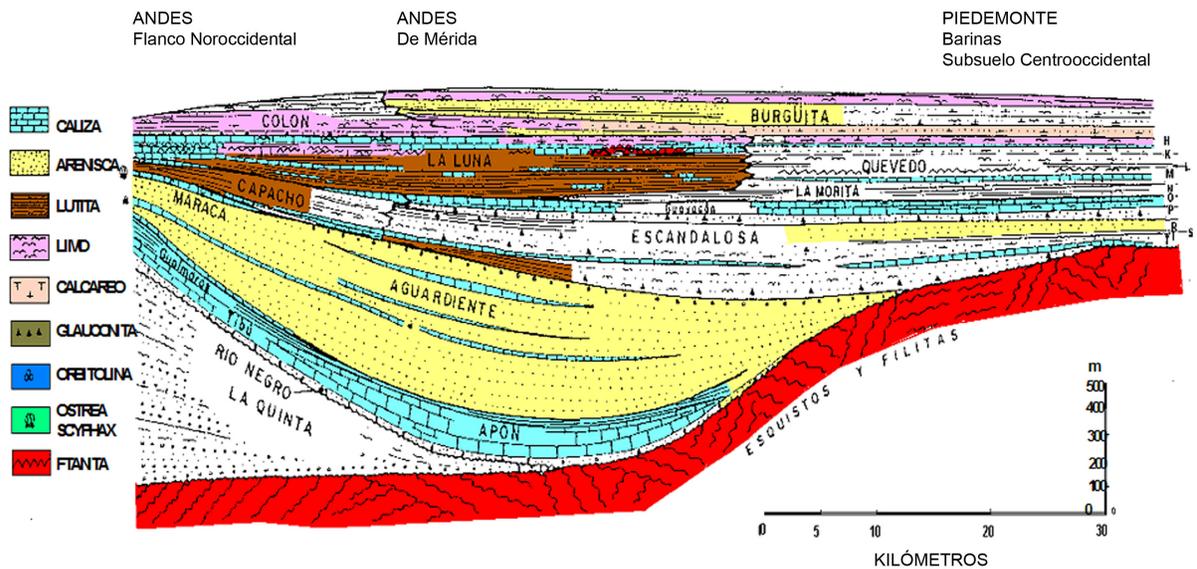


Figura 4: Corte diagramático entre el Flanco Noroccidental Andino y el Piedemonte de Barinas. Modificado de Mendoza (2005).

Ha sido propuesto que dicho avance, se generó por dos frentes, uno con dominio geosinclinal ubicado al Norte del Cratón de Guayana que invadió el oriente del país; y otro que correspondía a ambientes marinos epicontinentales proveniente del Oeste (González de Juana *et al.*,1980). Este avance cubrió la plataforma del Lago de Maracaibo, viéndose limitado por el Arco de Mérida (Fig. 5).

Los surcos señalados en la figura 4 fueron rellenos con los sedimentos continentales asociados a la Formación Río Negro, y en ellos se desarrollaron ambientes marinos de escasa profundidad que permitieron la sedimentación de las calizas bioclásticas asociadas al Grupo Cogollo durante el Aptiense-Albiense. A finales del Aptiense ocurre una notable subsidencia en la parte central del Surco de Machiques dándose, lo que González de Juana *et al.* (1980) denominan como una “sedimentación particular”, en la que se tiene la depositación de las lutitas calcáreas y calizas laminares oscuras frecuentemente bituminosas, asociadas al Miembro Machiques de la Formación Apón.

Coniaciense Superior, durante la Gran Transgresión Cretácica que cubrió el borde Norte del Cratón de Guayana desde Colombia hasta Trinidad.

5. Definición de Biomarcadores y Marcadores Aromáticos.

Los biomarcadores o marcadores biológicos, reciben ese nombre ya que son compuestos orgánicos, cuyas estructuras pueden relacionarse directamente con las de compuestos presentes en organismos vivos (actuales o antiguos). Esto se debe a la preservación de su estructura química a lo largo de la diagénesis y la mayor parte de la catagénesis. Al estar enlazados a la materia orgánica, los biomarcadores van a verse afectados por los mismos procesos de defuncionalización que ésta sufre, generando hidrocarburos y disminuyendo, entre otros, las concentraciones de los componentes funcionalizados (ácidos grasos). (Killops y Killops, 1993).

Los biomarcadores pueden encontrarse en la materia orgánica presente en las rocas, sedimentos o en crudos, pudiendo ser utilizadas para realizar correlaciones entre éstas (Peters *et al.*, 2005). Tales sustancias también son herramientas útiles, en la definición y distinción del tipo de materia orgánica, las condiciones paleoambientales y el grado de madurez de una muestra de crudo o roca fuente, ya que pueden encontrarse en las rocas fuente con cambios estructurales, que varían de moderados a fuertes, respecto a la molécula orgánica precursora presente en los organismos vivos como una consecuencia de las condiciones de formación de la misma. Dichos biomarcadores, junto con sus características y principales limitaciones se encuentran explicados en la tabla 1

Algunas sustancias orgánicas que pueden o no tener un origen biológico, al aumentarse las condiciones de presión y temperatura pueden aromatizarse generando compuestos que se conocen como “marcadores aromáticos”. Los marcadores aromáticos pueden ser utilizados para sugerir las condiciones de madurez de un crudo o roca, sin embargo tienen algunas limitaciones como puede verse en la tabla 2

Fracción	Compuesto m/z	Características Resaltantes	Utilidad	Parámetros	Limitaciones
Fracción Hidrocarburos (HC) Saturados	n-alcános m/z 113 obtenidos por CG/EM	Se originan a partir de ceras epicuticulares sintetizadas directamente por las plantas superiores o generadas a partir de la defuncionalización de ácidos, alcoholes o ésteres. Dependiendo de la fuente se tendrán distintos intervalos, a saber: C ₁₅ a C ₂₅ :MO Marina C ₂₅ a C ₃₃ : MO Terrestre	Permiten sugerir aporte de Materia Orgánica (MO) y etapas de madurez, considerando la predominancia de un intervalo específico de n-alcános	<ul style="list-style-type: none"> Índice de Carbono Preferencial (CPI) Según Bray & Evans (1961) $CPI = \frac{2(C_{28} + C_{29} + C_{27} + C_{29})}{(C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})}$ Segun Philippi (1965) $CPI = \frac{2C_{29}}{(C_{28} + C_{30})}$ Preferencia Par-Impar (OEP). $OEP = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22} + 4C_{24})}$ 	CPI: La preferencia entre cadenas disminuye al aumentar la madurez. Procesos de alteración térmica y biodegradación OEP: Procesos de maduración térmica, alteración térmica y biodegradación Implicaciones: CPI y OEP≈1: Alta Madurez CPI y OEP≥1 Baja Madurez CPI y OEP≤1 Alta Madurez CPI y OEP≤1: Amb. Carbonático o Hipersalino
	Isoprenoides m/z 113 m/z 183 obtenidos por CG/EM	Su principal fuente es la cadena Fitol de la clorofila presente en organismos fototróficos. Sin embargo autores describen a la <i>archaea</i> como posible fuente del Pristano (C ₁₉) y del Fitano (C ₂₀). También se propone que los tocoferoles, entre otras sustancias, podrían ser una fuente importante.	Son indicadores de condiciones redox del ambiente de formación de la roca fuente, posible litología de la roca fuente y el grado de madurez de la muestra.	<ul style="list-style-type: none"> Relación Pristano/Fitano (P/F) $\frac{P}{F} = \frac{[Pr\ is\ tan\ o]}{[Fi\ tan\ o]}$ Relación Pristano/ nC₁₇ $\frac{P}{nC_{17}} = \frac{[Pr\ is\ tan\ o]}{[nC_{17}]}$ Relación Fitano/ nC₁₈ $\frac{F}{nC_{18}} = \frac{[Fi\ tan\ o]}{[nC_{18}]}$ 	- Aporte Variable de MO - Tasas diferenciales de de generación temprana - Variaciones al aumentar madurez Incertidumbres analíticas Implicaciones: P/F ≥ 3,0: Cond. Óxicas P/F ≤ 0,8: Cond. Anóx. Amb. Hipers./Carb. 0,8 ≥ P/F ≤ 3,0 NO USAR

Tabla 1: Características de los principales biomarcadores a analizar

Fracción	Compuesto m/z	Características Importantes	Utilidad	Parámetros	Limitaciones
Fracción Hidrocarburos (HC) Saturados	Terpanos Tri, tetra y pentacíclicos m/z 191 obtenido por CG/EM	La mayoría de los terpanos se origina a partir de las membranas lipídicas presentes en las bacterias. Los terpanos tricíclicos son cadenas de C ₁₉ a C ₅₄ gracias a sus cadenas de isoprenoides. Estos terpanos se originan a partir de un isoprenoide de 30 átomos de C, como el triciclohexaprenol, pudiendo constituir membranas en las procariotas (MO marina). Los terpanos tetracíclicos se asocian, a plantas superiores (MO terrestre) y son resistentes a la maduración y la biodegradación. Los terpanos pentacíclicos provienen tanto de procariotas como de plantas superiores y se conocen como " Hopanos " si contienen cadenas entre 27 y 35 C.	Refleja condiciones depositacionales del ambiente de formación de la roca fuente y el aporte de MO. También permiten definir las condiciones de madurez que se asocian a la muestra de crudo o de roca fuente.	<p><u>Aporte de MO</u></p> <p>-Relación Terpanos Tricíclicos (TT₂)</p> $TT_2 = \frac{C_{24}}{C_{23}}$ <p>-Relación Terpanos Tetracíclicos (C₂₄)</p> $C_{24} = \frac{C_{24TET}}{C_{23TRI}}$ <p>-Índice C₃₅ Homohopano (IH)</p> $IH = \frac{C_{35}S}{C_{34}S}$ $IH_2 = \frac{C_{29}Norhopano}{C_{30}Hopano}$ <p>-Índice Oleanano (IO)</p> $IO = \frac{oleanano \times 100}{(oleanano + C_{30}hopano)}$ <p>-Índice Gammacerano (IG)</p> $IG = \frac{10 \times G}{(G + C_{30}hopano)}$ <p><u>Definición Etapas de Madurez</u></p> <p>- Isomerización Homohopanos (IsH)</p> $IsH = \frac{22 S}{(22 S + 22 R)}$ <p>-Índice Moretano (IM)</p> $IM = \alpha Moret / \beta hop$ <p>- Relación Ts/(Tm+Tm)</p> <p>(dependen fuertemente de la litología de la roca fuente)</p>	<p>-Válidos para las etapas avanzadas de madurez (TT, C₂₄)</p> <p>- IH puede verse afectado por madurez térmica.</p> <p>-IO su presencia está condicionada a la presencia de MO de edad cretácica en adelante, aunque su ausencia no involucra roca fuente más antigua.</p> <p>-IG puede verse afectado por la simetría de las señales y por la co-elución con otras fracciones.</p> <p>-IsH puede verse afectada por la litología y la ⁹T necesaria para alcanzar el equilibrio químico de isomerización.</p> <p>-IM depende parcialmente del aporte de MO o del ambiente depositacional.</p> <p>Implicaciones:</p> <p>TT₂ ▼ RF Carbonática</p> <p>$IH \geq 0,8$ } Carbonatos Marinos</p> <p>$IH \geq 0,6$ }</p> <p>IsH {</p> <p>0,5-0,54 Mad. Incip.</p> <p>0,57-0,62 Mad. Alta</p>

Continuación Tabla 1: Características de los principales biomarcadores a analizar

Fracción	Compuesto m/z	Características Importantes	Utilidad	Parámetros	Limitaciones
Fracción Hidrocarburos (HC) Saturados	Esteranos m/z 217 obtenido por CG/EM	<p>Se derivan de la defuncionalización de las esteroides presentes en los organismos marinos y terrestres.</p> <p>Presentan dos tipos de isómeros:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Isómeros ópticos 2) Isómeros geométricos <p>Principales esteroides presentes en organismos:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Colesterol (C₂₇): 35 especies de Algas Rojas ▪ Ergosterol (C₂₈): 5 especies de algas ▪ Fucosterol (C₂₉): Algas Marrones ▪ β-Sitosterol (C₂₉): Principal esteroide en Plantas Terrestres ▪ Estigmasterol (C₂₉): Plantas Terrestres ▪ Campesterol (C₂₈): Plantas Terrestres 	<p>Los esteranos permiten proponer condiciones de aporte de MO, considerando el dominio de un esteroide respecto a otro. Además son útiles para establecer etapas de madurez debido a que poseen dos pares de isómeros. Permiten realizar, mediante el uso de Diagramas ternarios, correlaciones crudo/roca fuente. Además se pueden utilizar para diferenciar los distintos ambientes depositacionales tanto de las rocas fuentes como de los crudos.</p> <p>Si los crudos carecen de aporte de MO terrestre, puede también definirse la edad de los mismos.</p>	<p><u>Definición de Edad</u> - Relación C₂₈/ C₂₉</p> <p><u>Aporte de MO</u> - Índice de Esteranos 30 C (IE)</p> $IE = \frac{C_{30}}{(C_{27} - C_{30})}$ <p><u>Etapas de Madurez</u> - Isomerización Esteranos (IsoE):</p> $IsoE = \frac{20S}{(20S + 20R)}$ $IsoE = \frac{\beta\beta}{(\beta\beta + \alpha\alpha)}$	<ul style="list-style-type: none"> - La co-elución puede afectar la determinación del C₃₀. - Los tiempos de retención entre los estereoisómeros αα20R y αβ20R son prácticamente idénticos a los de los mismos estereoisómeros para el 24-n-propilcolestano. - Las tasas de isomerización de los isómeros geométricos, pueden verse afectadas por variaciones en las organofacies, meteorización y biodegradación. Además alcanzan equilibrio relativamente más rápido que los isómeros ópticos. - Los isómeros ópticos, en cambio, son aparentemente independientes de la fuente de MO.

Continuación Tabla 1: Características de los principales biomarcadores a analizar

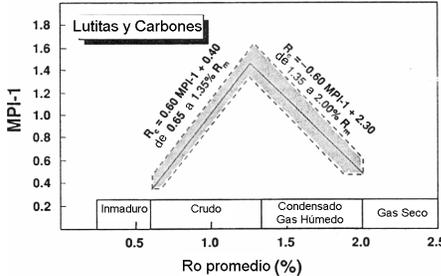
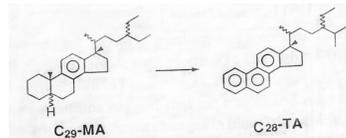
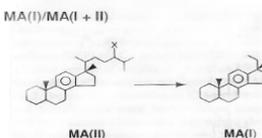
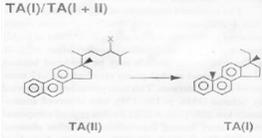
Fracción	Compuesto	Características Importantes	Utilidad	Parámetros	Limitaciones
Fracción Hidrocarburos (HC) Aromáticos	<p><u>Metilfenantrenos</u> m/z 192 obtenido por CG/EM</p> <p><u>Fenantrenos:</u> m/z 178 obtenido por CG/EM</p>	<p>Los fenantrenos provienen tanto de los esteroides como de los terpenoides, de fuente biológica. Los homólogos metilados del fenantreno sufren cambios progresivos con el aumento de la °T, asociado al aumento en la madurez de la roca fuente o del crudo.</p>	<p>Permiten sugerir la etapa de madurez de la muestra, además puede relacionarse con los valores de Refractancia de la vitrinita (R_o), obteniéndose una refractancia calculada que permite definir la madurez del crudo o roca fuente.</p>	<p><u>Etapas de madurez</u></p> <p>-Índice de Metilfenantreno (1) (MPI-1)</p> $MPI - 1 = \frac{1,5 \times [2 - MP + 3 - MP]}{[P + 1 - MP + 9 - MP]}$ <p>-Refractancia de la Vitrinita Calculada (%Rc)</p> $Rc_1 = 0,60MPI - 1 + 0,40$ $Rc_2 = -0,60MPI - 1 + 2,30$ <p>Se usa 1 cuando $MPR < 2,2$ Se usa 2 cuando $MPR > 2,9$</p> $MPR = \frac{2 - MP}{1 - MP}$ 	<p>-Debe de calibrarse para cada sistema petrolífero que se vaya a evaluar.</p> <p>- Muestras con madurez idéntica pueden presentar valores de MPI idénticos.</p> <p>- MPI puede verse afectado por variaciones en el tipo de MO o en la litología, lo mismo ocurre con la migración.</p> <p>- requieren métodos de separación distintos a los usados para los biomarcadores</p>

Tabla 2: Características de los marcadores aromáticos a analizar

Fracción	Compuesto	Características Importantes	Utilidad	Parámetros	Limitaciones
Fracción Hidrocarburos (HC) Aromáticos	Esteroides Monoaromáticos (MA): m/z 253 obtenidos por CG/EM	Los TA son producidos gracias a la maduración de los esteroides MA, los cuales pierden un grupo metil y el centro asimétrico que se tiene en el C5. Además tanto los MA como los TA sufren rupturas de las cadenas de carbono al aumentar la madurez térmica. Dicha ruptura es un resultado de: la conversión de las cadenas largas en cortas; la degradación termal preferencial de las cadenas largas respecto a las cortas o ambas. En el caso de los TA, a estos dos factores debe añadirse el hecho de que éstos se derivan de los MA.	Tanto los MA como los TA permiten establecer de manera específica las etapas de madurez. Además los MA son útiles en la definición del tipo de materia orgánica, ya que los Esteroides MA de 29 átomos de carbono, son más comunes en materia orgánica terrestre	$\frac{TA}{MA} = \frac{C_{28} - TA}{(C_{29} - MA + C_{28} - TA)}$ <p>Esta relación es muy específica en crudos o rocas que se encuentran en etapas de madurez de inmaduras a maduras.</p>  $\frac{MA(I)}{MA(I+II)} = \frac{C_{24} - MA + C_{22} - MA}{\sum(C_{27} - C_{29} MA)}$ <p>Útil para muestras con una madurez temprana a tardía.</p>  $\frac{TA(I)}{TA(I+II)} = \frac{(C_{20} + C_{21}) TA}{\sum(C_{26} - C_{28}(20S + 20R)TA)}$ $\frac{TA(I)}{TA(II)} = \frac{C_{22}}{C_{22} + C_{24}(20R)}$ <p>Se recomienda su uso, para muestras con un rango de madurez que va desde "ventana de petróleo" hasta tardía.</p> 	<p>-El cociente TA/MA puede verse afectado por la interacción que desarrolla el bitumen con los esteroides más polares (TA), lo que genera que éstos sean retenidos preferencialmente en el bitumen en comparación con el crudo expulsado.</p> <p>-Los TA pueden ser generados también por esteroides di-MA, los cuales pueden encontrarse en concentraciones elevadas en crudos y no pueden ser separados debido a procesos de co-elución.</p> <p>-MA(I)/MA (I+II) al igual que TA (I)/ TA (I+II) se ven afectados por el aporte de MO</p>
	Esteroides Triaromáticos (TA): m/z 231 obtenidos por CG/EM				

Continuación Tabla 2: Características de los marcadores aromáticos a analizar

6. Evaluación de una Roca Fuente

Una *roca fuente*, puede definirse de manera general como cualquier roca que fue, es o puede ser capaz de generar petróleo. Si se considera además la migración y acumulación de los hidrocarburos puede aplicarse la definición de Hunt (1995), quien establece que una *roca fuente* en su entorno natural ha generado y expulsado suficientes hidrocarburos como para formar una acumulación económicamente rentable de crudo o gas natural. Según Tissot y Welte (1984) el primer requisito para tener una roca fuente potencial o activa es la presencia de materia orgánica insoluble, denominada querógeno.

El término *roca fuente* puede aplicarse independientemente de si la materia orgánica está en una etapa inicial de madurez o en una etapa avanzada, pudiendo definirse la calidad de la roca fuente en función de la cantidad y tipo de querógeno y/o bitumen presente en tal etapa. Por lo tanto, bajo este concepto se pueden reconocer dos grandes clases de rocas fuente, las rocas fuente *potenciales* y las rocas fuente *efectivas*. Una roca fuente se define como *potencial* si se encuentra en una etapa inmadura, por lo que aún no ha generado hidrocarburos; siendo una roca *efectiva* si el querógeno presente en ella ha alcanzado una etapa de madurez que permita la generación de los mismos.

En base a esto, puede decirse que el reconocimiento de una roca fuente, está fundamentado en los parámetros de *cantidad, calidad y madurez* de la materia orgánica. Para definir la cantidad, se suele determinar la concentración de carbono orgánico tanto soluble (bitumen) como insoluble (querógeno). La calidad va a estar controlada por el tipo de querógeno que se tenga, la composición de los hidrocarburos que sean extraídos y por la etapa de madurez alcanzada (diagénesis, catagénesis o metagénesis).

El querógeno, es el material a partir del cual se generan los hidrocarburos líquidos y gaseosos. Este material se genera a partir de las sustancias húmicas que son depositadas y sometidas a un incremento de presión y temperatura, que originan los procesos de policondensación e insolubilización de la materia orgánica (Killops y Killops, 1993).

Cabe destacar que se tienen varias definiciones de querógeno, basadas tanto en su comportamiento químico frente al ataque con solventes ácidos, básicos y/o orgánicos como en su génesis. De manera operacional, el querógeno puede definirse como la materia orgánica que constituye a las rocas sedimentarias y que es insoluble en medio ácido, básico y en solventes orgánicos (Tissot y Welte, 1984).

Si se considera su génesis, el querógeno está constituido por todo el material orgánico polimérico, a partir del cual se generan hidrocarburos al aumentar el calentamiento y la profundidad (Killops y Killops, 1993). Para la formación del querógeno se requieren temperaturas y presiones moderadas, por lo que la composición de la materia orgánica original influye en la naturaleza química del querógeno resultante. Tal composición está condicionada por el ambiente de sedimentación de la materia orgánica, generando variaciones importantes en cuanto a la potencialidad del querógeno para producir hidrocarburos.

Tissot y Welte (1984), proponen tres grandes tipos de querógeno considerando el tipo de materia orgánica preservada y su proveniencia, a saber, querógeno tipo I, tipo II y tipo III. Esta clasificación, sin embargo fue expandida hasta tipo IV, debido a que en algunos casos, se tenían características que no coincidían con las asociadas a los tres tipos previamente establecidos. Además si se considera la concentración de azufre, Orr (1985) define un quinto tipo de querógeno, el tipo II-S.

De manera general puede decirse que el *querógeno tipo I*, tiene un alto contenido de cadenas alifáticas asociadas a material lipídico y un contenido bajo de núcleos poliaromáticos, por lo que suele vincularse a una acumulación selectiva de

material algal, característica de ambientes lacustrinos (Killops y Killops, 1993). Este tipo de querógeno es raro y presenta el mayor potencial para la generación de hidrocarburos. Además, según Killops y Killops (1993) posee una coloración oscura, opaca y puede estar en forma de un laminado muy fino o sin ningún tipo de estructura.

El *querógeno tipo II*, posee una mayor contribución de núcleos poliaromáticos respecto al querógeno tipo I, y las cadenas alifáticas presentes se caracterizan por tener una longitud moderada, teniéndose además anillos nafténicos. En algunos casos, se puede tener azufre en cantidades apreciables formando heterociclos (Killops y Killops, 1993). Este tipo de querógeno es el principal generador de crudos a nivel mundial y comúnmente, se asocia a ambientes marinos con una contribución de materia orgánica terrestre (plantas superiores) significativa, sin embargo puede haberse formado en cualquier tipo de ambiente. Cuando la concentración de azufre es muy elevada, el querógeno tipo II, recibe el nombre de *querógeno tipo II-S* (Orr, 1985), estando asociado a ambientes sulfato reductores, donde pudo producirse dar la incorporación de azufre a la materia orgánica.

El otro tipo de querógeno que se tiene es el *querógeno tipo III*, que presenta un alto contenido de núcleos poliaromáticos y de grupos acídicos tipo cetona o carboxilo, un bajo contenido de grupos ester y de grupos alifáticos, siendo el más común de éstos, el metil y otras cadenas cortas. Este querógeno, está constituido principalmente por residuos de plantas vasculares, es decir, materia orgánica terrestre, por lo que su potencial generador de hidrocarburos líquidos es bajo. Sin embargo, puede ser una fuente importante de gas natural (principalmente metano) si fue soterrado a profundidades adecuadas (Killops y Killops, 1993).

Por último se tiene el *querógeno tipo IV*, el cual está constituido principalmente por materia orgánica fuertemente retrabajada y altamente oxidada (inertinita), por lo que no puede generar hidrocarburos líquidos y produce cantidades muy bajas de gases como el metano y el dióxido de carbono. Algunos autores

consideran, que por esta incapacidad de generar hidrocarburos, no debería de considerarse como un querógeno verdadero (Killops y Killops, 1993).

En base a tales argumentos, al tratar de definir una roca fuente, se debe considerar el tipo de querógeno involucrado para, mediante análisis físico (microscopía óptica, entre otras técnicas) o utilizando métodos fisicoquímicos, proponer sus características principales y lograr su clasificación.

Parámetros necesarios para definir una roca fuente:

- Cantidad de Materia Orgánica

La concentración de querógeno, presente en un sedimento suele determinarse mediante la combustión del carbono orgánico (COT), generando dióxido de carbono (CO_2), una vez que se haya removido todo el carbono carbonático mediante un tratamiento ácido. En función de los valores obtenidos para la concentración de carbono orgánico se ha definido, de manera empírica un valor mínimo para que una roca pueda ser catalogada como *roca fuente*. Este valor puede variar dependiendo de la litología de la roca y del laboratorio encargado de realizar los análisis (Tissot y Welte, 1984). De acuerdo a Hunt (1995) en una cuenca petrolífera la cantidad de materia orgánica que es convertida a crudo en la roca fuente no supera el 15%. Esta situación también se da para la cantidad de crudo generado por la roca y que puede formar eventualmente acumulaciones comerciales.

En general para definir una roca fuente en función del COT, se utilizan los siguientes valores como mínimo:

- Rocas Carbonáticas: $\text{COT} > 0,6\%$
- Rocas Siliciclásticas (Lutitas) $> 2\%$

Estos valores serán una consecuencia de las condiciones de productividad y preservación de la materia orgánica, que se desarrollaron en el ambiente de sedimentación del querógeno, y representan la cantidad de materia orgánica que aún no ha sido expulsada de la roca en forma de hidrocarburos, por lo que el contenido reportado va a ser menor que el contenido de carbono orgánico original en

la roca. Otros investigadores, sin embargo definen a una roca fuente, considerando únicamente la concentración de carbono orgánico, de acuerdo a los siguientes porcentajes (Hunt, 1995):

- Pobre <0,5%
 - Regular 0,5-1%
 - Buena 1-2%
 - Muy Bueno a Excelente > 2%
- **Calidad de la Materia Orgánica**

La calidad de la materia orgánica es un reflejo del tipo de querógeno, pues este controla el tipo y la cantidad de hidrocarburo generado, como ya se mencionó anteriormente. En función de esto podemos decir que un querógeno Tipo I tendrá una materia orgánica de mejor calidad que un querógeno Tipo III, pudiendo así generar mayores cantidades de hidrocarburos líquidos. En la tabla 3 se presenta la relación entre calidad y tipo de querógeno:

Tipo de Querógeno	Calidad de la Materia Orgánica
Querógeno Tipo I	Excelente, material algal típico de ambientes lacustres. Mayor potencial para generación de crudo
Querógenos Tipo II y Tipo II-S	Buena, materia orgánica mixta. Principal productor de crudos a nivel mundial.
Querógeno Tipo III	Regular a pobre, materia orgánica netamente continental.
Querógeno Tipo IV	Pobre, materia orgánica fuertemente retrabajada. No tiene capacidad de generar hidrocarburos líquidos y produce bajas cantidades de gases.

Tabla 3: Tipos de querógeno y calidad asociada.

- **Madurez de la Materia Orgánica**

La madurez (térmica) alcanzada por una roca fuente, va a influir en el tipo de hidrocarburos que se estén o que hayan sido generados y en la cantidad de hidrocarburos expulsados en función del gradiente geotérmico de la cuenca

sedimentaria y del proceso de craqueo que afecta a la materia orgánica depositada, es decir, depende de la facilidad con que el querógeno pueda ser degradado.

Cabe destacar que, para evaluar una cuenca, también deben considerarse el volumen de la roca y el patrón de drenaje, para así poder delimitar la presencia de hidrocarburos en la misma y la cantidad de petróleo disponible para su acumulación. Adicionalmente, pueden delimitarse las zonas de generación de crudo y gas y las relaciones laterales o verticales hacia las trampas de dicha cuenca (Brooks *et al.*, 1987).

Antecedentes

La subcuenca del Lago de Maracaibo ha sido ampliamente estudiada, estableciéndose en la mayoría de estas investigaciones que su principal roca fuente es la Formación La Luna, la cual es de edad Cretácico Superior (Cenomaniense-Santoniense), está constituida por calizas y lutitas calcáreas fértidas ricas en materia orgánica y suprayace al Grupo Cogollo, de edad Cretácico Inferior (Aptiense-Albiense). Este Grupo está constituido, de base a tope, por las formaciones Apón, Lisure y Maraca. González de Juana *et al.* (1980) y Singer (1997), plantearon estudiar la potencialidad, de la Formación Apón, perteneciente al Grupo Cogollo como roca fuente secundaria de los hidrocarburos presentes en dicha cuenca. De la misma forma, Méndez (2007), propuso al Miembro Machiques perteneciente a dicha formación como una roca fuente para la subcuenca del Lago de Maracaibo.

El principal aporte de materia orgánica para la subcuenca del Lago de Maracaibo, ha sido definido por Talukdar (1986 en López y Lo Mónaco 2004) como marina, considerando la abundancia de los n-alcanos con 20 a 24 átomos de carbono, el valor de las relaciones pristano/ fitano < 1 y pristano/ n-C₁₇ $< 0,5\%$ junto con una menor abundancia del esterano C₂₉ respecto al C₂₇. El aporte de materia orgánica para la Formación La Luna también fue determinado, por Quintero (1990), quien utilizó como base la distribución de los n-alcanos, y planteó que el aporte de materia orgánica para dicha formación fue marino con poca a ninguna influencia de

materia orgánica continental. Además este autor propuso un aporte de netamente marino para el Miembro Machiques de la Formación Apón del Grupo Cogollo.

En cuanto a la génesis del Grupo Cogollo, Bartok *et al.* (1981) proponen 3 grandes subdivisiones litológicas, (1) lutitas, (2) carbonatos y areniscas sucias dúctiles y (3) carbonatos y areniscas limpias frágiles, de acuerdo a parámetros sedimentológicos y petrofísicos. Considerando dichas subdivisiones, se establecieron tres ambientes sedimentarios: un ambiente deltáico o transicional, un ambiente marino restringido poco profundo y un ambiente de plataforma externa; pudiendo concluirse que las formaciones que constituyen al Grupo Cogollo fueron depositadas como sigue,

1. Durante el Cretácico Temprano (Barremiense-Aptiense Temprano) gracias a la trasgresión marina que afectó al Oeste Venezolano, se depositaron los sedimentos asociados a la Formación Apón, dentro de un ambiente marino poco profundo con presencia de oxígeno.
2. Debido al aumento en la subsidencia, dentro del surco de Perijá-Machiques, se depositaron carbonatos pelágicos, de naturaleza euxínica, durante finales del Aptiense e inicios del Albiense, conocidos como el Miembro Machiques.
3. A finales del Albiense carbonatos marino poco profundos dominaban el surco, conteniendo algunos sedimentos siliciclásticos denominándose a estos sedimentos como Formación Maraca. En este período se preservaron las condiciones paleoambientales.

Más recientemente, Méndez (2007) propuso un mecanismo de sedimentación para los Miembros Machiques y Guaímaros de la Formación Apón del Grupo Cogollo, considerando una sedimentación pelágica. Este autor plantea que dicha sedimentación ocurrió debido a una rápida trasgresión caracterizada por un evento oceánico anóxico, el cual no llegó a afectar a las regiones del Lago de Maracaibo ni a los Andes, por lo que se tiene un cambio de facies hacia una sedimentación más terrígena, depositada en una línea de costa muy somera.

Debido al carácter anóxico – euxínico observado durante la sedimentación del Miembro Machiques, varios autores, incluyendo a González de Juana *et al.* (1980), Singer (1997) y Mendoza (2005), proponen que el Miembro Machiques, puede ser clasificado como una roca fuente. Además Méndez (1997) también sugiere su clasificación como roca fuente considerando la concentración de materia orgánica, presente, que es de un 2%.

Las condiciones de formación y la concentración de materia orgánica tanto para el Grupo Cogollo como para la Formación La Luna, fueron estudiadas por Alberdi y Tocco (1999), considerando los metales traza, isótopos de carbono y distintos biomarcadores, es decir mediante parámetros asociados a la geoquímica orgánica, pudiendo concluirse que:

- Ausencia de variaciones significativas a lo largo de la secuencia sedimentaria.
- Cambios en el ambiente de depositación, dándose una alternancia entre un ambiente anóxico y uno óxico de manera cíclica.
- La Formación La Luna tiene un mayor potencial generador que el Miembro Machiques de la Formación Apón del Grupo Cogollo.
- La Formación La Luna presenta un *Querógeno tipo II*.
- La Formación La Luna ya alcanzó la ventana de generación de hidrocarburos, considerando los valores de los isómeros S y R de los hopanos de 31 átomos de carbono (C₃₁).
- La abundancia de los esteranos de C₂₇ sobre los de C₂₉ corrobora que la materia orgánica preservada tiene un carácter marino, como fue planteado por Talukdar (1986 en López y Lo Mónaco 2004).
- La contribución de materia orgánica marina fue mayor para la Formación La Luna que para el Miembro Machiques, lo que se ve en los biomarcadores asociados a los homohopanos y estigmaesteranos, entre otros.

- La relación de los metales traza con la concentración de materia orgánica junto con las relaciones asociadas a los biomarcadores pueden ser útiles en la definición de rocas fuente y en estudios de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente.

Por último, en cuanto a la madurez, la subcuenca del Lago de Maracaibo va de inmadura a madura, en dirección hacia el Norte, considerando los parámetros de Tmax reportados por Scherer (1995). Esta variación también fue evidenciada por Quintero (1990) mediante las relaciones fitano/ n-C₁₈, pristano/ n-C₁₇, saturados/(resinas+asfaltenos), bitumen/COT, entre otras; concluyendo que la Formación La Luna no ha alcanzado el máximo de la curva de generación de crudo y que el Miembro Machiques de la Formación Apón tiene un mayor nivel de evolución térmica.

Metodología

Para realizar el estudio propuesto se utilizarán 9 (nueve) muestras provenientes del núcleo 26-D2X ubicado en el Campo La Villa, perteneciente a la región Noroccidental de la Subcuenca del Lago de Maracaibo (Fig. 6).

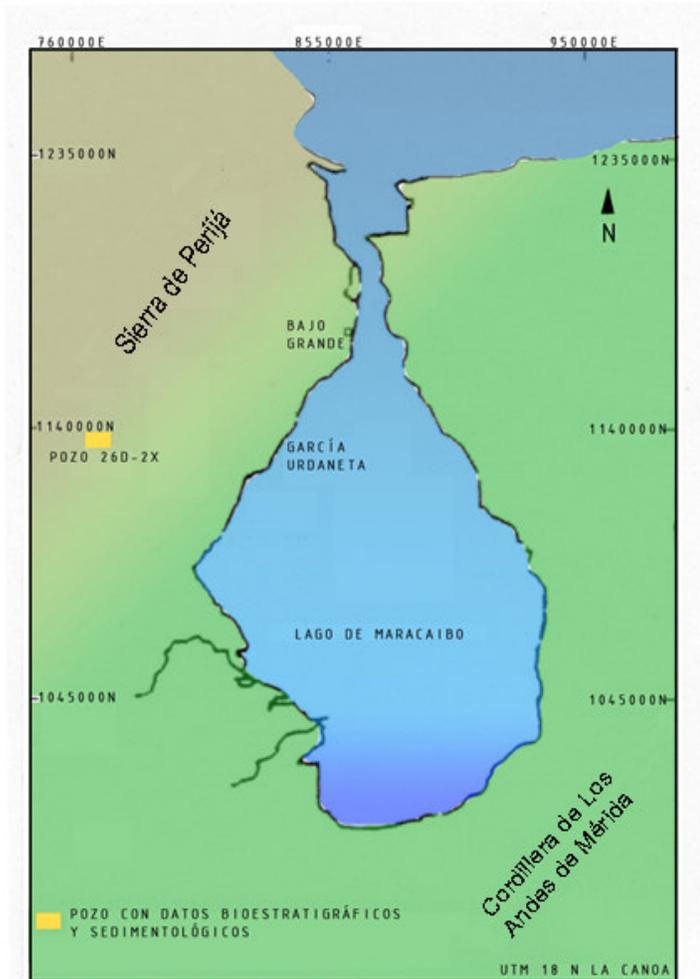


Figura 6: Ubicación Núcleo estudiado. Modificado de Petrás (2002).

Las relaciones que se determinarán a partir de las señales obtenidas para los biomarcadores utilizados, son variables que dependen de las condiciones de aporte de materia orgánica, es decir de la fuente o tipo de materia orgánica depositada; de las condiciones del ambiente de sedimentación en la zona estudiada y de la etapa de madurez alcanzada por la roca. Por lo tanto estos tres parámetros junto con la posición

estratigráfica de las muestras dentro del núcleo, pueden clasificarse como las variables independientes dentro de este estudio (Tabla 4)

Profundidad (pies)	Muestra
9957-9969	La Luna
9969-9999	La Luna
10245-10302	La Luna (T)
10245-10302	La Luna (B)
10302-10357	La Luna
10414-10430	Maraca
10472-10501	Lisure (T)
10906-10962	Lisure (B)
11823-11857	Apón-Machiques
11929-11940	Apón

Tabla 4: Profundidad y formaciones asociadas a las muestras empleadas del núcleo 26D-2X

Las muestras seleccionadas fueron previamente tratadas físicamente como se describe a continuación, para obtener las muestras de ensayo. Posteriormente esta muestra fue tratada químicamente para obtener las fracciones que permitirán analizar los biomarcadores.

- **Tratamiento físico:**

Se pulverizaron 20 gramos de cada muestra, primero con un troquel de impacto para obtener una trituración parcial y generar fracciones pequeñas, que posteriormente pudieron ser pulverizadas en un equipo Chatervoux con un vial de carburo de tungsteno.

- **Tratamiento químico:**

- Separación del bitumen

Esta etapa del tratamiento de la muestra fue previamente realizado por Azuaje (2008), quien realizó una extracción soxhlet a 20 gramos de la roca pulverizada, con cloruro de metileno (CH_2Cl_2) como solvente, para separar el

bitumen de la roca pulverizada. Cada muestra fue sometida a un tiempo de extracción de aproximadamente 20 horas por muestra, hasta que se obtuvo un solvente incoloro. El exceso de solvente fue eliminado por rotaevaporación, y el bitumen extraído fue secado y pesado para su cuantificación.

➤ Separación del bitumen en sus fracciones constituyentes

Esta etapa del tratamiento de la muestra fue previamente realizado por Azuaje (2008), y para ello los asfaltenos fueron separados de los maltenos, por precipitación de los primeros, mediante la adición de n-heptano en una proporción 40:1 v/v n-heptano/bitumen. La mezcla resultante (de la adición del n-heptano al bitumen) fue agitada durante 4 horas, dejada en reposo en frío por 1 hora y posteriormente fue filtrada utilizando filtros de 0,5 µm.

El sólido obtenido (asfaltenos), se lavó varias veces con una pequeña cantidad de n-heptano para extraer los maltenos que quedasen atrapados en él. Posteriormente fue secado y cuantificado.

El líquido obtenido, conocido como malteno, constituye la fracción de interés de este estudio, ya que en él se encuentran los hidrocarburos saturados, aromáticos y las resinas; estando contenidos en dichas fracciones los biomarcadores que se desean estudiar para alcanzar los objetivos de la presente investigación.

- Separación de los maltenos en sus fracciones

Los maltenos provenientes del bitumen extraído como se describió anteriormente, fueron separados en las fracciones correspondientes a hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, mediante la técnica de cromatografía de adsorción en columna (López *et al.* 1991; López, 1992 en Quero, 2006).

La base de esta técnica es la absorción selectiva de una muestra en solución, sobre la superficie activa de ciertos sólidos finamente divididos (fase estacionaria)

debido a la diferencia de polaridad que guarda el solvente añadido (eluyente) con las sustancias presentes en la muestra. Tales variaciones en la polaridad generan una interacción entre la fracción de interés y la fase estacionaria o entre la fracción de interés y el eluyente, permitiendo así la separación de la muestra en las distintas sustancias que la constituyen.

Esta cromatografía se efectuó utilizando columnas de aproximadamente 25 cm de longitud, las cuales fueron empacadas con alúmina activada suspendida en n-hexano. Para obtener la fracción de hidrocarburos saturados, se utilizó n-hexano como eluyente; la fracción de hidrocarburos aromáticos se obtuvo por adición de tolueno y la fracción de resinas fue separada añadiendo como fase móvil una mezcla de tolueno-metanol en una proporción 70:30 v/v. Debido a que se deseaba cuantificar cada fracción, para garantizar la elución completa de los hidrocarburos saturados se realizó una prueba mediante evaporación sobre un vidrio de reloj, en el caso de los hidrocarburos aromáticos se verificó la presencia de fluorescencia en la columna cromatográfica.

Para garantizar la pureza de las fracciones, se realizó una “doble cromatografía” (Quero, 2006). Este procedimiento involucraba eluir nuevamente con el mismo solvente a cada fracción extraída. Es decir, los hidrocarburos saturados fueron eluidos nuevamente con n-hexano, para eliminar posible contaminación con hidrocarburos aromáticos. De la misma forma los hidrocarburos aromáticos, fueron eluidos, únicamente con tolueno para eliminar las resinas que pudiesen estar contaminando la fracción. Para esta segunda cromatografía se utilizarán columnas de 10 cm de longitud (Quero, 2006). En todos los casos, el exceso de solvente fue eliminado por rotaevaporación.

➤ **Análisis de los biomarcadores**

Para obtener los biomarcadores presentes, las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, fueron sometidas a un análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM). El equipo utilizado fue un

cromatógrafo de gases de Agilent Technologies, modelo 6890N Network DCSsystem, acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. Para este análisis se inyectaron aproximadamente 2 μ L de muestra, en el equipo. Las especificaciones del mismo se presentan en la Tabla I-1.

Mediante esta técnica se obtuvieron los fragmentogramas de interés para este estudio, es decir: m/z 113, m/z 191, m/z 217 y m/z 218 para la fracción de hidrocarburos saturados y m/z 178, m/z 192, m/z 198, m/z 231 y m/z 253 para la fracción de hidrocarburos aromáticos.

Con el fragmentograma correspondiente al m/z 113 se observó la distribución de los n-alcenos juntos con las señales asociadas al pristano (P) y al fitano (F) pudiendo así ser calculadas las relaciones P/n-C₁₇, F/n-C₁₈, el índice de carbono preferencial (CPI), de acuerdo a Bray y Evans (1961) y a Phillippi (1965) en Peters *et al.* (2005) y la preferencia par-impar (OEP) utilizando las fórmulas indicadas en la Tabla 1. Mediante el fragmentograma m/z 191 se observaron las señales correspondientes a los terpanos tricíclicos de 23, 24, 25 y 26 átomos de C, el C₂₇ 17 α -trisorhopano (Tm), el C₂₇ 18 α -trisorhopano II (Ts), el C₂₉ Norhopano, el C₃₀ hopano y los homohopanos, para así calcular entre otras relaciones el índice de homohopano (IH), la relación 22R/ (22R+22S) y la relación Ts/ (Ts+Tm). (Tabla 1).

Con las relaciones m/z 217 y 218 se observaron las señales de la distribución de los esteranos regulares de 27, 28 y 29 átomos de carbono, para poder calcular las relaciones asociadas a su isomerización tanto geométrica (C₂₉20S/(20S+20R)) como óptica (C₂₉ $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)) aplicando las fórmulas señaladas en la Tabla 1.

Por último, se analizarán los fragmentogramas correspondientes a los m/z 178 y 192, que permitieron observar la presencia de los fenantrenos y metil-fenantrenos, calculándose la relación MPI-1, de acuerdo a la ecuación propuesta en la Tabla 2. Además mediante el m/z 253 se identificaron los esteroides triaromáticos, los cuales fueron utilizados para calcular la relación TA(I)/ TA (I+II).

Cabe mencionar que los resultados a obtener son de carácter cualitativo razón por la cual no se considera necesario emplear réplicas de los análisis (Quero, 2006). Esto también en una consecuencia de que se utilicen directamente las áreas asociadas a las señales de los biomarcadores presentes en los fragmentogramas.

➤ Tratamiento de los datos

Con los datos obtenidos a partir de las relaciones especificadas anteriormente, se realizaron las interpretaciones necesarias para sugerir el aporte de materia orgánica para las formaciones estudiadas, las condiciones del ambiente de sedimentación y la etapa de madurez térmica asociada a dicha materia orgánica. Adicionalmente, fue calculado el promedio de los valores obtenidos para cada relación en todas las muestras analizadas y se identificaron los valores máximos y mínimos asociadas a las relaciones previamente calculadas.

Una vez obtenidos los valores para los biomarcadores asociados a las muestras provenientes de las distintas formaciones que constituyen al Grupo Cogollo, éstos fueron comparados con aquellos obtenidos para la parte basal de la Formación La Luna, que también se encuentra representada en el núcleo bajo estudio.

En la figura 7 se presenta de forma esquemática la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo.

Esquema Experimental

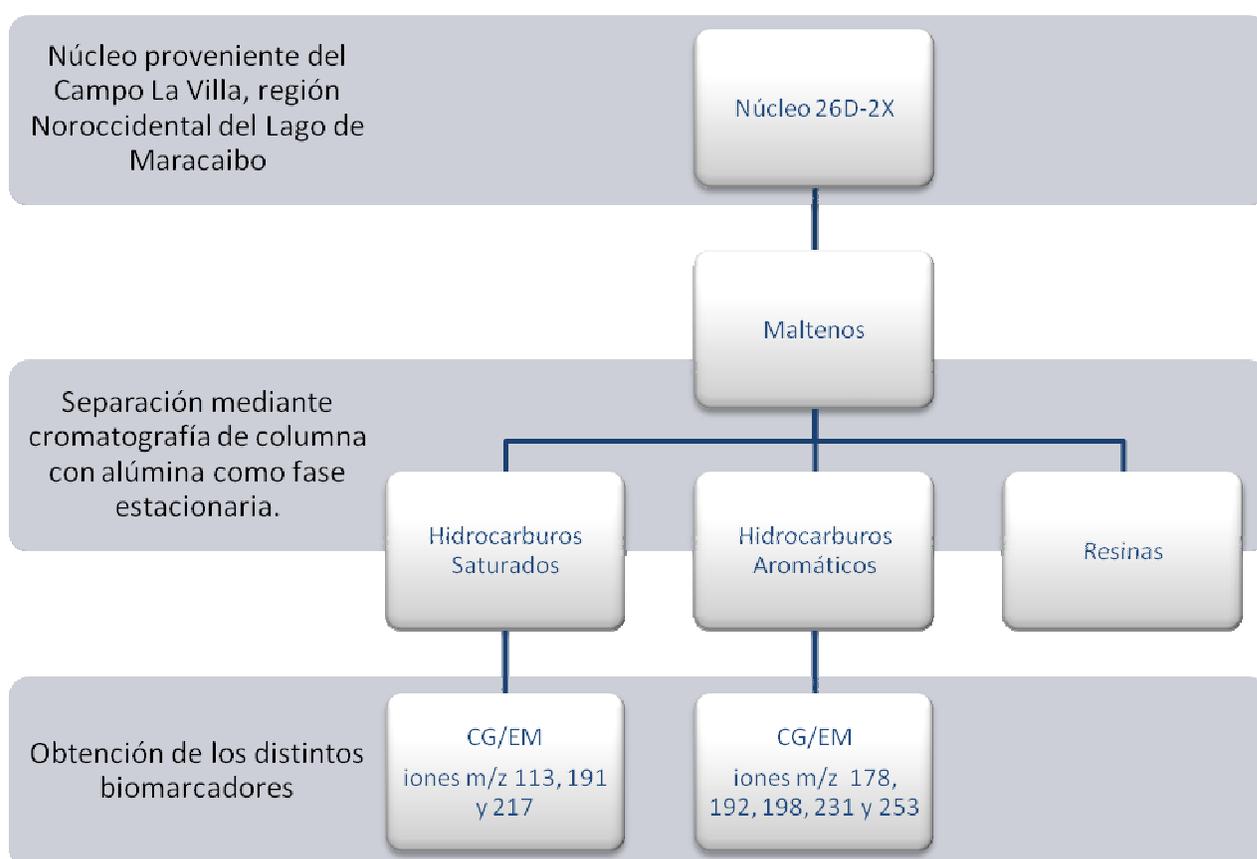


Figura 7: Resumen metodología experimental.

Resultados y Discusión

Antes de iniciar la discusión de los resultados obtenidos, se presentan los distintos parámetros considerados para cumplir con el objetivo planteado en este estudio (Fig. 8).

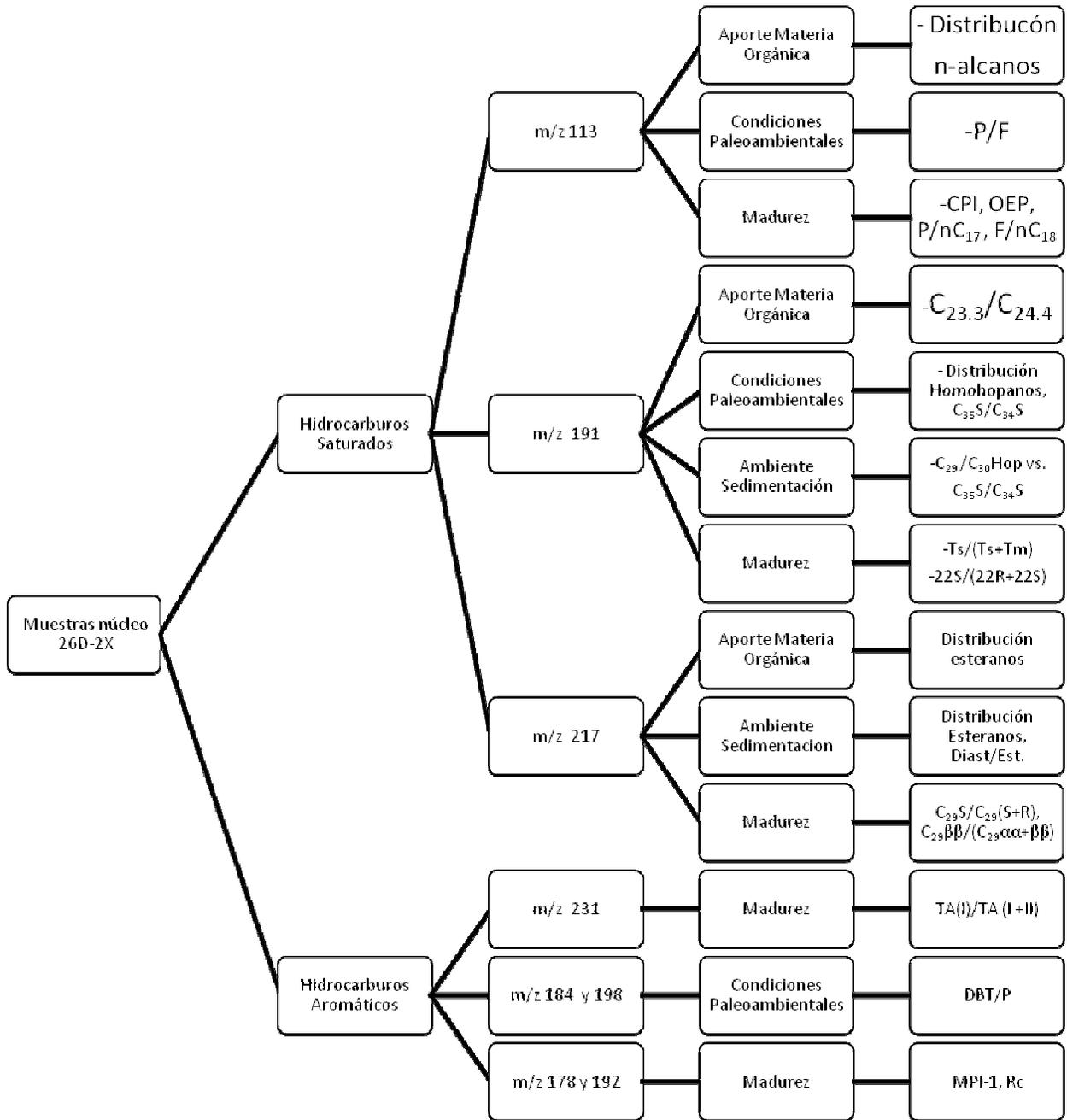


Figura 8: Parámetros analizados a partir de los cromatogramas obtenidos para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X

En la tabla 5 se indican la nomenclatura asignada para las 10 muestras estudiadas, provenientes de diferentes profundidades y que representan las distintas formaciones de edad Cretácica comprendidas en el núcleo 26D-2X.

Muestra	Abreviatura
La Luna 9957-9969 pies	LL01
La Luna 9969-9999 pies	LL02
La Luna (T) 10245-10302 pies	LL03
La Luna (B) 10245-10302 pies	LL04
La Luna 10302-10357 pies	LL05
Maraca 10414-10430 pies	MR01
Lisure (T) 10472-10501 pies	LI01
Lisure (B) 10906-10962 pies	LI02
Apón-Machiques 11823-11857 pies	AM01
Apón 11929-11940 pies	AP01

Tabla 5: Identificación muestras analizadas.

1. Biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados

Al analizar la fracción de hidrocarburos saturados correspondientes a cada muestra, se obtuvieron los cromatogramas asociados a los iones: m/z 113, 191, 217 y 218, que corresponden a las familias de compuestos conocidas como n-alcanos, hopanos y esteranos, respectivamente.

I. Ión m/z 113: n-alcanos e isoprenoides.

Dentro de los n-alcanos, se identificaron los n-alcanos entre n-C₁₇ y n-C₃₁ junto con los isoprenoides (pristano y fitano). Las señales correspondientes a tales n-alcanos fueron integradas, obteniéndose las áreas utilizadas para los distintos parámetros establecidos en la tabla 1.

a. Aporte de materia orgánica.

Debido a las asociaciones de organismos que pueden caracterizar a un ambiente, la familia de los n-alcanos, puede indicar el principal aporte de materia

orgánica que se desarrolló en el ambiente de sedimentación. Al identificar las distintas señales correspondientes a los n-alcenos presentes en las muestras analizadas se observó, de manera general, una distribución unimodal, con máximos que se encuentran entre C_{20} y C_{24} , y con una disminución progresiva en la abundancia de los n-alcenos de mayor peso molecular. Esto permite proponer un aporte de materia orgánica predominantemente marina. Sin embargo, al observar el tipo de distribución a lo largo del núcleo estudiado, puede distinguirse un desplazamiento en el máximo de la curva a medida que aumenta la profundidad de las muestras (Tabla 6). Tal efecto podría deberse a una mayor contribución de materia orgánica de origen continental para las muestras más profundas, como consecuencia de las condiciones desarrolladas durante la sedimentación de las formaciones asociadas.

Muestra	Máximo distribución	Tipo de distribución
LL01	Pristano	Unimodal
LL02	C_{20}	
LL03	C_{20} y C_{26}	Bimodal
LL04	C_{19} y C_{25}	
LL05	C_{20}	Unimodal
MR01	C_{23}	
LI01	C_{22}	
LI02	Pristano y C_{21}	Bimodal
AM01	C_{20} y C_{23}	
AP01	C_{24}	Unimodal

Tabla 6: Máximos de las distribuciones de n-alcenos de las muestras analizadas.

Por otra parte, las muestras LL03, LL04, LI01 y AM01 poseen una distribución bimodal (Fig. 9a y 9b), que podría ser consecuencia de un aporte mixto de materia orgánica, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Tissot y Welte, 1984). La suposición de aporte de materia orgánica mixta para las muestras analizadas, concuerda con lo reportado por Azuaje (2008), a partir de los datos de pirólisis Rock-Eval.

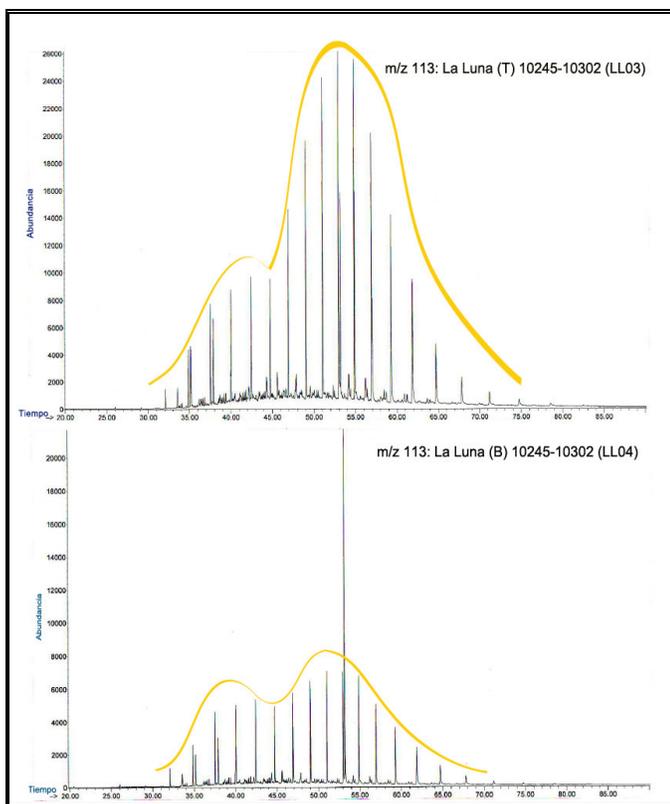


Figura 9a: Cromatogramas correspondientes a la fracción de n-alcanos de las muestras La Luna T (LL03) y Base (LL04).

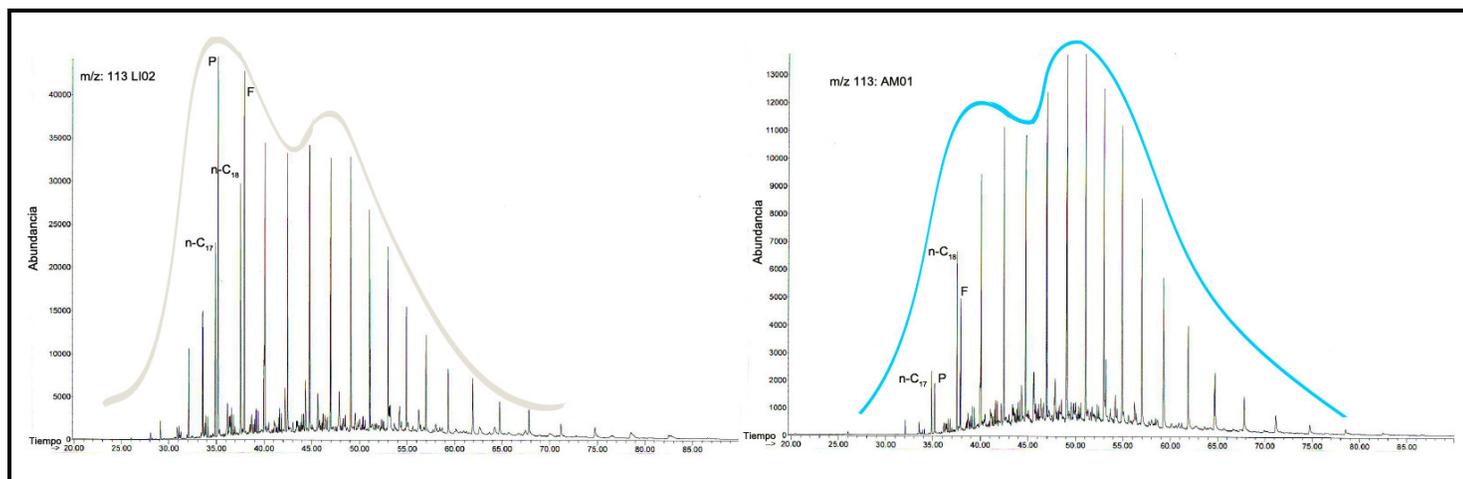


Figura 8b: Cromatogramas correspondientes a la fracción de n-alcanos de las muestras Lisre Base (LI02) y Apón-Machiques (AP01).

Las variaciones en la contribución o aporte de materia orgánica, podrían ser una consecuencia de los ambientes de sedimentación desarrollados en la cuenca. En este sentido, se reportan (Bartok *et al.* 1981; Mendoza, 2005) para las distintas formaciones

estudiadas (Grupo Cogollo y Formación La Luna) ambientes costeros, transicionales y netamente marinos que fueron afectados de manera cíclica por transgresiones y regresiones de intensidad variable, desde finales del Aptiense hasta finales del Campaniense. De esta manera, podría justificarse la sedimentación de materia orgánica marina junto con materia orgánica continental proveniente de las zonas más cercanas a la costa, como puede apreciarse en la figura 10. En este sentido, la muestra AP01 presentó el mayor aporte de materia orgánica continental, como consecuencia de su proximidad a la línea de costa y la muestra MR01 presentó el menor aporte de materia orgánica continental dentro del Grupo Cogollo.

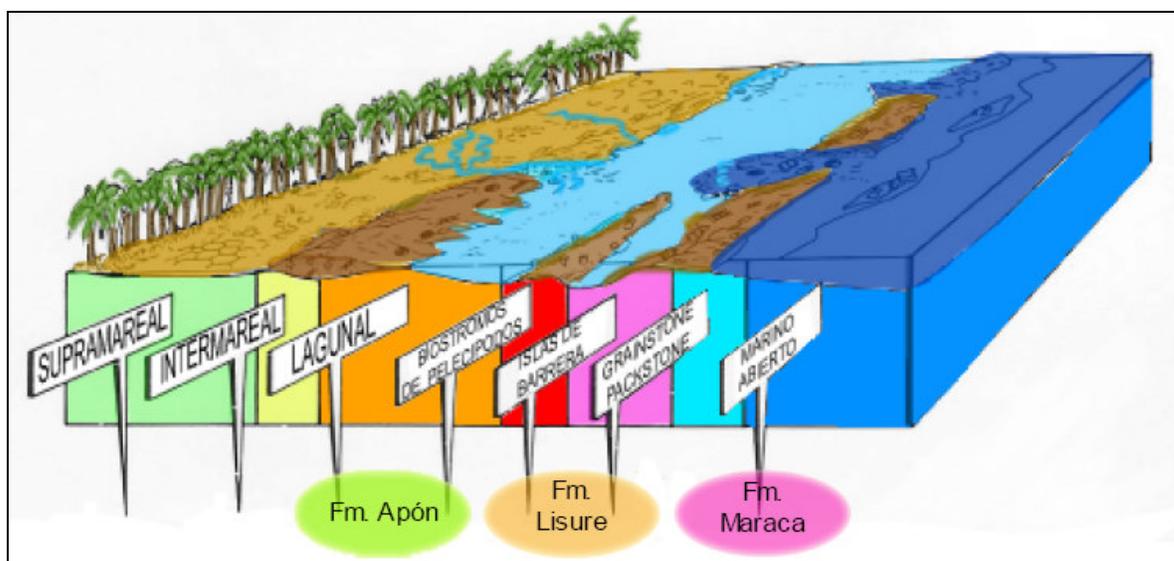


Figura 10: Ambientes de Sedimentación para la parte basal del Grupo Cogollo (Modificado de Bartok *et al.* 1981).

Además, Talukdar *et al.* (1988), Quintero (1990) y Alberdi *et al.* (1999) establecen el carácter marino de la materia orgánica presente en la Formación La Luna, que puede observarse a partir de las distribuciones de los n-alcanos (Fig. 11) para las muestras correspondientes a la Formación La Luna (LL01, LL02, LL05). De la misma forma se presentan la distribución de las muestras MR01 y LI01 (Fig. 11).

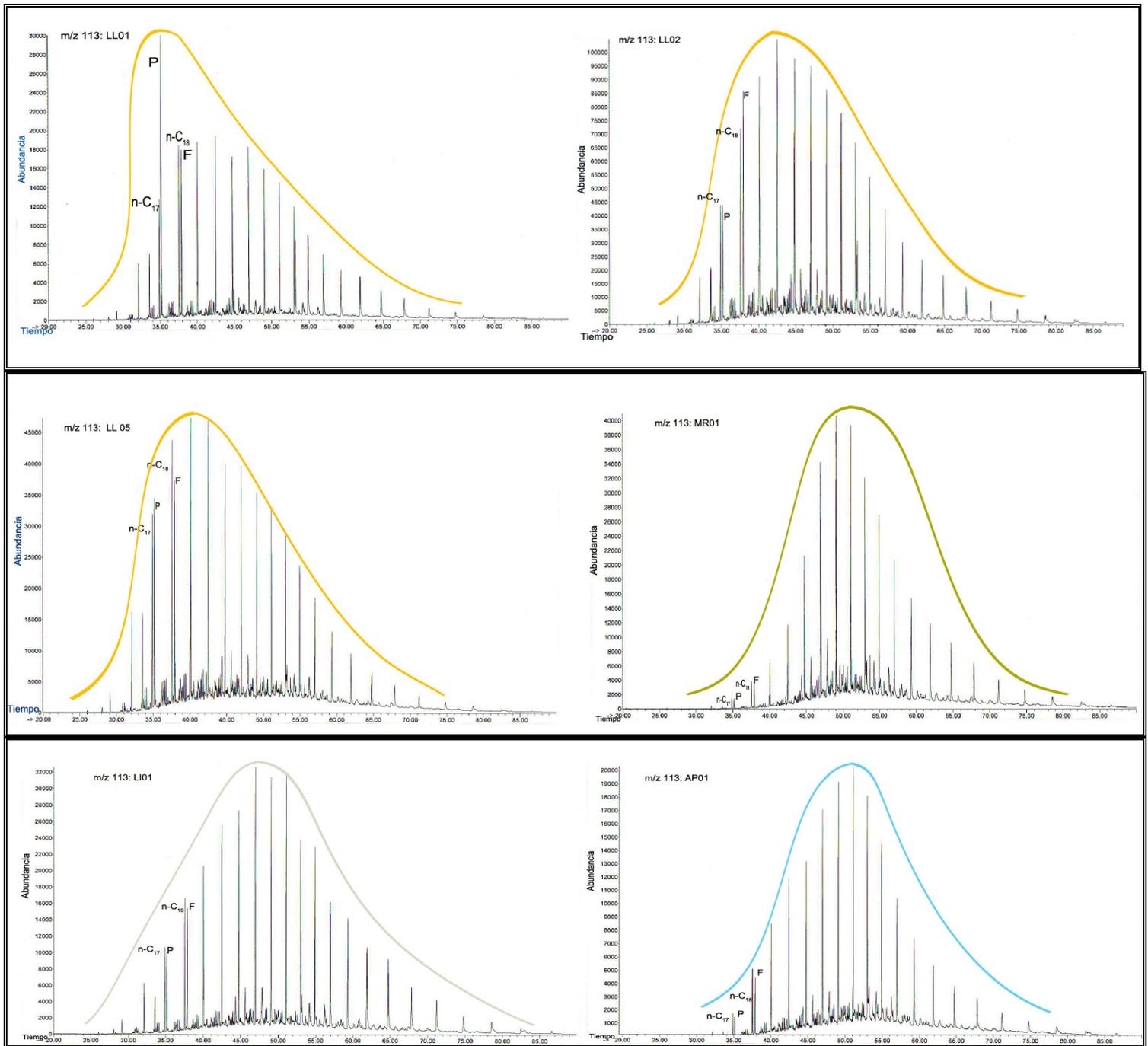


Figura 11: Cromatogramas de n-alcenos para las muestras de la Formación La Luna (LL01, LL02, LL05), Formación Maraca (MR01), Formación Lisure Tope (LI01) y Formación Apón (AP01)

Adicionalmente, si se comparan las distribuciones de n-alcenos asociadas a la Formación La Luna con la distribución de n-alcenos para la muestra proveniente del Miembro Machiques de la Formación Apón (Fig. 12), puede concluirse que en ambos

casos se tiene un aporte de materia orgánica marina, aunque la muestra AM01, presentó una mayor contribución de materia orgánica continental, como consecuencia de las condiciones desarrolladas en el ambiente de sedimentación.

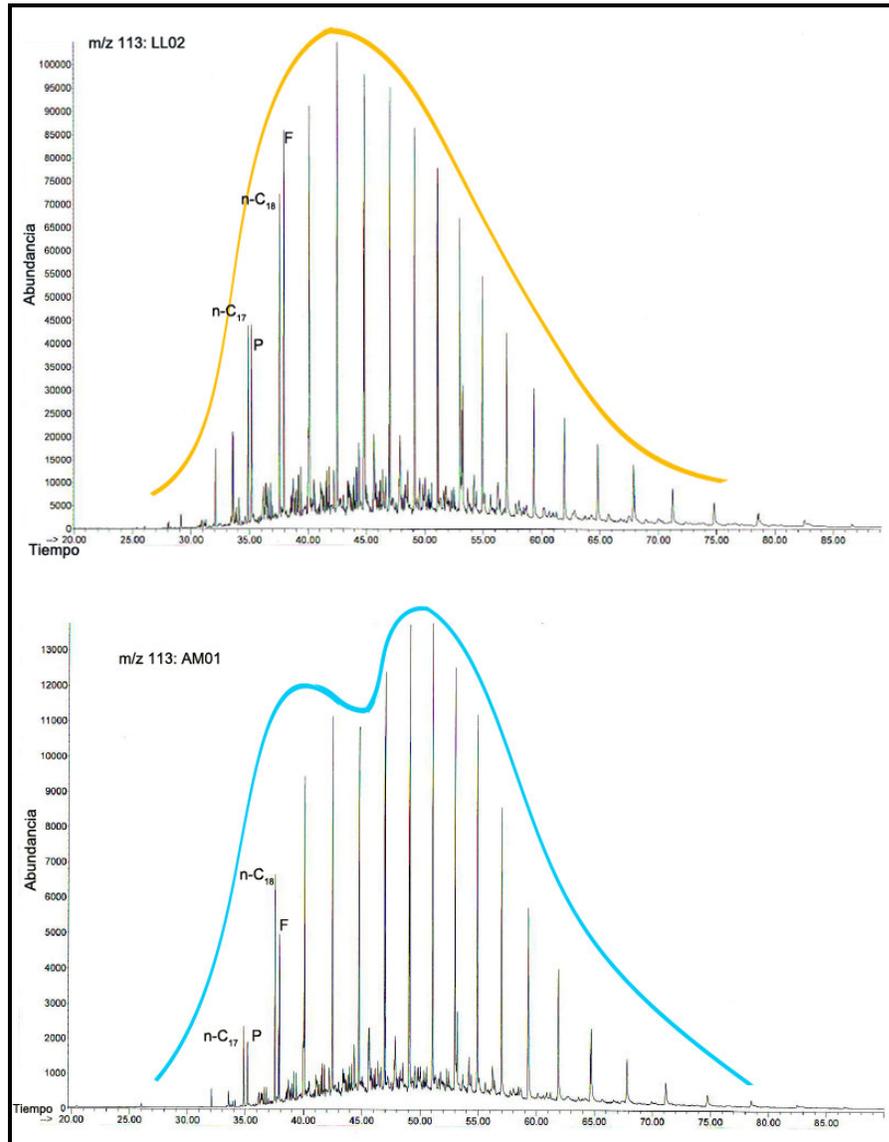


Figura 12: Comparación entre la distribución de los n-alcenos de la Fm. La Luna (LL02) y el Miembro Machiques de la Fm. Apón (AM01).

b. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación)

Los isoprenoides pristano y fitano, aportan información sobre las condiciones redox desarrolladas en el ambiente de sedimentación. Esto se explica si se considera como principal fuente de tales compuestos a la cadena fitol de la clorofila. Frente a condiciones relativamente oxidantes (disóxicas-subóxicas), el fitol se oxida a ácido fiténico, que luego, puede ser decarboxilado para formar pristeno y posteriormente ser reducido a pristano. En cambio, bajo condiciones anóxicas, el fitol sufre una reducción y posterior deshidratación para formar fitano, a través del fitanol (Peters *et al.*, 2005). Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos para dicha relación (P/F), podría sugerirse una variación cíclica en las condiciones redox (Didyk *et al.*, 1978 en Hughes *et al.* 1995). Esta variación podría involucrar modificaciones en la posición del límite óxico-anóxico de la columna de agua desarrollada en el ambiente de sedimentación, permitiendo la transición de un ambiente ligeramente oxidante a uno más reductor, donde predominaba el fitano, sobre el pristano (Tabla 7).

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

Tabla 7: Relación Isoprenoides para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X.

Lo descrito anteriormente, podría ser una consecuencia de las condiciones de sedimentación desarrolladas en la cuenca, la cual se vio afectada por una serie de variaciones cíclicas del nivel del mar (Fig. 13). Las muestras que presentan los menores valores de la relación P/F (LL02, AM01 y AP01), corresponden a aquellas que fueron sedimentadas en un ambiente reductor (posiblemente, anóxico-euxínico), el cual se asocia normalmente a ambientes depositacionales de aguas tranquilas, someras, de baja energía y con circulación restringida. Tales condiciones fueron alcanzadas en los ambientes de sedimentación establecidos para dichas formaciones (La Luna y Apón). Por otra parte, las muestras LL01 y LI02, poseen los valores más elevados para la relación P/F, por lo que se podría sugerir que no se desarrollaron condiciones reductoras lo suficientemente “fuertes” como para favorecer la preservación del fitano frente al pristano.

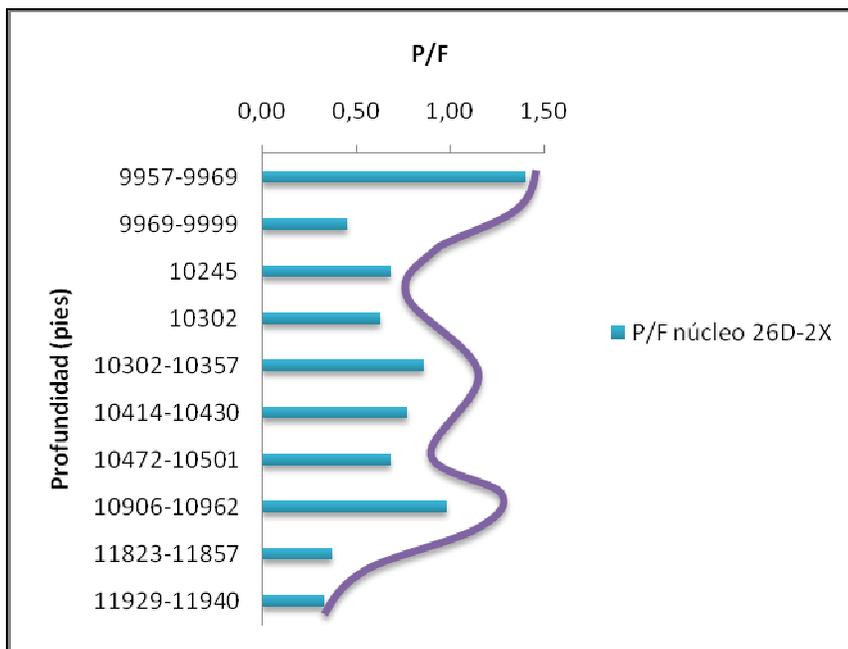


Figura 13: Comparación entre la profundidad de las muestras provenientes del núcleo 26D-2X y la relación P/F obtenida para cada una de ellas.

Tal variación cíclica, podría ser una consecuencia de un ambiente de sedimentación con mayor energía y por lo tanto, con mayor circulación de la columna de agua desarrollada, durante la sedimentación de ambas formaciones, debido a que la Formación Lisure fue sedimentada durante el evento regresivo que afectó a la cuenca durante el Albiense. La muestra LL01, que corresponde a la menor profundidad dentro de la secuencia para la Formación La Luna, también muestra un valor elevado de la relación P/F esto permitiría sugerir que la muestra en cuestión corresponde a las últimas etapas de sedimentación de la Formación La Luna, donde empezó a disminuir el nivel del mar en la cuenca, y a aumentar la recirculación de las aguas, desarrollándose un ambiente más oxidante.

Además, para confirmar la contribución de materia orgánica tanto marina como continental sugerida en función de las distribuciones de los n-alcanos y poder apreciar las diferencias relativas a las condiciones redox desarrolladas en el ambiente de sedimentación, se graficaron (Fig. 14) para cada muestra, los valores obtenidos para la relación $F/n-C_{18}$ vs. $P/n-C_{17}$ (Tabla 7) (Hunt, 1995).

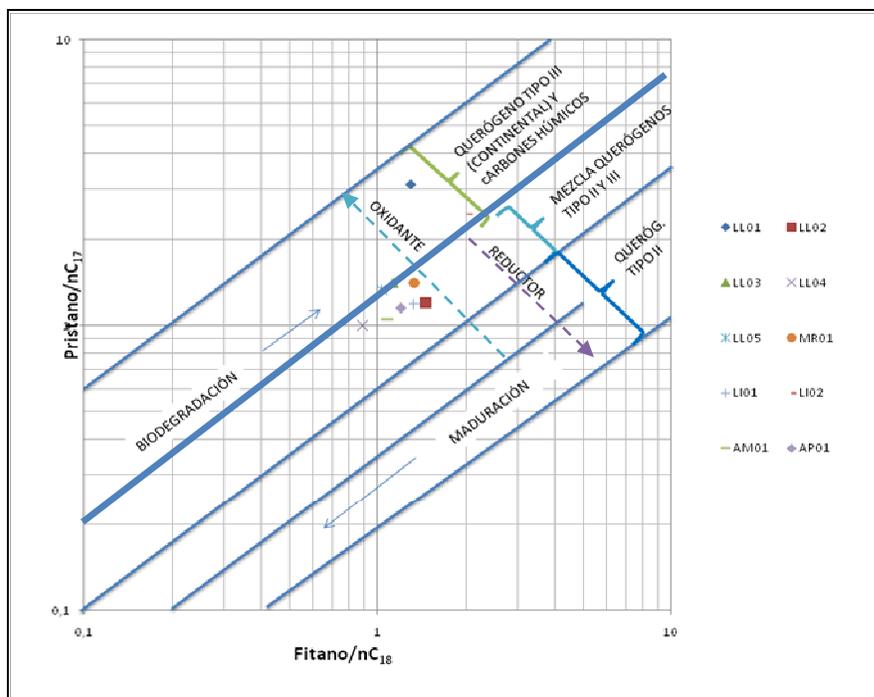


Figura 14: Comparación entre las relaciones isoprenoideas/n-alcanos observadas en las muestras bajo estudio (Modificado de Hunt, 1995).

A partir de la figura 14, puede apreciarse que las muestras LL01 y LI01, se encuentran en el campo de los querógenos tipo III o continentales, y fueron sedimentadas bajo ambientes más oxidantes, tal como se indicó a partir de la relación P/F. Las muestra restantes (LL02, LL03, LL04, LL05, MR01, AM01 y AP01) fueron sedimentadas bajo ambientes más reductores y, se asocian a querógenos tipo II-III, lo que también concuerda con las observaciones realizadas anteriormente utilizando la relación P/F y con lo reportado por Azuaje (2008) a partir de los datos de pirólisis Rock-Eval, quien sugirió mezcla de querógenos tipo II-III (LL03, LL05, AM01) y netamente tipo III (LL01), para las muestras provenientes del núcleo bajo estudio. Cabe destacar que la Formación Lisure no presenta características de roca fuente, sino de roca yacimiento, por lo que las observaciones realizadas acerca del tipo de querógeno para esta Formación, corresponden a las características asociadas al querógeno que generó el crudo acumulado en la misma.

c. Madurez Térmica

Para poder evidenciar la madurez térmica de cada muestra, fueron calculados tanto el índice preferencial de carbono (CPI) como la preferencia par-impar (OEP) de los n-alcenos, esto se basa en que a medida que aumenta la madurez térmica de la roca comienza a ocurrir un craqueo indiferenciado de las moléculas más pesadas presentes en el querógeno, perdiéndose el predominio de los n-alcenos heredados por las condiciones desarrolladas en el ambiente de sedimentación.

Cabe destacar, que de acuerdo a Tissot y Welte (1984), valores tanto para el CPI como para el OEP significativamente diferentes de 1 (por debajo) indican una baja madurez térmica de la muestra, mientras que valores cercanos a 1 suelen indicar muestras térmicamente maduras. Por lo tanto, las muestras analizadas se encuentran en una etapa madura, pues los valores asociados a ambos parámetros se encuentran muy cercanos a 1, como puede verse en la tabla 8.

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

Tabla 8: Parámetros calculados para la familia de los n-alcenos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X, a partir de las áreas obtenidas mediante CG/EM.

Los valores indicados en la tabla 8, se obtuvieron a partir de las siguientes relaciones:

- CPI (1) de acuerdo a Brey & Evans:

$$CPI = \frac{2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{(C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})}$$

- CPI (2) de acuerdo a Philippi:

$$CPI = \frac{2(C_{29})}{(C_{28} + C_{30})}$$

- OEP

$$OEP = \frac{C_{21} + 6(C_{23}) + C_{25}}{(4(C_{22} + C_{24}))}$$

Cabe destacar que de acuerdo a Tissot y Welte (1984) un valor de CPI ~1,0 puede obtenerse, aun cuando se esté en presencia de rocas inmaduras. Dicha tendencia también fue observada por Escobar y Pascuali (1985 en Quintero, 1990), para muestras de crudos inmaduros y pesados provenientes del campo Boscán, ubicado en la región noroccidental de la subcuenca de Maracaibo. Tal situación podría explicar la diferencia en cuanto a la madurez térmica sugerida a partir de estos parámetros (CPI y OEP) y aquella sugerida por Azuaje (2008) a partir de los valores de T_{máx} obtenidos mediante pirólisis Rock-Eval.

Por otra parte, la muestra LL04 presenta un CPI y un OEP >1, que podría deberse a la ocurrencia de un fenómeno de migración “intra-roca madre” que permitiera la disminución en las cantidades de los n-alcanos presentes originalmente dentro de esta muestra, tal diferencia puede apreciarse en la distribución de los n-alcanos para la muestra en cuestión, presentada en la figura 9a. Esta última suposición, pareciera más probable para justificar los valores de CPI y OEP observados, que las diferencias en el tipo y cantidad de n-alcanos “nuevos” generados, ya que para esta Formación ha sido sugerido un aporte uniforme de materia orgánica.

En la tabla 8, también se presentan los valores asociados a la relación $P/n-C_{17}$. Dicha relación se basa en que a medida que ocurre la maduración térmica del querógeno, las cadenas más largas de n-alcanos se van rompiendo, aumentando de este modo, la proporción aquellas de menor longitud y peso molecular.

De la misma forma, algunos isoprenoides (pristano y fitano) que se encuentran enlazados muy débilmente al querógeno, pueden ser liberados al aumentar la temperatura durante la catagénesis. Sin embargo cuando se alcanza el máximo de generación de hidrocarburos, la cantidad de isoprenoides liberados a partir del querógeno disminuye hasta llegar un punto en que la cantidad de dichas moléculas se mantiene constante y comienzan a ser diluidos por los n-alcanos que continúan siendo generados a raíz del proceso de craqueo térmico. De esta forma, se genera un valor para la relación $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$ que va disminuyendo con el incremento de la madurez. Es por tal razón que los valores observados para la relación $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$ (Tabla 8), todos mayores a 1, permiten sugerir una madurez incipiente (etapa inicial de catagénesis, posiblemente) ya que las concentraciones de isoprenoides (tanto pristano como fitano) son mayores que las de los n-alcanos asociados a éstos, siendo LL01 la muestra menos madura y AP01, la que presenta mayor madurez. Entonces, podría decirse que la madurez aumenta con la profundidad de la secuencia.

Si se comparan los datos obtenidos a partir de estos parámetros con aquellos reportados por Azuaje (2008), y que son definidos por la misma autora como “confiables”, se observa una coincidencia en cuanto a la etapa de madurez térmica definida (etapa inicial de catagénesis o entrando a “ventana de petróleo”).

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

II. Ión m/z 191: terpanos tricíclicos, tetracíclicos y hopanos

Cada una de estas familias de compuestos, posee un origen específico, debido a que se generan a partir de los lípidos presentes en las membranas lipídicas de las bacterias. Es por tal razón que los terpanos representan la “huella dactilar” tanto del crudo como del bitumen, pues reflejan el aporte de materia orgánica y las condiciones paleoambientales desarrolladas durante la sedimentación de la roca fuente. Además, permiten realizar inferencias acerca de la posible litología de la roca fuente y aportan información sobre el grado de madurez térmica alcanzado tanto de bitumen como el crudo.

a. Aporte de Materia Orgánica

Para poder sugerir el origen o aporte de materia orgánica para la cuenca, suele utilizarse la relación $C_{24.4}/C_{23.3}$. Los valores obtenidos para dicha relación se presentan en la tabla 9.

Muestra	$C_{24.3}/C_{23.3}$	$C_{24.4}/C_{23.3}$	$IH=C_{35}S/C_{34}S$	C_{29}/C_{30}
LL01	0,48	0,30	0,13	0,82
LL02	0,36	0,12	0,83	0,96
LL03	0,45	0,16	0,81	1,14
LL04	0,36	0,14	0,72	1,33
LL05	0,42	0,18	0,87	0,87
MR01	0,43	0,08	0,79	0,95
LI01	0,46	0,25	0,89	0,30
LI02	0,42	0,13	0,59	0,49
AM01	0,52	0,22	1,86	0,76
AP01	0,45	0,23	1,12	0,87

Tabla 9: Parámetros calculados de los hopanos presentes en el ión 191, para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X.

La relación terpanos tetracíclicos/terpanos tricíclicos ($C_{24.4}/C_{23.3}$), está basada en la abundancia que presenta el terpano tetracíclico de 24 átomos de carbono en materia orgánica con un aporte predominantemente continental (Grice *et al.* en Peters *et al.*, 2005) y en el predominio de los precursores de los terpanos tricíclicos en materia orgánica marina (algas tipo procariotas). A partir de lo anterior, puede proponerse que las muestras analizadas no presentan un aporte considerable de materia orgánica continental o proveniente de plantas superiores.

Adicionalmente, puede observarse como las muestras que presentan un mayor valor de la relación $C_{24.4}/C_{23.3}$, corresponden a aquellas donde se observan mayores

valores para la relación P/F (Fig. 15). Por lo tanto, en las zonas donde se desarrollaron ambientes con condiciones redox ligeramente oxidantes, ocurrió el mayor aporte de materia orgánica continental. Estas condiciones redox, suelen alcanzarse en ambientes transicionales o costeros, con una circulación de agua continua. Paralelamente, las muestras asociadas a ambientes de sedimentación marinos de aguas tranquilas y con baja circulación en la columna de agua, poseen la menor relación P/F y la menor relación $C_{24.4}/C_{23.3}$.

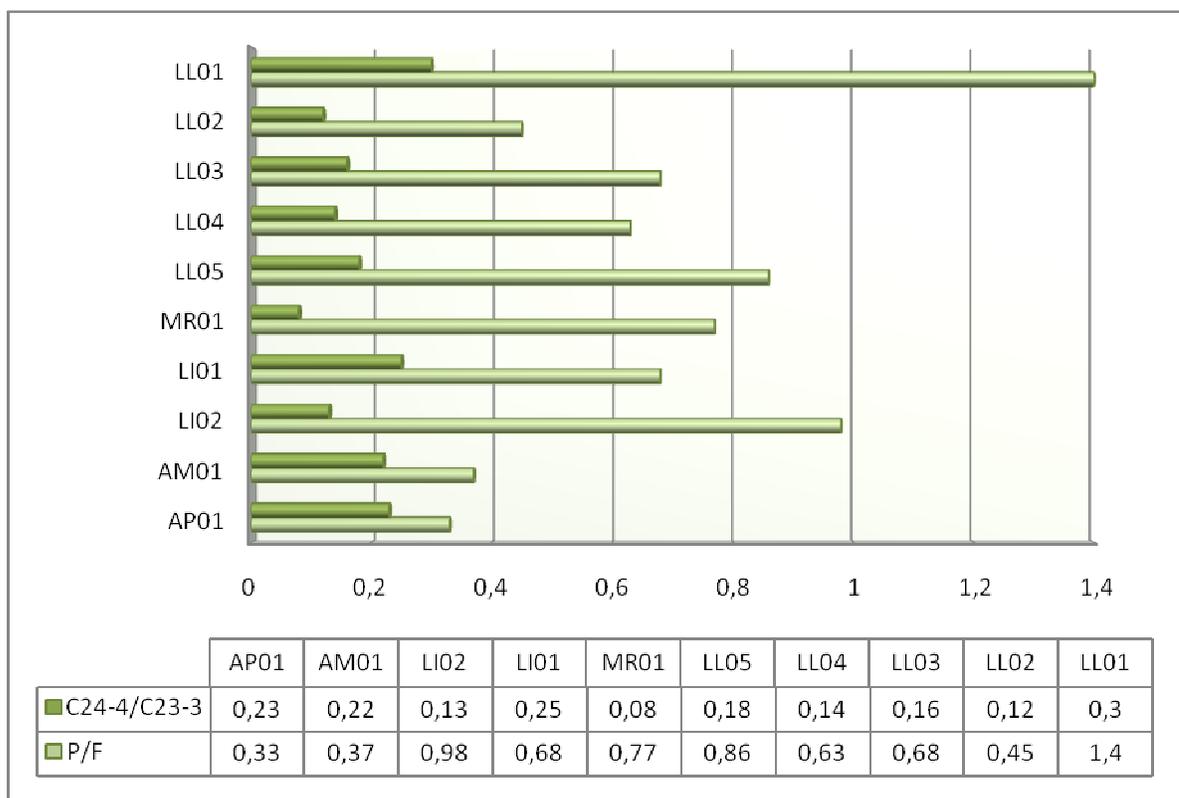


Figura 15: Comparación entre las relaciones $C_{24.4} / C_{23.3}$ y P/F.

Cabe destacar que, de acuerdo a la literatura (Mendoza, 2005; Méndez, 2007), ni el Miembro Machiques de la Formación Apón ni el resto de los miembros que la constituyen, fueron sedimentados en un ambiente netamente marino, dicha Formación, se depositó en un ambiente de plataforma continental carbonática.

b. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación).

Fue calculada la relación entre los terpanos tricíclicos de 23 y 24 átomos de carbono ($C_{24.3}/C_{23.3}$), la relación entre el C_{29} norhopano y el C_{30} hopano y la relación entre los homohopanos de 35 y 34 átomos de carbono, conocida como índice homohopano (*IH*) según Peters *et al.* (2005). De esta forma se pudieron sugerir las condiciones redox y el ambiente de sedimentación asociado a las muestras bajo estudio.

De acuerdo a los valores obtenidos para la relación $C_{24.3}/C_{23.3}$ (Tabla 9), puede sugerirse un ambiente de sedimentación principalmente marino, donde ocurrió la sedimentación de calizas o lutitas de acuerdo a Peters *et al.* (2005), que concuerda con la litología observada en las rocas estudiadas.

La relación entre el homohopano de 35 átomos de carbono y su homólogo de 34 átomos de carbono (C_{35S}/C_{34S}) es un parámetro que permite sugerir las condiciones del ambiente de sedimentación. En ambientes donde se encuentra oxígeno disponible, el precursor de los homohopanos, el *bacteriohopanetetrol*, es oxidado para formar un ácido de 32 átomos de carbono, que al perder un grupo carboxilo forma el C_{31} homohopano, por lo tanto se requieren condiciones moderadamente óxicas (óxicas-subóxicas), para su formación. Por otra parte, si todo el oxígeno presente en la columna es consumido, el homólogo de 32 átomos de carbono se preserva, teniéndose entonces condiciones redox subóxicas o disóxicas. En consecuencia, la preservación de los homólogos intermedios podría indicar, de acuerdo a Peters *et al.* (2005), la sedimentación de la materia orgánica en un ambiente con condiciones redox subóxicas, seguidas de una oxidación parcial de la cadena lateral del *bacteriohopanetetrol*.

Bajo este contexto, en función de los valores observados en la tabla 9 para la relación $C_{35}S/C_{34}S$, se puede sugerir una depositación en un ambiente donde el límite óxico-anóxico de la columna de agua, se encontró en posiciones variables a lo largo del período de sedimentación. Bajo condiciones fuertemente reductoras dominan los hopanos de 35 átomos de carbono, pues se ve favorecida su preservación, frente a sus homólogos de 34 átomos de carbono. Tales condiciones, generan para la relación $C_{35}S/C_{34}S$ valores mayores que 1, como los observados en las muestras AM01 y AP01 (Tabla 9). En cambio, las muestras LL01, LL02, LL03, LL04, LL05, MR01, LI0 y LI02 presentan valores menores a 1, que podrían indicar condiciones anóxicas-subóxicas. Dicha variación, podría ser una consecuencia, de ambiente de sedimentación desarrollado en la cuenca y reportado en la literatura (Mendoza, 2005). Además, de acuerdo a Peters *et al.* (2005) la relación $C_{35}S/C_{34}S$ (IH) puede usarse en combinación con la relación entre el C_{29} Norhopano y el C_{30} Hopano, para definir la facies sedimentaria de la roca fuente, debido a que para poder definir una facies carbonática, se requieren valores del $IH > 0,8$ y valores de la relación $C_{29}Norhopano/C_{30}Hopano > 0,6$.

Entonces, de acuerdo a los valores reportados en la tabla 9 y a la distribución observada en la figura 16, podría sugerirse que para todas las muestras, se tienen rocas fuente de facies carbonáticas, y coincide con la litología establecida por la literatura (L.E.V. III, 1997) para las formaciones estudiadas. Los espectros de difracción de rayos X, obtenidos por Azuaje (2008) coincide con lo anteriormente expuesto. Las únicas muestras que no siguen este patrón, son aquellas correspondientes a la Formación Lisure, esto se debe a las características litológicas asociadas a la misma. En tal caso, se observa una mineralogía constituida principalmente por cuarzo, caolinita, moscovita y yeso (Azuaje, 2008), que puede a una roca de carácter siliciclástico,

pudiendo relacionarse a los paquetes de arenisca o a las intercalaciones de lutitas laminares arenosas reportadas por Singer (1997) y Mendoza (2005).

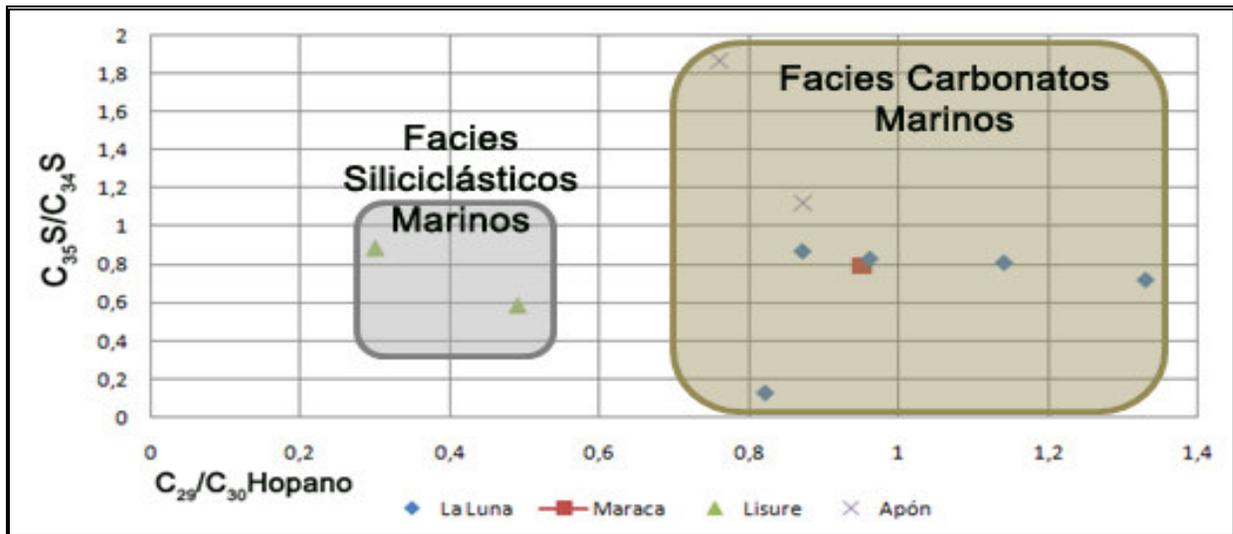


Figura 16: Relación entre los índices de hopanos, para definir la facies sedimentaria de la roca fuente, basado en los valores de Moldowan *et al.* (2005).

Para complementar las inferencias realizadas acerca de las condiciones redox del ambiente de sedimentación, se presenta la distribución de los homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono (Fig. 17). En un ambiente fuertemente reductor (anóxico-euxínico) se observa una mayor proporción de los homohopanos de 35 átomos de carbono en adelante (Peters *et al.*, 2005), por lo que la distribución de tales sustancias es un reflejo de las condiciones redox alcanzadas en el ambiente de sedimentación. En la figura 17, se presentan las distribuciones de los homohopanos para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X, evidenciándose una distribución en “escalera” o descendente para la mayoría de las muestras. Esto implicaría condiciones reductoras más no anóxicas-euxínicas en el ambiente de sedimentación.

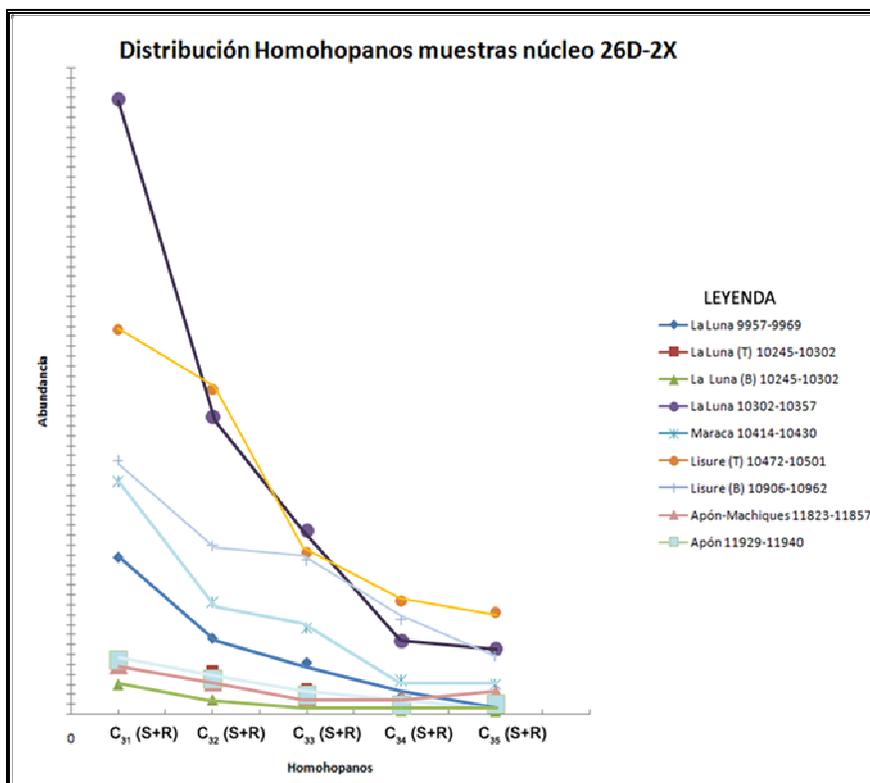


Figura 17: Distribución homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono, presentes en la totalidad de las muestras provenientes del núcleo 26D-2X.

Para apreciar más claramente la tendencia de esta distribución fue elaborada la misma gráfica, incluyendo solamente a las muestras provenientes de la Formación Apón (AM01 y AP01) y a las muestras correspondientes a la Formación La Luna (LL03, LL04) (Fig. 18). Las muestras LL01, LL02 y LL05 no fueron incluidas por limitaciones de escala.

De esta forma, pudo observarse una distribución en forma de “V”, únicamente para las dos muestras provenientes de la Formación Apón (AM01 y AP01), indicando esto condiciones anóxicas-euxínicas dentro de su ambiente de sedimentación, debido a que ocurrió un predominio del homólogo de 35 átomos de carbono sobre el de 34. Las condiciones redox observadas a partir de esta distribución, coinciden con aquellas deducidas mediante el uso de la relación P/F (Tabla 7).

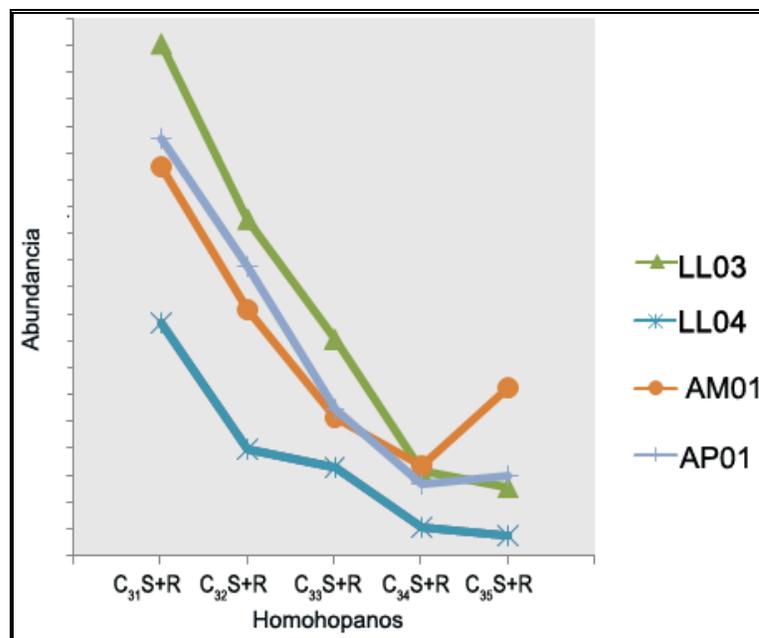


Figura 18: Distribución homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono, presentes en las muestras provenientes de las formaciones La Luna (LL03 y LL04) y Apón (AM01 y AP01) representadas en el núcleo 26D-2X.

La distribución de los homohopanos, también se realizó, considerando únicamente las muestras provenientes de las formaciones Lisure y Maraca (Fig. 19). Para las muestras MR01 y LI02, se observó una mayor abundancia de los homólogos intermedios (C₃₂-C₃₃), como consecuencia de condiciones moderadamente subóxicas durante la depositación, seguidas de una oxidación parcial de la cadena lateral del *bacteriohopanetetrol*. Por otra parte, la muestra LI01, presenta una distribución similar a la observada tanto para la Formación La Luna como para la Formación Apón, permitiendo esto sugerir condiciones más anóxicas que las observadas para las muestras anteriores y por lo tanto, una alternancia en cuanto a las mismas dentro del ambiente de sedimentación.

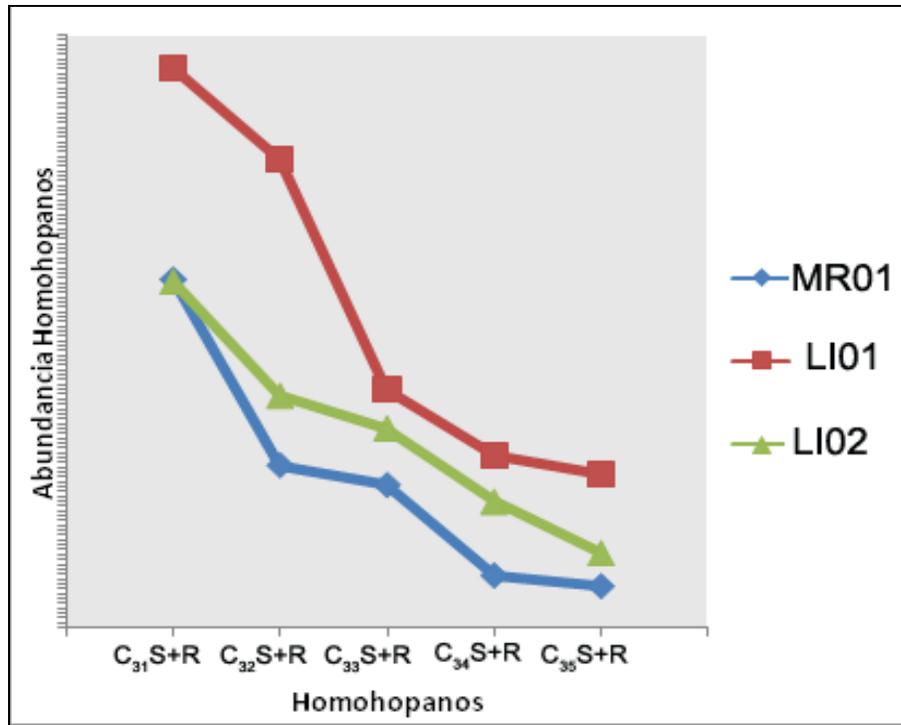


Figura 19: Distribución homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono, presentes en las muestras provenientes de las formaciones Maraca (MR01) y Lisure (LI01 y Li02), representadas en el núcleo 26D-2X.

Los resultados anteriores, por lo tanto coinciden con el modelo de sedimentación planteado para la subcuenca de Maracaibo por González de Juana *et al.* (1980), Bartok, *et al.* (1981), Méndez (1989), Singer (1997) y Mendoza (2005). El modelo planteado, por estos autores, en base a parámetros litológicos, propone que las formaciones que constituyen al Grupo Cogollo fueron depositadas durante una serie de regresiones y trasgresiones que afectaron a la plataforma continental del noroccidente de Venezuela durante finales del Cretácico Temprano (Aptiense-Albiense). Las variaciones en el nivel de mar, y por lo tanto la circulación de la columna de agua, podrían ser la causa de las diferencias observadas tanto para la distribución de los homohopanos, como para los otros parámetros utilizados para sugerir condiciones redox del ambiente de sedimentación (relación P/F, índice homohopano). Cabe destacar que el Eh del ambiente de sedimentación está controlado por la recirculación

que se establezca en la columna de agua, por lo tanto ambientes con menor circulación de agua tendrán condiciones más reductoras o de menor Eh.

De acuerdo a este modelo de sedimentación, la Formación Lisure se depositó en un ambiente principalmente regresivo, con trasgresiones pequeñas, donde pudieron desarrollarse condiciones redox ligeramente oxidantes (disóxicas-subóxicas). En cambio, las formaciones Apón, Maraca y La Luna fueron depositadas bajo un régimen transgresivo, en ambientes de aguas tranquilas y con poca circulación donde pudo resultar favorecida la formación de un ambiente con un carácter reductor (anóxico-subóxico o anóxico-euxínico). De esta forma, se explican las distribuciones de los homohopanos (Figs. 17, 18 y 19), observadas para las muestras bajo estudio.

c. Madurez Térmica

Para sugerir la madurez térmica de las distintas muestras, se utilizó la relación de isomerización de los hopanos ($22S/22S+22R$) y la relación entre el $C_{27}17\alpha-22,29,30$ -trisorhopano (Tm) y el $C_{27}18\alpha-22,29,30$ -trisorhopano (Ts), aunque ambos parámetros son de alcance limitado.

La isomerización de los hopanos involucra el paso gradual de la configuración 22R, heredada de los precursores biológicos de dichas moléculas, a una mezcla de diastereoisómeros 22R y 22S. Para sugerir la etapa de madurez de las muestras, se utilizaron como referencia los valores del equilibrio de isomerización de los homohopanos, reportados por Peters *et al.* (2005). Tales autores proponen intervalos entre 0,50-0,54 y entre 0,57-0,62 para tipificar menor y mayor madurez respectivamente. Además estos autores establecen que, las muestras cuyos valores de índice de isomerización de los hopanos están comprendidos dentro del primer intervalo, se encuentran apenas iniciando la etapa de generación de crudo, mientras que las muestras que presenten valores comprendidos entre el segundo intervalo probablemente hayan alcanzado o superado la etapa principal de generación de crudo.

Los valores de la relación $22S/(22S+22R)$ junto con los valores de la relación $Ts/(Ts+Tm)$ calculados para las muestras analizadas, se presentan en la Tabla 10.

Muestra	$C_{32} 22S/C_{32} (22S+22R) (1)$	Promedio (1)	$Ts/(Ts+Tm)$
LL01	0,46	0,56	0,38
LL02	0,60		0,77
LL03	0,58		0,15
LL04	0,57		0,13
LL05	0,59		0,07
MR01	0,59	0,59	0,16
LI01	0,59	0,58	0,28
LI02	0,57		0,36
AM01	0,57	0,59	0,29
AP01	0,61		0,37

Tabla 10: Parámetros relacionados con la madurez calculados a partir de los hopanos presentes en ión 191, para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X.

A partir de los resultados obtenidos y de acuerdo a lo descrito anteriormente, puede sugerirse que las muestras analizadas se encuentran en la máxima etapa de generación de crudo (ventana de petróleo), o en una etapa de madurez más avanzada donde esta fase ya ha sido superada. Las muestras MR01, LI01, LI02 y AP01 presentan valores promedio de la relación $22S/(22S+22R)$ que se encuentran comprendidos dentro del intervalo definido por Peters *et al.* (2005) para muestras que han alcanzado y probablemente superado, la máxima etapa de generación de crudo. Sin embargo la Formación La Luna, presenta un valor promedio (0,56) que permitiría suponer que se encuentra en el inicio de la etapa de máxima generación de crudo. Por lo tanto, las muestras que corresponden a la Formación La Luna poseen una madurez térmica ligeramente menor que aquellas que se encuentran a mayores profundidades, y que corresponden a las formaciones Lisure, Maraca y Apón, como fue reportado por Quintero (1990) y Alberdi y Tocco (1999) mediante el uso de las mismas relaciones en muestras diferentes provenientes de la región noroccidental de la Cuenca del Lago de

Maracaibo. Adicionalmente, Azuaje (2008) a través de los datos de pirólisis Rock-Eval, plantea una madurez incipiente donde se está entrando a la etapa de máxima generación de crudo (“ventana de petróleo”).

Ahora, si se observa por separado cada valor, puede proponerse que dentro de las muestras correspondientes a la Formación La Luna, aquella que presenta la menor profundidad (LL01), posee también la menor madurez, ya que presenta un valor de la relación $22S/(22S+22R)$ mucho menor que la cota inferior del intervalo definido por Peters *et al.* (2005), como correspondiente a etapas iniciales de generación de crudo. Por otra parte, las muestras que infrayacen a la anterior, presentan valores de dicha relación lo suficientemente elevados como para sugerir que se encuentran en una etapa de madurez más avanzada, cercana a la generación máxima de crudo.

Cabe destacar, que los valores del índice de isomerización de los homohopanos se ven afectados por la litología de la roca, debido a que ésta puede favorecer o catalizar la isomerización del $C_{32}17\alpha$ -homohopano, generándose valores cercanos a los reportados para el equilibrio, a pesar de ser muestras con una madurez incipiente. Esta situación ha sido reportada por Peters *et al.* (1992, en Peters *et al.*, 2005) al estudiar muestras de rocas carbonáticas provenientes de la Cuenca Adriática. Además Köster *et al.* (1997 en Moldowan, 2005) observaron que para rocas fuente carbonáticas ricas en azufre, la relación de isomerización está controlada principalmente por la liberación de los hopanoides sulfurizados presentes en el querógeno, más que por su isomerización. Esto permitiría explicar, las discrepancias observadas frente a las interpretaciones realizadas a partir de esta relación y aquellas realizadas por Azuaje (2008) para las mismas muestras, a partir de los datos obtenidos mediante pirólisis Rock-Eval, quien sugiere una madurez incipiente para las muestras en función de los valores de $T_{máx}$.

En la tabla 10 se presentan los valores asociados a la relación $T_s/(T_s+T_m)$. Esta relación es definida por Peters *et al.* (2005) como un parámetro térmico que puede aplicarse a muestras que se encuentran en cualquier etapa de madurez, porque se

basa en la menor estabilidad térmica que presenta el C₂₇17 α -22, 29, 30-trisnorhopano (Tm) respecto al C₂₇18 α -22, 29, 30-trisnorhopano (Ts). Esto se debe a que, a diferencia de las reacciones de isomerización que sufren los homohopanos, el aumento en la temperatura puede generar la modificación del isómero termodinámicamente menos estable (Tm) sin alcanzarse el equilibrio. Sin embargo, la relación está afectada por la litología y las condiciones del ambiente de sedimentación de la roca fuente, pues la conversión de Tm a Ts puede verse catalizada por la presencia de arcillas en el medio (Peters *et al.*, 2005). De esta forma se generan valores extremadamente bajos para la relación Ts/(Ts+Tm), en rocas carbonáticas con una madurez térmica similar a rocas siliciclásticas (lutitas). Además, la presencia de un ambiente fuertemente reductor también puede generar valores altos de esta relación (Fan Pu *et al.* 1987 en Peters *et al.* 2005)

Entonces, a partir de tales argumentos, para las muestras bajo estudio podría proponerse una madurez que se va incrementando con la profundidad, por lo que la muestra AP01, se encontraría en una etapa de mayor madurez respecto a las muestras LL03 y LL04. Sin embargo, en las muestras LL01 y LL02 se observan valores extremos, (0,38 y 0,77 respectivamente), que podrían ser consecuencia de cambios en las condiciones redox (variaciones en Eh); mientras que, el valor asociado a la muestra LL05 (0,007) podría ser consecuencia de las características litológicas de la muestra. Ambas suposiciones, se ven respaldadas por los minerales mayoritarios observados para las muestras LL01 y LL02 en los espectros de difracción de rayos x (Azuaje, 2008), donde se observa la presencia de minerales ricos en Fe (II), como pirita y ankerita, que requieren condiciones reductoras para poder formarse. Sin embargo, de acuerdo a la figura 12 y a las relaciones P/F (Tabla 7) para ambas muestras, puede decirse que LL01 fue sedimentada en un ambiente menos reductor que la muestra LL02, lo que además coincide con la presencia de ankerita en la muestra LL01. La muestra LL05, presenta según Azuaje (2008), una mineralogía constituida principalmente por cuarzo y calcita, lo que permite sustentar la suposición de la influencia de la litología sobre la relación Ts/(Ts+Tm).

El efecto contrario, puede ser observado en la muestra LI02, donde se obtuvo un valor para $Ts/(Ts+Tm)$ relativamente alto (0,36), a pesar de su menor profundidad respecto a AM01 y AP01. Esto podría ser consecuencia de la litología de la muestra, que está constituida principalmente por cuarzo, caolinita, moscovita y yeso (Azuaje, 2008), donde la reacción de transformación del Tm pudo haber sido catalizada por las arcillas presentes, aumentando por lo tanto, la proporción del isómero más estable termodinámicamente (Ts).

De manera esquemática se presenta en la figura 20, elaborada en base al modelo planteado por Peters *et al.* (2005), el efecto de los distintos parámetros (madurez, Eh, mineralogía y pH) sobre la relación $Ts/(Ts+Tm)$. Puede apreciarse de este modo, como los valores correspondientes a la relación para las muestras LL01 y LL02 resultan afectados principalmente por el Eh y como el pH que reguló la presencia tanto del Ts como del Tm en la muestra LI02.

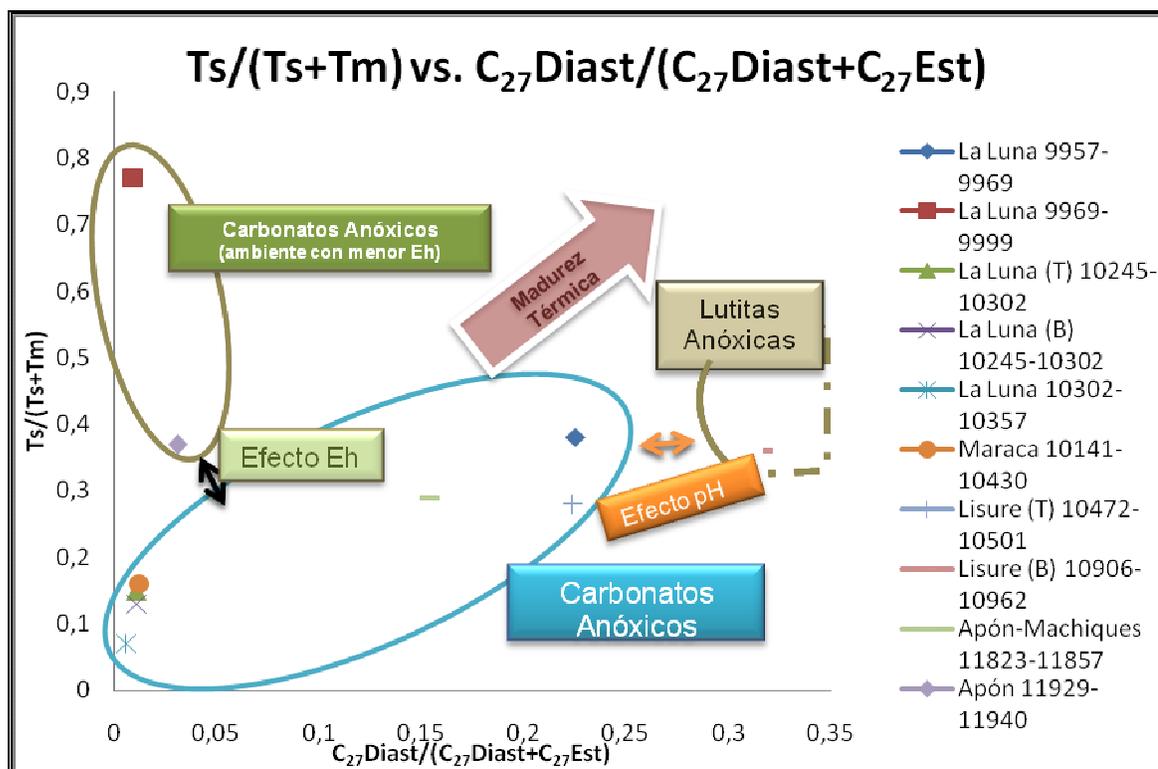


Figura 20: Diagrama de los distintos parámetros que afectan a la relación $Ts/(Ts+Tm)$.

III. Ión m/z 217: Esteranos regulares y diasteranos

Dentro de este grupo se incluyen los esteranos regulares de 27, 28 y 29 átomos de carbono y los diasteranos o esteranos rearrreglados que se generan a partir de la conversión de los esteranos regulares.

a. Aporte de Materia Orgánica.

Los esteranos regulares permiten obtener información acerca del aporte de materia orgánica, ya que la mayor parte de los esteranos de 27 y 28 átomos de carbono encontrados en los sedimentos, se derivan de organismos acuáticos autóctonos, como el zooplancton y el fitoplancton (Tissot y Welte, 1984), mientras que sus homólogos de 29 átomos de carbono se encuentran asociados principalmente a materia orgánica continental.

A partir de la abundancia relativa de los esteranos de 27, 28 y 29 átomos de carbono (Fig. 21) se elaboró un diagrama triangular para definir el aporte de materia orgánica. De acuerdo a este diagrama se puede sugerir un ambiente de depositación predominantemente marino, con una litología que pudo ser carbonática o lutítica. Cabe destacar que, la distinción en cuanto a la litología pudo hacerse a través de la descripción litológica reseñada en la literatura (Quintero, 1990; L.E.V. III, 1997; Azuaje 2008) para las distintas formaciones representadas en las muestras bajo estudio, debido que los puntos correspondientes a cada muestra, se encuentran incluidos en la zona de solapamiento entre ambientes de sedimentación asociados a lutitas marinas, no marinas y carbonatos marinos.

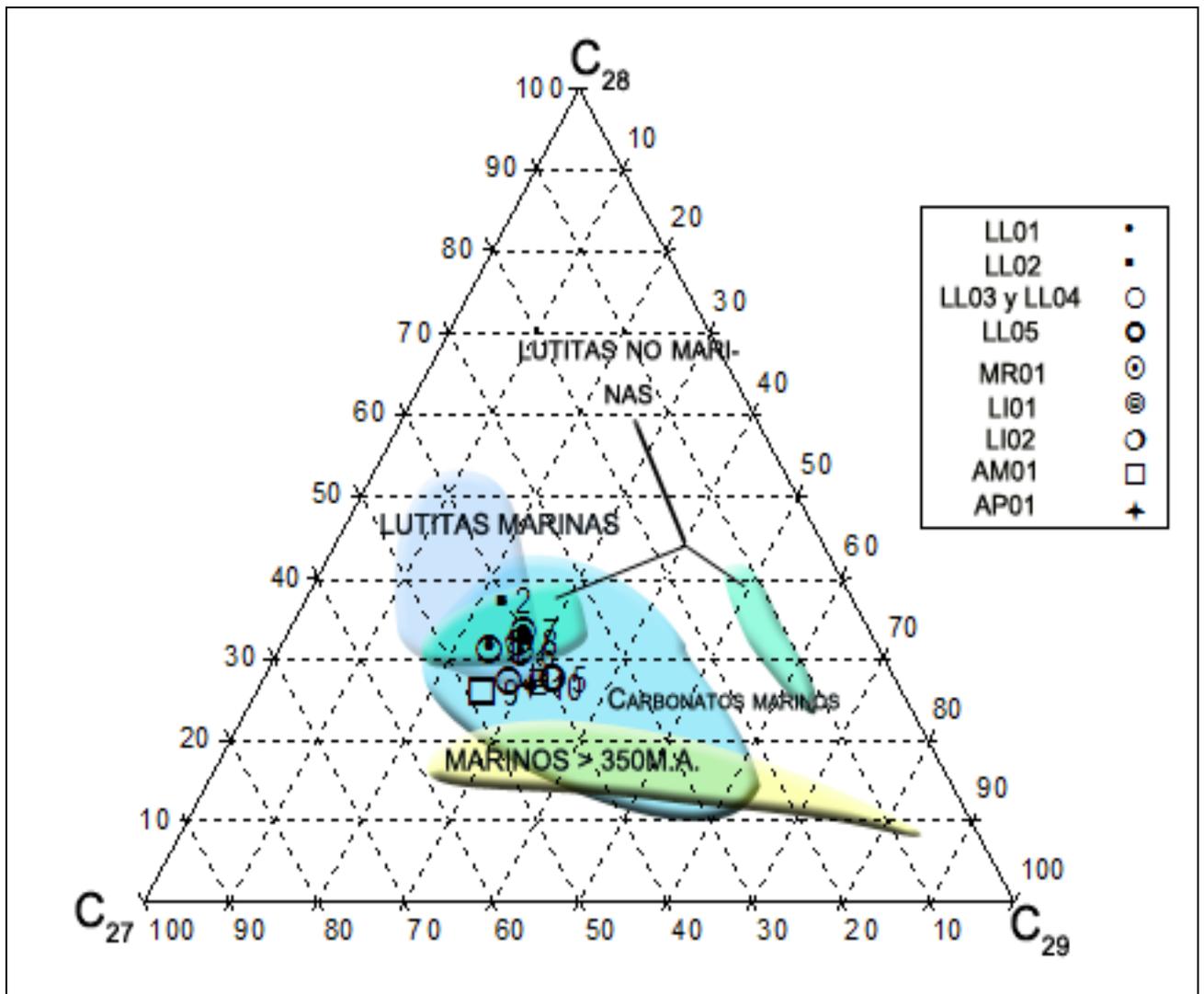


Figura 21: Diagrama de abundancia relativa entre los distintos esteranos para las muestras del núcleo 26D-2X.

b. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación)

Para sugerir la mineralogía de la roca fuente se calculó la relación diasteranos/esteranos, obteniéndose los valores que se muestran en la Tabla 11.

Muestra	Diasterano/Esterano (1)
LL01	0,290
LL02	0,009
LL03	0,011
LL04	0,012
LL05	0,007
MR01	0,012
LI01	0,289
LI02	0,465
AM01	0,182
AP01	0,032

Tabla 11: Relación Diasteranos/Esteranos para las muestras provenientes del núcleo 26D-2X.

Los valores indicados en la tabla 11 se determinaron utilizando la relación siguiente:

$$(1): \frac{C_{27} \text{Diasterano}}{C_{27} \text{Esteranos}} = \frac{13\beta,17\alpha(H)(20S + 20R)C_{27} \text{Diasterano}}{([5\alpha,14\alpha,17\alpha(H)(20S + 20R)] + [5\alpha,14\beta,17\beta(H)(20S + 20R)])C_{27} \text{Esterano}}$$

Esta relación es útil para la definición de la mineralogía de la roca, debido a que los sitios ácidos de las arcillas pueden catalizar el rearrreglo de los esteranos, formando los diasteranos. Esta conversión, a su vez, se ve favorecida, por condiciones óxicas y ácidas durante la diagénesis (Brincat y Abbott, 2001). Los diasterenos son reducidos para formar los diasteranos o esteranos rearrreglados, y por tal razón, valores bajos en la relación diasterano/esterano permitirían proponer rocas fuente carbonáticas sedimentadas en un ambiente con condiciones anóxicas, básicas y con un bajo contenido de arcillas.

En este sentido, en la tabla 11 puede apreciarse que las muestras que contienen minerales del grupo de las arcillas presentan mayores valores para la relación Diasterano/Esterano, en concordancia a lo reportado por Azuaje (2008) quien identificó caolinita como componente importante de las muestras LL01, LI01, LI02 y AM01. Para las muestras LL02, LL03, LL04, LL05, MR01 y AP01, fueron obtenidos valores bajos de la relación diasteranos/esteranos, debido a que presentan como minerales mayoritarios cuarzo, calcita y en algunos casos pirita, halita y moscovita (Quintero, 1990; Azuaje, 2008), que no son capaces de catalizar la conversión de esteranos a diasteranos. Además, de acuerdo a Peters *et al.* (2005) durante la diagénesis los sedimentos carbonáticos son afectados por actividad bacteriana, que genera iones amonio y bicarbonato, aumentando así la alcalinidad de la columna de agua y favoreciéndose la preservación de la materia orgánica, limitando la formación de los esteranos rearrreglados o diasteranos de acuerdo a lo reportado por Brincat y Abbott. (2001).

c. Madurez Térmica

La familia de los esteranos también proporciona información útil en la determinación de las etapas de madurez del bitumen o del crudo analizado, ya que estos compuestos poseen dos clases de estereoisómeros, los ópticos (S y R) y los conformacionales (α y β), presentando éstos últimos una mayor independencia frente a variaciones en las organofacies y procesos de meteorización. Además, alcanzan el equilibrio térmico bajo mayores temperaturas respecto a los isómeros ópticos.

El principio bajo el cual se utilizan los isómeros ópticos como indicadores de la etapa de madurez, está basado en que los precursores de los esteranos presentes en los organismos vivos (esteroides) presentan únicamente la configuración R en el C₂₀, y por tanto los esteranos generados a partir de la alteración de la materia orgánica durante su sedimentación, mantienen su configuración inicial. A medida que se produce la maduración de la materia orgánica, los esteranos pasan gradualmente a una configuración S, generándose una mezcla de los dos isómeros hasta que se alcanza el equilibrio. En la literatura se encuentra reportado el intervalo de equilibrio entre 0,52 y 0,55 (Peters *et al.*, 2005). Análogamente, la conversión de los esteranos

con configuración $\alpha\alpha$ a sus isómeros $\beta\beta$, es llevada a cabo hasta que se alcanzan valores de $\sim 0,7$ de acuerdo a la literatura (Peter *et al.*, 2005). Los valores para la conversión S/S+R junto con los asociados a la conversión $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$ se reportan en la tabla 12.

Muestra	$C_{29}20S/(20S+20R)$	Promedio	$C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$	Promedio
LL01	0,34	0,34	0,23	0,23
LL02	0,60	0,60	0,58	0,58
LL03	0,50	0,52	0,53	0,55
LL04	0,54		0,56	
LL05	0,58	0,58	0,55	0,55
MR01	0,43	0,43	0,54	0,54
LI01	0,49	0,44	0,51	0,46
LI02	0,40		0,40	
AM01	0,48	0,48	0,55	0,55
AP01	0,50	0,50	0,53	0,53

Tabla 12: Índice de isomerización de esteranos para las muestras del núcleo 26D-2X.

Los valores presentados en la tabla 12, fueron obtenidos a partir de las siguientes relaciones:

$$C_{29}20S/(20S + 20R) = \frac{C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha\ 20S + C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20S}{C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha\ 20S + C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha\ 20R + C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20S + C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20R}$$

$$C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha) = \frac{C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20S + C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20R}{C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20S + C_{29}5\alpha,14\beta,17\beta\ 20R + C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha\ 20S + C_{29}5\alpha,14\alpha,17\alpha\ 20R}$$

Para el cálculo de la relación de isomerización 20S/20S+20R fue utilizado el C_{29} esterano, ya que sus homólogos de 27 y 28 átomos de carbono presentan problemas de coelución con otros picos, por lo que se generan interferencias. Además con la columna utilizada en equipo de CG/EM (Tabla I-1), con fase estacionaria de polimetilsiloxano se tiene una baja resolución de los picos correspondientes tanto al

C₂₇β α α 20R como al C₂₇ α α α 20R, dificultándose la medición del índice de isomerización para estos compuestos (Peters *et al.*, 2005).

En función de lo anteriormente expuesto, podría sugerirse que las muestras se encuentran en una etapa madura, pues los valores reportados en la tabla 12 se encuentran cercanos al equilibrio para la isomería óptica. El valor correspondiente a la muestra LL02, se encuentra por encima del límite superior del intervalo reportado en la literatura como el valor de equilibrio, lo que podría deberse a diferencias locales en las organofacies.

Como consecuencia de estas variaciones, en la literatura se recomienda el cálculo de la relación de la isomerización de posición $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$, debido a que resulta poco afectada por variaciones en el aporte de materia orgánica y alcanza el equilibrio de conversión a mayores temperaturas respecto a los isómeros ópticos. En base, a los valores reportados en la tabla 12, podría afirmarse, que se trata de muestras con una madurez térmica suficiente como para permitir el inicio de generación de crudo (licipiente), de acuerdo al límite de isomerización ($\sim 0,7$) establecido en la literatura (Peters *et al.*, 2005). A pesar de que la muestra LL01, presenta el menor valor para la relación $\beta\beta/\alpha\alpha+\beta\beta$, no se observa una tendencia clara de aumento en la madurez al aumentar la profundidad, lo que podría ser una consecuencia de diferencias en las tasas de calentamiento que experimentaron las muestras (Mackenzie y McKenzie, 1983 en Peters *et al.*, 2005). Esto puede explicarse por las diferencias en el tipo de litología y en consecuencia en su capacidad de conducir calor.

Al realizar un gráfico de correlación entre ambos parámetros de madurez térmica (Fig. 22) basados en la isomerización de los esteranos de 29 átomos de carbono, se aprecia más claramente, que la mayor parte de las muestras se encuentran cerca del equilibrio para el índice de isomerización óptico, pero poseen valores alejados del intervalo establecido en la literatura para el equilibrio de isomerización conformacional, lo que sustentaría la suposición de que las muestras se encuentran en una etapa de madurez térmica temprana (finales de diagénesis-principios de catagénesis). Tal

afirmación se ajusta a lo sugerido por Azuaje (2008), en función de los datos de pirólisis Rock-Eval.

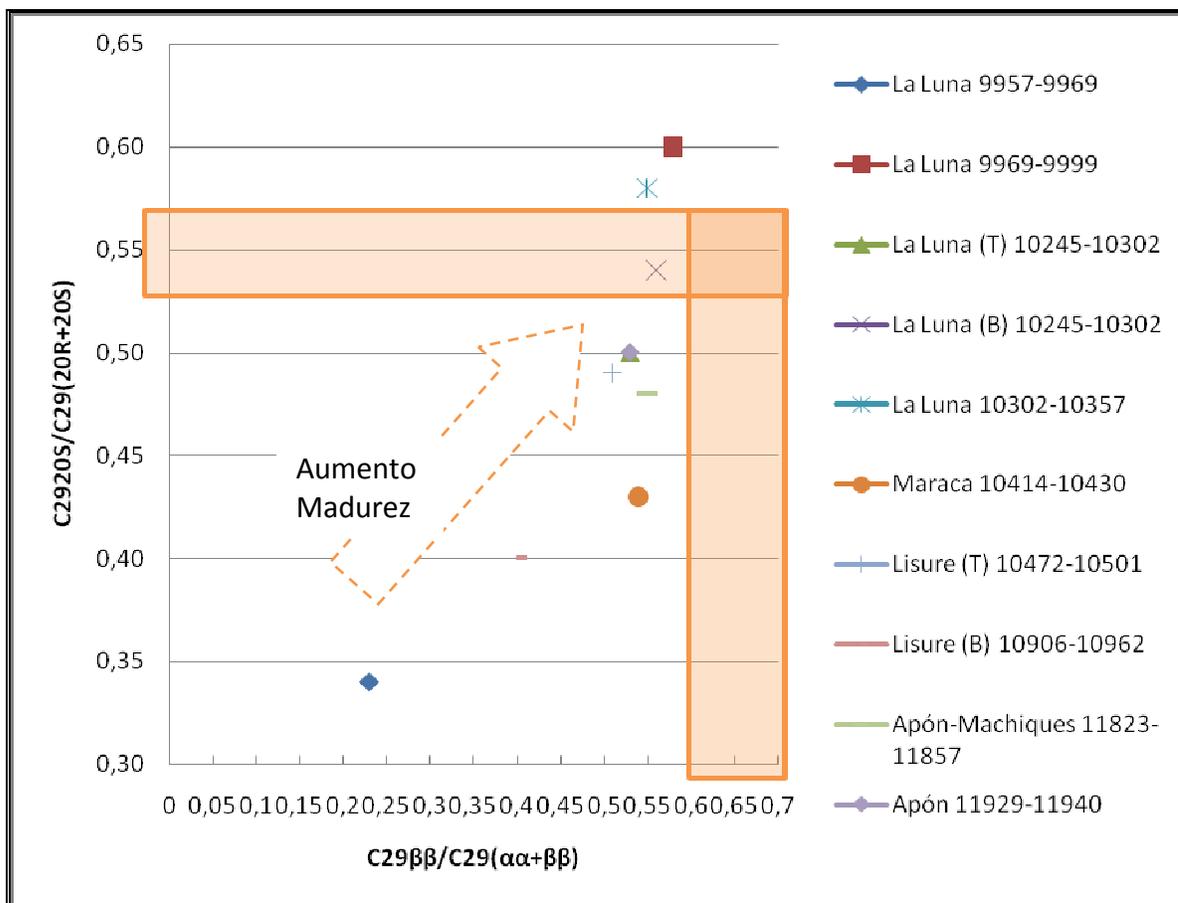


Figura 22: Gráfico de correlación de los parámetros de madurez térmica basados en la isomerización de los esteranos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X.

2. Biomarcadores y marcadores presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos

Debido a las limitaciones asociadas a los parámetros utilizados comúnmente para sugerir etapas de madurez térmica de extractos de roca, mediante los biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados, también fueron analizadas mediante CG/EM las fracciones de hidrocarburos aromáticos, provenientes de las muestras bajo estudio. De esta forma se obtuvieron los cromatogramas asociados tanto a los biomarcadores como a los marcadores aromáticos presentes en

los iones m/z 231, 178, 192, 184 y 198. Tales iones corresponden a los esteranos triaromáticos (TA), fenantrenos (*P*), metilfenantrenos (MP), dibenzotiofenos (DBT) y al grupo de los metildibenzotiofenos (MDBT) respectivamente.

I. Ión 231: Esteroides Triaromáticos (biomarcadores aromáticos)

a. Madurez Térmica.

Respecto a los esteroides triaromáticos, fueron identificados los homólogos de 20, 21, 26, 27 y 28 átomos de carbono, y sus respectivos isómeros ópticos (20S y 20R) para aquellos de 26 átomos de carbono en adelante. Dichos compuestos se utilizaron para calcular las relaciones TA(I)/TA(II) y TA(I)/TA(I+II) y poder sugerir la etapa de madurez en que se encuentra la muestra. Esta relación, puede ser calculada utilizando la ecuación propuesta por Mackenzie *et al.* (1988 en Peters *et al.* 2005) o mediante la ecuación propuesta por Peters *et al.* (2005), tal como se indica en la tabla 13. De acuerdo a Peters *et al.* (2005), para reducir las complicaciones asociadas a las variaciones en el tipo de materia orgánica, se deben considerar todos los esteranos triaromáticos incluidos en el intervalo de C₂₆ a C₂₈ junto con los esteranos triaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono. Los valores asociados a estas relaciones para las muestras bajo estudio, se presentan en la tabla 13.

Muestra	TA(I)/(TA(II)) (Según Mackenzie <i>et al.</i>) (1)	TA(I)/(TA(I)+TA(II)) (Según Peters <i>et al.</i>) (2)
LL01	21,71	4,37
LL02	28,01	ND
LL03	41,95	33,90
LL04	43,64	20,41
LL05	26,68	22,10
MR01	39,19	10,34
LI01	23,25	10,30
LI02	ND	ND
AM01	37,28	10,34
AP01	35,53	12,06

Tabla 13: Relación entre los esteroides Triaromáticos presentes en las muestras del núcleo 26D-2X.

Los valores reportados en la tabla 13, fueron obtenidos aplicando las siguientes relaciones:

$$(1): \frac{TA(I)}{TA(I+II)} = \frac{C_{20}}{C_{20} + C_{28}(20R)}$$

$$(2): \frac{TA(I)}{TA(I+II)} = \frac{C_{20} + C_{21}}{C_{26}(20S + 20R) + C_{27}(20S + 20R) + C_{28}(20S + 20R)}$$

ND: No determinado.

La relación esteroides triarómicos, presenta la ventaja de poder ser aplicada a muestras que se encuentran en etapas de madurez avanzada, debido a que al aumentar el calentamiento ocurre la conversión de los homólogos de cadena larga a esteroides triarómicos de cadena corta. En base a los cálculos reportados (Tabla 13), podría decirse que las muestras presentan una madurez relativamente baja o incipiente, ya que los valores correspondientes a todas las muestras no superan el 44% o el 35%, de acuerdo las respectivas fórmulas de Mackenzie *et al.* (1981a) y Peters *et al.* (2005). Esto coincide con las etapas de madurez establecidas, en función de los biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos saturados (relación de isomerización geométrica de los esteranos) y reportadas por Azuaje (2008), a partir de los datos de pirólisis Rock-Eval para estas muestras.

II. Marcadores Aromáticos. Iones m/z 184 y m/z 198: Dibenzotiofenos y Metildibenzotiofenos.

a. Condiciones paleoambientales (condiciones redox, ambiente de sedimentación)

Para distinguir las condiciones y el paleoambiente desarrollado durante la sedimentación de las muestras (Hughes, 1984) se determinaron tanto el dibenzotiofeno (DBT) como sus homólogos metilados (MDBT) y se conjugaron con la relación P/F y el fenantreno (*P*) de acuerdo a lo planteado por Hughes *et al.* (1995).

Según estos autores, los bitúmenes y/o crudos provenientes de rocas fuente sedimentadas en ambientes marinos, predominantemente no siliciclástico, muestran valores de $DBT/P > 1$. Dentro de este grupo se incluyen tanto a rocas sedimentadas en ambientes carbonáticos como a rocas sedimentadas en un ambiente marino mixto.

También, se incluyen muestras que provengan de rocas siliciclásticas/fosfáticas/calcareas, que tienden a presentar valores de la relación $DBT/P < 3$. Por otra parte, las rocas siliciclásticas marinas y/o fluviodeltáicas, presentan valores de la relación $DBT/P < 0,5$. En la tabla 14 se presentan los resultados obtenidos para esta relación y la posible clasificación del ambiente sedimentario asociado a las muestras.

Muestra	DBT/P	Posible Ambiente Sedimentario
LL01	0,71	Marino/Lacustrino; Fluviodeltáico; Lacustrino; Marino/Lacustrino.
LL02	1,61	Marino/ Lacustrino.
LL03	1,42	
LL04	2,05	
LL05	1,42	
MR01	0,14	
LI01	0,92	----
LI02	ND	
AM01	2,28	Marino/ Lacustrino.
AP01	1,45	

Tabla 14: Relación entre DBT/P y el posible ambiente sedimentario para las rocas presentes en el núcleo 26D-2X.

Para precisar de manera más prolija el ambiente sedimentario asociado a la roca y su litología, Hughes *et al.* (1995) recomiendan acoplar este parámetro con la relación P/F (pristano/fitano), y realizar un gráfico comparativo de ambas relaciones. Tales autores, discriminan en el gráfico 4 zonas: la zona 1, característica de ambientes marinos y lacustrinos con una litología principalmente carbonática (pura o mezclada) y que se divide en dos subzonas: la zona 1A que corresponde a un ambiente netamente marino y a litologías completamente carbonáticas y la zona 1B, asociada a ambientes marinos y lacustrinos con litología carbonática, dentro de la cual se pueden presentar margas, carbonatos arcillosos y rocas silíceo/fosfáticas. Luego, se tiene la zona 2 asociada a un ambiente lacustrino, con litologías variables; la zona 3 que indica

ambientes marinos y lacustrinos con litologías principalmente lutíticas y por último, la zona 4, que corresponde a ambientes fluviodeltáicos, donde se tienen principalmente lutitas carbonáceas y carbones. En la figura 23, se presentan la ubicación de las muestras estudiadas en las zonas descritas anteriormente.

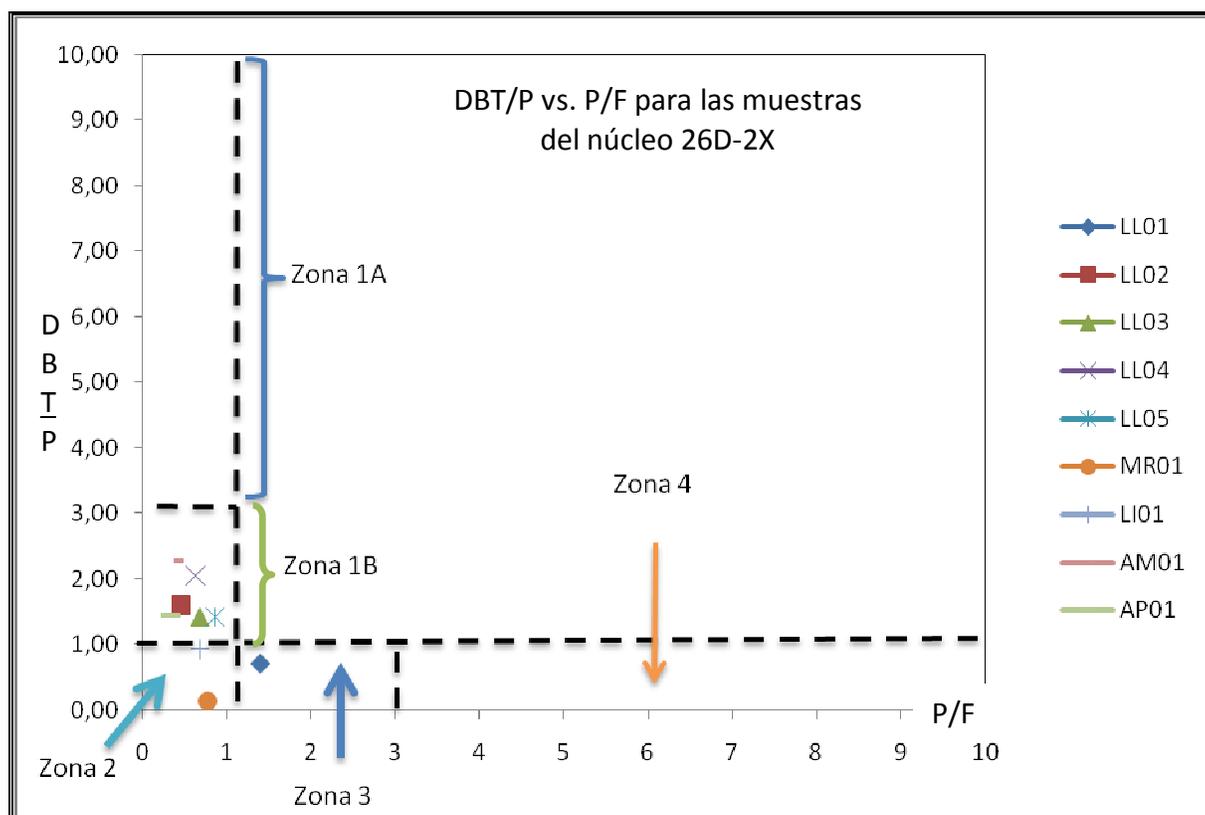


Figura 23: Gráfico DBT/P vs. P/F para las muestras del núcleo 26D-2X. Modificado de Hughes *et al.* (1995).

En este sentido, la totalidad de las muestras fueron sedimentadas en un ambiente marino, desarrollándose en algunos casos condiciones más óxicas en el mismo, lo que explicaría la ubicación dentro de la zona 3 de la muestra LL01. Además, puede distinguirse que el resto de las muestras se encuentran en la zona 1B, involucrando esto una litología que corresponde a carbonatos arcillosos (LL02, LL03, LL04, LL05) y a rocas siliciclásticas (LI01).

III. Iones m/z 178 y m/z: 192: Fenantrenos y Metilfenantrenos

a. Madurez Térmica

Debido a que las concentraciones del fenantreno (*P*) y sus homólogos metilados, están controladas por la evolución térmica de la cuenca (Peters *et al.*, 2005) utilizando el índice de metil fenantreno (MPI) planteado por Radke (1987), puede establecerse la madurez térmica. Este índice se basa en que, al aumentar la temperatura ocurre una disminución en la abundancia relativa de los alquilfenantrenos debido a su inestabilidad termodinámica respecto a otros compuestos. Además, Radke y Welte (1981) demostraron la existencia de una relación lineal entre el MPI-1 y la reflectancia media de la vitrinita, dentro del intervalo entre 0,6% y 1,32%. Por lo tanto, a partir del MPI-1, puede ser calculada la reflectancia de la vitrinita, para una muestra con un alto grado de precisión. Entonces, se calculó el MPI-1 para las muestras bajo estudio, y se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 15.

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

Tabla 15: Índice de metilfenantreno y reflectancia de la vitrinita calculada para las muestras del núcleo 26D-2X. Datos de Ro tomados de Azuaje (2008).

ND: no determinado.

*Dato poco confiable, según Azuaje (2008).

Los valores presentados en la tabla 15, fueron obtenidos mediante las siguientes relaciones:

$$MPI - 1 = \frac{1,5 \times ([2-MP] + [3-MP])}{[P] + [1-MP] + [9-MP]} \quad MPR = \frac{[2-MP]}{[1-MP]} \quad \%Rc = 0,60MPI - 1 + 0,40$$

En función de los resultados obtenidos para el MPI-1, puede decirse que las muestras se encuentran en una etapa de madurez incipiente. Cabe destacar que este índice puede verse afectado por variaciones en el tipo de materia orgánica y/o en la litología de la roca fuente, razón por la cual podrían obtenerse valores más elevados generando, en algunos casos, sobrestimaciones en la etapa de madurez de la muestra. Bajo este contexto, pueden explicarse las diferencias en las estimaciones realizadas acerca de la etapa de madurez de las muestras, a partir de los biomarcadores analizados en los puntos anteriores. En este sentido, los valores de MPI-1 obtenidos para las muestras LL01, LL02, LL03, LL04, LL05 y MR01 (Tabla 15), no involucran una mayor madurez para estas muestras, sino que son una consecuencia del alto contenido de carbonatos asociado a las formaciones La Luna y Maraca, como plantean Cassani *et al.* (1988 en Peters *et al.*, 2005).

Además Radke *et al.* (1982 en Peters *et al.*, 2005) obtuvieron que el MPI-1, presenta una fuerte correlación con pendiente positiva para muestras con valores de reflectancia de la vitrinita entre 0,65 y 1,35% y una correlación negativa para muestras cuya reflectancia de la vitrinita se encuentra entre 1,35 y 2,0%, tal como se muestra en la figura 24. A partir de las ecuaciones de las recta correspondientes y mediante el MPI-1, puede determinarse la reflectancia de la vitrinita calculada (%Rc) (Tabla 15).

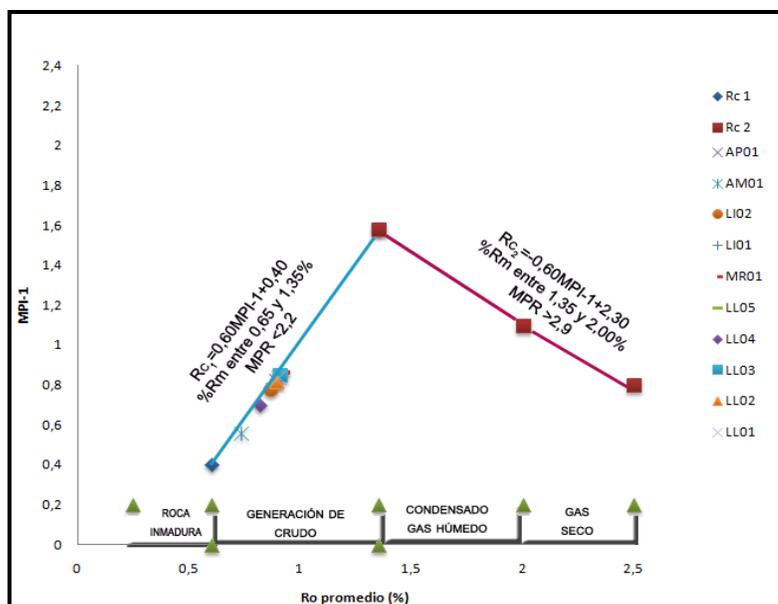


Figura 24: Relación entre MPI-1 y reflectancia de la vitrinita para las muestras bajo estudio.

Al comparar los valores de %Rc obtenidos a partir del MPI-1 con los valores de %Ro, obtenidos por Azuaje (2008) mediante pirólisis Rock-Eval (Tabla 15), pueden justificarse los altos valores de MPI-1 obtenidos para las muestras ubicadas a menores profundidades. Adicionalmente, la figura 23 reitera que las muestras estudiadas se encuentran en una etapa de madurez incipiente a intermedia.

Características generales de las distintas formaciones establecidas a partir de los análisis de los biomarcadores y marcadores presentes en las muestras

En cuanto al aporte de materia orgánica:

- La distribución de los n-alcenos, junto con el diagrama P/n-C₁₇ vs. F/n-C₁₈, permitió sugerir un aporte de materia orgánica mixta para la columna estudiada. El aporte de materia orgánica continental, varió en intensidad como consecuencia de las condiciones desarrolladas en el ambiente de sedimentación.
- La relación entre los terpanos tricíclicos de 23 átomos de carbono y los tetracíclicos de 24 átomos de carbono, permite suponer que el principal aporte de materia orgánica fue de origen marino, aunque pudo desarrollarse un aporte de materia orgánica continental a la cuenca.
- La distribución de los esteranos regulares de 27, 28 y 29 átomos de carbono, permitió verificar la suposición anterior relativa a un aporte de materia orgánica principalmente de origen marino.

Análogamente, respecto a las condiciones paleoambientales se observó que:

- Las condiciones redox desarrolladas durante la sedimentación fueron estudiadas a través de la relación P/F, la distribución de los homohopanos, la relación Ts/Ts+Tm y mediante la relación DBT/P. De esta forma se pudieron establecer variaciones “cíclicas” de las mismas, generadas como consecuencia de las variaciones en el nivel del mar, durante el período de sedimentación.

- Las muestras que presentan los mayores valores de la relación terpanos tricíclicos/tetracíclicos, presentan también los mayores valores de la relación P/F, indicando que las muestras que presentaron el mayor aporte de materia orgánica continental, fueron sedimentadas en ambientes con mayor presencia de oxígeno en la columna de agua, lo que coincide además con el ambiente sedimentario asociado a dichas muestras.
- A partir de la relación DBT/P, fueron sugeridas facies sedimentarias marinas, tanto carbonáticas (LL01, LL02, LL03, LL04, LL05, MR01, AM01 y AP01) como siliclásticas (LI01 y LI02), lo que coincide con las características litológicas definidas para las formaciones estudiadas por la literatura (González de Juana *et al.* 1980; III L.E.V., 1997).

Por último, en cuanto a la madurez térmica de las muestras puede decirse que:

- Las muestras bajo estudio presentan una madurez que va de temprana a intermedia (entrando a “ventana de petróleo”) de acuerdo a la isomerización de los hopanos y esteranos y a la relación de terpanos triaromáticos. De acuerdo a la mayoría de estos parámetros, se desprende que las muestras correspondientes a la Formación La Luna, poseen una menor evolución térmica que aquellas asociadas a la Formación Apón. Sin embargo, los valores del índice de isomerización de los esteranos no indican una tendencia clara de variación de la madurez con el aumentar la profundidad, debido a diferencias en el comportamiento de las distintas litologías frente al calentamiento y a su capacidad de conducir al calor.
- Los valores obtenidos para el MPI-1, de las muestras correspondientes a la Formación La Luna, se vieron afectados por la litología característica de las muestras bajo estudio.

En definitiva, el potencial generador de hidrocarburos asociado a la Formación La Luna, es mayor que el correspondiente al Grupo Cogollo, debido a las características de la materia orgánica acumulada en ambas formaciones, las

condiciones paleoambientales desarrolladas durante su sedimentación y la madurez térmica alcanzada por ambas dentro de la secuencia estudiada. Esta diferencia también fue observada por Azuaje (2008) a partir del índice de producción asociado a las muestras bajo estudio (Fig. 25).

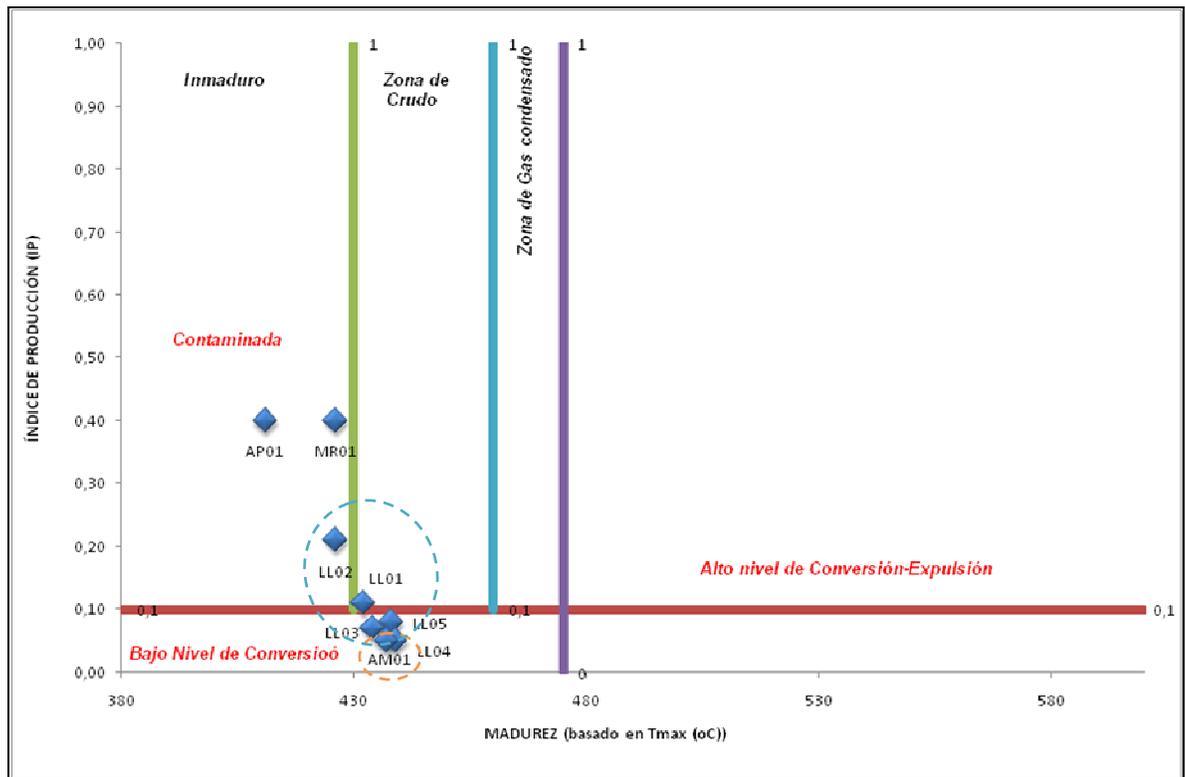


Figura 25: Conversión del querógeno y madurez (modificado de Azuaje (2008)).

Conclusiones

- El aporte de materia orgánica para la columna sedimentaria representada en el núcleo 26D-2X, resultó ser mixto con un predominio de materia orgánica de origen marino.
- Las condiciones redox desarrolladas durante la sedimentación de las formaciones de edad Cretácica representadas en el núcleo 26D-2X, presentaron variaciones cíclicas como consecuencia de las fluctuaciones en el nivel del mar.
- Las muestras bajo estudio presentan una madurez térmica que va de temprana a intermedia (entrando a “ventana de petróleo), mostrando una menor evolución térmica aquellas muestras que corresponden a la Formación La Luna al compararlas con las correspondientes a la Formación Apón.
- El potencial generador de hidrocarburos asociado a la Formación La Luna es mayor que el correspondiente al Grupo Cogollo (Miembro Machiques, Formación Apón).

Recomendaciones

1. Considerar más muestras en el intervalo correspondiente al Miembro Machiques de la Formación Apón, para poder observar si existieron o no variaciones en la intensidad de aporte de materia orgánica continental como consecuencia del aumento gradacional del nivel del mar y que afectaran su capacidad o potencial generador de hidrocarburos.
2. Evaluar otros núcleos correspondientes a las formaciones estudiadas, ubicadas en áreas cercanas al núcleo 26D-2X, para poder evidenciar la ocurrencia de procesos de migración primaria y secundaria.
3. Evaluar muestras ubicadas a profundidades intermedias, respecto a las estudiadas, para así poder inferir mecanismos y dirección de expulsión y migración de los hidrocarburos.

Referencias Bibliográficas

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

Azuaje, E. 2008. "Estudio de parámetros fisicoquímicos y de composición elemental de asfaltenos del bitumen, formaciones La Luna, Apón, Lisure y Maraca". Trabajo de Especialización en Geoquímica de Hidrocarburos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas. 93 p.

Bartok, P., Reijers, T.J.A., Juhasz, I., 1981. Lower Cretaceous Cogollo Group, Maracaibo Basin, Venezuela: sedimentology, diagenesis and petrophysics. *American Association of Petroleum Geologists Journal* 65, 1110- 1134.

Brincat, D. Abbott, G. 2001. Some aspects of the molecular biogeochemistry of laminated and massive rocks from the Naples Beach Section (Santa Barbara-Ventura Basin). *Columbia University Press*. Nueva York. 140-149.

Brooks, J.C., Conrford, C., Archer, R., 1987. The role of hydrocarbon source rock in petroleum exploration. *Marine Source Rocks*. Geological Society Special Publication 26, 3-23.

Fernández, L.C., Rojas, N., Roldán, T., Ramírez, M., Zegarra, H., Hernández, R., Reyes, R., Hernández, D., Arce, J., 2006. *Manual de Técnicas de Análisis de Suelos Aplicadas a la Remediación de Sitios Contaminados*. Primera Edición. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología e Instituto Mexicano de Petróleo. México D.F. 180 p.

González de Juana, C. Iturralde de Arozena J.M., Picard Cadillat, X., 1980. Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Primera edición. Ediciones Foninves. Caracas. 1031 p.

Gutiérrez, M., Droguet, M., 2002. Identificación de Compuestos Volátiles por CG/MS, Boletín Intexter (U.P.C.) 122, 35-41

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

Hughes, W. Holba, A. Dzou, L. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica acta. 59, 3581-3598

Hunt, J.M. 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company. New York. 743 p.

Killops, S.D. Killops, V.J. 1993, An Introduction to Organic Geochemistry. John Wiley & Sons. Nueva York. 393 p.

Léxico Estratigráfico de Venezuela. 1997. Comité Interfilial de Estratigrafía y Nomenclatura. Venezuela. PDVSA-Intevep. Tercera Edición. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm> última visita: 22/01/2008 3:00 p.m.

Leythaeuser, D. Schwarzkopf, T. 1986. The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. Advances in Organic Geochemistry. 10, 191-197

López, L. Lo Mónaco, S. 2004. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. Fuel 83, 365-374.

Mackenzie, A.S, Hoffmann, C.F., Maxwell, J.R. (1981a). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin France-III. Changes in aromatic steroids hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 1345-1355.

Méndez, J., 1989. Talud externo, márgenes y plataforma interna. memorias vii congreso geológico venezolano. T.I. Barquisimeto. 828-850.

Méndez, J., 1997. Sedimentación y porosidad en el Grupo Cogollo. Ambientes diagenéticos someros y su relación con las porosidades secundarias. *Memorias I Congreso Latinoamericano de Sedimentología*. Sociedad Venezolana de Geólogos. T.II. 81-85.

Méndez, J. 2007. Aspectos generales de la sedimentación del Grupo Cogollo durante el Aptiense y Albiense en la cuenca del Lago de Maracaibo y Perijá, Venezuela. *Memorias IX Congreso Geológico Venezolano*. Caracas.18-28.

Mendoza, V. 2005. Geología de Venezuela. Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias de la Tierra. Ciudad Bolívar. 785 p.

Orr, W. 1985. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships un sulfur Monterey oils. *Advances in Organic Geochemistry* 10. 499-516.

Peters, K.E., Walters, C. C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. Segunda Edición. Cambridge University Press. Cambridge. Vol. 2. 1155 p.

Petrásh, D., 2002. Génesis y dolomitización en el Grupo Cogollo Inferior (Aptiense-Albiense). Un enfoque microbiológico. *Boletín Sociedad Venezolana de Geólogos* 27 (1), 23-37.

Quero, V. 2006. "Estudio de biomarcadores en bitúmenes de dos secciones de la Formación La Luna, Estado Táchira". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Caracas. 63 p.

Quintero, E. 1990. "Estudio geoquímico de la Formación La Luna y el Miembro Machiques de la Formación Apón en núcleos de perforación del pozo 26D-2x, Campo La Villa, Cuenca del Lago de Maracaibo". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas. 70 p.

Radke, M., Welte, D.H. 1981. The methyl phenantrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic Geochemistry*. 504-512

Radke, M. 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbon. *Advances in petroleum geochemistry*. Vol 2. 141-207

Schweighauser, J., Boomer, A.J., 1960. Guía de la excursión C-6: Sierra de Perijá-Quebrada La Gé. III Congreso Geológico Venezolano. Boletín de Geología. Publicación Especial 3. T. I. p. 79-85

Scherer, W. 1995. Hydrocarbon families in the Maracaibo Basin, Western Venezuela. Annual American Association of Petroleum Geologists Convention. Houston, Texas.

Singer, J.M. 1997. WEC Venezuela-Evaluación de Pozos. Schlumberger Oilfield Services. Venezuela. 394 p.

Talukdar, S; Gallango, O; Vallejos, C; Ruggiero, A. 1988. Observations on the primary migration of oil in the La Luna source rocks of the Maracaibo Basin, Venezuela. *Revue de l'institut français du pétrole*. 43 (3). 357-370

Tissot, B.P.; Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag. Nueva York. Segunda Edición. 669 p.

Apéndice I: Técnicas Analíticas e Instrumentales utilizadas

Técnicas utilizadas en la separación de la materia orgánica presente en la roca.

▪ **Extracción soxhlet**

La extracción soxhlet, permite de manera rápida la extracción de compuestos orgánicos no volátiles y semivolátiles presentes en sólidos de cualquier tipo, como pueden ser los hidrocarburos presentes en el núcleo bajo estudio. La ventaja de este método es que permite obtener las fracciones de C₆ a C₅₀ presentes en los hidrocarburos asociados a la muestra, ya que garantiza un contacto íntimo entre la matriz de la muestra y el solvente de extracción (Fernández *et al.*, 2006). Para aumentar la eficiencia del método deben de utilizarse muestras cuyo tamaño de grano sea pequeño, ya que mientras menor sea el tamaño de grano, mayor será el área de superficie y por ende se tendrá un mayor contacto.

Esta extracción es llevada a cabo, mediante un material de vidrio constituido por un cilindro de vidrio vertical, que se encuentra dividido en una cámara inferior y una superior. En la cámara superior se encuentra la muestra de la cual se desean extraer los compuestos, y en la cámara inferior o cámara de solvente, que se encuentra exactamente abajo, se tiene una reserva del solvente orgánico a utilizar. Este material, presenta además dos tubos de vacíos que permiten conectar las dos cámaras y corren a lo largo, uno a cada lado, de la columna. Uno corre en línea recta desde la parte superior de la cámara del solvente a la parte superior de la cámara del sólido y transporta el vapor del solvente, y el otro brazo, permite el retorno del solvente, tomando la forma de dos U sobrepuestas. Este brazo, permite la ocurrencia del “reflujo”, y es el responsable del funcionamiento cíclico del montaje.

El solvente, o las mezclas de solventes, a utilizar debe de tener una alta afinidad por el analito (hidrocarburos saturados, aromáticos o resinas) y una baja afinidad por la muestra sólida (Núcleo 26D-2X), además debe ser altamente volátil, para poder ser removido con facilidad una vez finalizada la extracción (Weisman, 1998 en Fernández *et al.*, 2006).

▪ **Cromatografía de adsorción en columna**

La cromatografía es una técnica basada en la absorción selectiva de una solución, por la superficie activa de ciertos sólidos finamente divididos. Sustancias muy relacionadas exhiben distintos poderes de adsorción, de manera que pueden realizarse separaciones, que son extremadamente difíciles de realizar mediante métodos químicos ordinarios.

Para poder realizar una cromatografía de adsorción en columna, normalmente se utiliza un tubo largo y delgado, en el cual se va a introducir la sustancia adsorbente. El adsorbente más comúnmente utilizado es la alúmina activada; esta sustancia está disponible comercialmente en la forma de un combinado de alúmina de alta actividad con alúmina de tamaño de grano regular, otro adsorbente muy usado, es el gel de sílica. Ambas sustancias se emplean en la forma de polvos blancos uniformes, que pueden calentarse para mejorar sus prestaciones.

Buscando garantizar la eficiencia del proceso, la columna debe de empacarse de manera uniforme con la fase estacionaria (alúmina o gel de sílica), evitando con esto la formación de grietas y canales que afecten la resolución del cromatograma.

Una vez, elaborada la columna, se procede a añadir el solvente, el cual debe de elegirse considerando las relaciones de solubilidad asociadas a las sustancias que se desean extraer. Este solvente desempeñará un papel triple dentro de la cromatografía:

1. Servirá para introducir la mezcla a la columna

2. Afectará el proceso de la separación de acuerdo a la diferencia de polaridad del solvente aplicado.
3. Remueven el contenido deseado de cada zona de las partes de la columna separadas mecánicamente o de la columna como un todo. Cuando desempeñan esta función se denominan “eluyentes”.

El solvente que permite la evolución de la columna, normalmente no disuelve completamente a todos los componentes de la mezcla a separar y generalmente corresponde a una sustancia de bajo peso molecular (n-hexano o n-heptano). En este proceso, los componentes de la mezcla son adsorbidos por la fase estacionaria con diferente intensidad, de manera que el proceso de adsorción-desorción hace que unos componentes avancen más rápidamente que otros. El líquido que sale por la parte inferior de la columna se recoge de manera fraccionada. Si los componentes de la mezcla avanzan a muy diferente velocidad se podrán obtener fracciones cromatográficas constituidas por un solo componente.

Técnicas instrumentales de análisis

- **Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM)**

Este método combina las características de la cromatografía de gases y las de la espectrometría de masas para identificar diferentes sustancias, presentes en una muestra problema.

La cromatografía de gases es una técnica separativa, que permite separar mezclas muy complejas, en sus distintos componentes. Sin embargo, para identificar y cuantificar, a tales sustancias se cuenta únicamente con el tiempo de retención de los picos observados en el cromatograma (Gutiérrez y Droguet, 2002). De la misma forma, la espectrometría de masas, facilita la identificación, casi inequívoca, según Gutiérrez y Droguet (2002) de cualquier sustancia pura, pero no puede utilizarse en la identificación de los constituyentes individuales de la muestra, si éstos no han sido previamente separados, ya que el espectro obtenido es sumamente complejo y muy difícil de elucidar, debido a la superposición generada por los espectros particulares de cada componente. De manera tal, que al acoplar ambas técnicas se logra tanto separar

como identificar los distintos componentes que se encuentran dentro de una muestra compleja.

Para obtener el fragmentograma, se inyecta la muestra en el cromatógrafo de gases, en donde será separada en sus constituyentes gracias a la columna cromatográfica. De esta forma se obtiene la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan al espectrómetro de masas, inmediatamente. Al ser bombardeadas, las moléculas que constituyen a los distintos compuestos, pasan a ser fragmentos ionizados que son detectados gracias a la relación masa-carga.

A continuación se presentan las condiciones de operación del equipo a utilizar para el análisis de los biomarcadores.

CG/EM Agilent Technologies 6890N Network DCSytem/ MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector		
Inyector	Modo: Splitless Gas de Arrastre: Helio	
Horno	<u>HC Saturados</u>	<u>HC Aromáticos</u>
	T ₀ : 80°C por 4 min. Rampa de °T: 4°C/min hasta T _{f1} T _{f1} : 280°C Rampa de °T: 1°C/min hasta T _{f2} T _{f2} : 310°C por 2 min	T ₀ : 50°C por 1 min. Rampa de °T: 3°C/min hasta T _f T _f : 310°C por 5 min
Columna Diámetro Interno: 0,25 µm Espesor :0,25 µ	<u>HC Saturados</u>	<u>HC Aromáticos</u>
	Longitud: 60m Fase Estacionaria: DB1 equivalente a 100% Fenilpolisiloxano	Longitud: 30m Fase Estacionaria: DB5ms equivalente a 5% Fenilmetilpolisiloxano

Tabla I-1: Especificaciones del equipo a utilizar para el análisis de los biomarcadores