

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“CARACTERIZACIÓN DE QUERÓGENOS DE LA CUENCA OCCIDENTAL DE
VENEZUELA A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
POR REFLECTANCIA DIFUSA”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Jaime Rafael Cesar Colmenares como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciado en Geoquímica

Caracas, julio, 2012

Yo, Profesora Karla Coromoto Quintero Bonilla, investigadora del Centro de Geoquímica del Instituto de Ciencias de La Tierra de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado titulado:

“CARACTERIZACIÓN DE QUERÓGENOS DE LA CUENCA OCCIDENTAL DE VENEZUELA A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA”.

Que presenta el Br. Jaime Rafael Cesar Colmenares, para aspirar al título de Licenciado en Geoquímica, ha sido realizado en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de La Tierra de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección durante los años 2011 y 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, ___ de julio de 2012

Profa. Karla Quintero
Tutora

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“CARACTERIZACIÓN DE QUERÓGENOS DE LA CUENCA OCCIDENTALDE VENEZUELA A TRAVÉS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA”**. Presentado por el Br. Jaime Rafael Cesar Colmenares, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.

Prof. Manuel Martínez Santana
Jurado

Profa. Lola De Lima Eljuri
Jurado

RESUMEN

Con 12 muestras de querógeno de la Formación La Luna, Cuenca del Lago de Maracaibo, se ha optimizado el método de análisis de querógeno por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia difusa (IRTF-RD). Adicionalmente se han determinado índices composicionales que permiten diferenciar características de las facies orgánicas así como diferentes niveles de madurez térmica. Los espectros fueron obtenidos mediante un equipo *Varian 640-IR* y procesados en la aplicación *Omnice 7.3*; en primer lugar se realizó una interpretación cualitativa de los mismos. Seguidamente se ejecutó el análisis cuantitativo; empleando los índices de Chen *et al.* (1995) y atendiendo sus criterios se identificó que las muestras corresponden a una facies tipo marisma. La madurez térmica pudo ser descrita mediante los índices de Lamontagne *et al.* (2001) y los índices de aromaticidad de Lis *et al.* (2005), reflejando que las muestras QM (sección Quebrada Maraca) presentan el menor nivel de madurez, mientras que las muestras TLM (sección de Táchira, Quebrada La Molina) son la más maduras, siendo la muestra TSA-01 (sección de Táchira, carretera Capacho – San Antonio) de madurez intermedia. Adicionalmente se ha diseñado un índice de oxigenación como indicador de madurez. De modo que la técnica puede perfilarse como una técnica de análisis complementaria en geoquímica orgánica del petróleo, no sólo por la efectividad de los índices sino por la facilidad en el manejo del tiempo, recursos y procesamientos durante el análisis.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, mi mejor amigo, que como muestra de su bondad me ha hecho afortunado, llenándome de oportunidades durante mi vida como estudiante. Y a mi madre celestial, La Virgen María por su mediación y compañía.

A Carmen de Cesar, mi hermosa madre, que siempre ha sido la primera en creer en mí, que me ha dejado volar y a quien con admiración debo la mayor parte de mi crianza.

A Aquiles María Colmenares, mi segunda madre y mi representante por siete años de primaria. A mis hermanos Jairo, Carmen Esther, Carmen Raquel y Carmen Elena, por ser el orgullo de mi familia y por antecederme en cumplir el sueño que nuestra madre tuvo para nosotros.

A José Cesar, mi padre, y a mis demás familiares por sus atenciones y colaboración durante mi carrera universitaria.

A Néstor Sánchez, Judith Rojas y Gabriel Sánchez, mi familia en Caracas, por su comprensión y apoyo durante estos cinco años.

A la Universidad Central de Venezuela, la antes inalcanzable, por convertirse en el espacio más espectacular y adecuado para cumplir sueños y crear otros nuevos.

A mis amigas Nayher Aranguren, Adriana Villalobos y Yelismar Chacón, por permitirme estar cerca de sus corazones durante esta etapa, por hacerme crecer y descubrir que en la diversidad está el mayor de los aprendizajes.

A Irania Fuentes y demás amigos del grupo Geoquímica de Campo 2011, por ser protagonistas de varios de los momentos más hermosos de mi vida universitaria.

A aquellos amigos de primaria y bachillerato que aun me muestran su apoyo y compañía de corazón aunque nos separe la distancia.

A la profesora Karla Quintero, a quien terminé considerando una de mis mejores amigas; y no es para menos luego de todo el apoyo que me ha brindado desde que la conocí y que con su ayuda y ejemplo me ha llenado de logros y aprendizajes.

Al profesor Armando Ramírez, quien me enseñó que sólo la educación puede abrirme puertas desde los lugares más humildes hasta los espacios de la más alta sociedad; y quien, desde el cielo, representa hoy uno de mis guías más especiales.

A la Asociación Venezolano Americana de Amistad AVAA, especialmente a Beatriz Pacheco, Ahiby Calderón y Martha Aguilar, que junto a la universidad han sido la llave maestra para abrirme puertas a un sin número de logros y satisfacciones.

A los profesores Patricia Lugo, Carlos Barrios, Raiza Fernández, Mirvia Ortíz, Daisy Garrido y a todos mis maestros de mis diferentes etapas de estudio. Hoy soy lo que ustedes formaron y espero no defraudarlos.

A quienes no me alcanzaron las palabras para nombrar y describir pero que saben que con todo mi amor les agradezco por su apoyo, amistad y compañía de cuerpo o de mente y corazón.

ÍNDICE

| | <i>Pág.</i> |
|---|-------------|
| 1- Introducción | 1 |
| 2- Objetivos | 4 |
| 3- Marco teórico | 5 |
| 3.1- Querógeno. Formación y definición | 5 |
| 3.2- Composición del querógeno | 9 |
| 3.3- Clasificación del querógeno | 12 |
| 3.4- Efecto de la madurez en la estructura y composición del querógeno | 14 |
| 3.5- Espectroscopía infrarroja | 17 |
| 3.6- Instrumentación. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier | 20 |
| 3.6.1- Reflectancia difusa | 22 |
| 3.7- Antecedentes | 26 |
| 3.8- Zona en estudio | 33 |
| 4.- Metodología experimental | 36 |
| 4.1- Elmuestreo | 36 |
| 4.1.1- Muestreo de roca | 36 |
| 4.1.2- Submuestreo de querógeno | 36 |
| 4.2- Separación del querógeno | 38 |
| 4.3- Preparación de la muestra para su análisis por IRTF | 39 |
| 4.4- Ejecución de la medida y correcciones | 42 |
| 4.4.1- Procesamiento de los espectros | 44 |
| 4.5- Tratamiento de datos | 47 |
| 4.5.1- Propagación de errores | 49 |
| 5- Resultados y discusión | 52 |
| 5.1- Optimización del método | 52 |
| 5.2- Interpretación cualitativa de los espectros | 57 |
| 5.2.1- Rasgos generales | 57 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.2-Composición del querógeno. Apreciación cualitativa | 61 |
| 5.2.2.1- Facies orgánicas | 62 |
| 5.2.2.2- Madurez térmica | 66 |
| 5.2.3- IRTF por transmisión | 69 |
| 5.3-Interpretación cuantitativa de los espectros | 71 |
| 5.3.1- Tratamiento de errores | 71 |
| 5.3.1.1- Índices de Chen <i>et al.</i> (1995) | 72 |
| 5.3.1.2- Índices de Lamontagne <i>et al.</i> (2001) | 73 |
| 5.3.1.3- Índices de Lis <i>et al.</i> (2005) | 74 |
| 5.3.1.4- Índice de oxigenación | 76 |
| 5.3.2-Composición del querógeno. Apreciación cuantitativa | 76 |
| 5.3.2.1- Facies orgánicas. Índices de Chen <i>et al.</i> (1998) | 77 |
| 5.3.2.2- Madurez térmica | 81 |
| 5.3.2.2.1- Índices de Lamontagne <i>et al.</i> (2001) | 81 |
| 5.3.2.2.2- Índices de Lis <i>et al.</i> (2005) | 89 |
| 5.3.2.2.3- Índice de oxigenación | 94 |
| 5.3.2.3- Correlación de los resultados obtenidos por IRTF-RD con parámetros obtenidos a partir de técnicas rutinarias de análisis en geoquímica orgánica | 96 |
| 6- Conclusiones | 101 |
| 7- Recomendaciones | 104 |
| 8- Bibliografía | 105 |
| 9- Anexos | 110 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | <i>Pág.</i> |
|--|-------------|
| Figura 1. Proceso de formación y constituyentes finales del querógeno. Modificado de Killops y Killops (2005) | 8 |
| Figura 2. Estructuras propuestas de: a) algaenano, b) cutano. Tomado de Killops y Killops (2005). c) suberano. Tomado de Mackenzie (2005) | 11 |
| Figura 3. Representación de la estructura de: a) querógeno tipo I, b) querógeno tipo II, c) querógeno tipo III. Tomado de Béhar y Vandembroucke (1986) | 14 |
| Figura 4. Características estructurales de un querógeno tipo II al: a) final de la diagénesis ($H/C=1,25$ y $O/C=0,09$); b) final de catagénesis ($H/C=0,73$ y $O/C=0,03$). Tomado de Killops y Killops (2005) | 15 |
| Figura 5. Representación de la evolución del querógeno en el diagrama de van Krevelen. Modificado de Vandembroucke y Largeau (2007) | 16 |
| Figura 6. Distribución de los grupos funcionales de oxígeno en los principales tipos de querógeno con el incremento de la madurez. Modificado de Killops y Killops (2005) | 17 |
| Figura 7. Porción del espectro electromagnético mostrando la región de infrarrojo vibracional. Modificado de Pavia <i>et al.</i> (2009) | 18 |
| Figura 8. Ejemplo de un espectro infrarrojo (ciclohexano). Tomado de Rubinson y Rubinson (2001) | 19 |
| Figura 9. Regiones de absorción de enlaces químicos comunes (modo de vibración estiramiento). Modificado de Pavia <i>et al.</i> (2009) | 20 |
| Figura 10. Representación esquemática del interferómetro de Michelson. Tomado de Serway y Lewett (2005) | 21 |
| Figura 11. Diagrama esquemático de un espectrómetro de FTIR. Tomado de Pavia <i>et al.</i> (2009) | 22 |

| | <i>Pág.</i> |
|--|-------------|
| Figura 12. Ejemplo de una esfera integrada. Tomado de Rubinson y Rubinson (2001) | 23 |
| Figura 13. Espectro infrarrojo por reflectancia difusa de la cafeína hidratada (expresado como % de transmitancia). Tomado de Raymond y Corkill (1994) | 23 |
| Figura 14. Ejemplo de espectro IR por reflectancia difusa para poliestireno. Tomado de Christy <i>et al.</i> (1995) | 24 |
| Figura 15. Modelo para el análisis de Kubelka-Munk. Tomado de Christy <i>et al.</i> (1995) | 25 |
| Figura 16. Espectro de querógenos tipo I, II y III. Proceso de separación de las bandas. Tomado de Durand (1980) | 26 |
| Figura 17. Espectro de IRTF para una muestra de crudo. Determinación de las áreas de las bandas de valle a valle. Tomado de Permanyer <i>et al.</i> (2004) | 30 |
| Figura 18. Relación entre el índice de aromaticidad y alifaticidad con a) gravedad API y b) isomerización de esteranos. Tomado de Permanyer <i>et al.</i> (2004) | 30 |
| Figura 19. Cuenca de Maracaibo. Distribución de %COT. Tomado de Lo Mónaco <i>et al.</i> (2002) | 33 |
| Figura 20. Ubicación Quebrada Maraca en la Cuenca de Maracaibo. Tomado de Lo Mónaco <i>et al.</i> (2002). La Quebrada La Molina. Tomado de Quero (2007). Y carretera Capacho San Antonio. Tomado de Google maps (2011) | 35 |
| Figura 21. Esquema de separación del querógeno. Tomado de Lugo (2008) | 38 |
| Figura 22. Esquema para la preparación de las mezclas querógeno-KBr | 40 |
| Figura 23. Instrumental para la toma de espectros. a) Equipo <i>Varian640-IR</i> . b) Accesorio <i>EasiDiff</i> . c) Mezcla colocada en el portamuestra del accesorio. d) Espejo de referencia | 42 |
| Figura 24. Esquema para la obtención y procesamiento de los espectros de infrarrojo | 43 |

| | <i>Pág.</i> |
|---|-------------|
| Figura 25. a) Mezcla querógeno-KBr diluida. b) pastilla de la muestra | 44 |
| Figura 26. Suavizado de las líneas espectrales | 45 |
| Figura 27. Corrección de la línea base. Muestra QM-1 como ejemplo | 46 |
| Figura 28. Determinación de áreas bajo la curva. Medidas por regiones con una misma línea base según Kister y Pieri (1996) | 47 |
| Figura 29. Esquema para el tratamiento de los datos | 48 |
| Figura 30. Definición del área de un rectángulo. Representación en una región del espectro | 49 |
| Figura 31. Espectros obtenidos para mezclas de 3, 5, 10 y 20% de querógeno en KBr, donde puede apreciarse la disminución de la intensidad de la señal conforme aumenta la proporción de querógeno en la muestra | 52 |
| Figura 32. Espectros que muestran: a) Inversión de señales en la mezcla de 1%. b) Regiones para la determinación del cociente H ($H_{3\%} = 2,36$; $H_{5\%} = 2,22$) | 54 |
| Figura 33. Espectros con 32, 40 y 52 barridos de la mezcla 5% querógeno en KBr | 56 |
| Figura 34. Ascenso de la línea base hacia las menores frecuencias, con el aumento del grado de evolución (madurez) del querógeno (orden de madurez: QM-6<QM-5<TSA-01<TLM-09, tabla 4) | 57 |
| Figura 35. Regiones del espectro con registro de señales. Muestras QM, TLM y TSA-01 | 58 |
| Figura 36. Frecuencia de las señales identificadas en las muestras QM | 63 |
| Figura 37. Señales identificadas en las muestras: a) TLM, donde se enfatiza la señal en 1840 cm^{-1} . b) TSA-01 | 64 |
| Figura 38. Variación en las señales del espectro, que reflejan evolución con la madurez. Región $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (parte superior) y señal de 1600 cm^{-1} (parte inferior) | 67 |

| | <i>Pág.</i> |
|--|-------------|
| Figura 39. Espectros representativos de los tres grupos de muestras, donde se refleja la diferencia en la predominancia de unas señales sobre otras en los distintos espectros | 68 |
| Figura 40. Espectros obtenidos por transmisión para las muestras QM-2, TLM-04 y TSA-01 | 70 |
| Figura 41. Espectros promedio y desviación estándar de la muestra QM-4 | 71 |
| Figura 42. Desviación estándar espectral promedio | 71 |
| Figura 43. Error relativo promedio de los índices de Chen <i>et al.</i> (1998) | 73 |
| Figura 44. Error relativo promedio de los índices de Lamontagne <i>et al.</i> (2001) | 74 |
| Figura 45. Error relativo promedio de los índices de Lis <i>et al.</i> (2005) | 75 |
| Figura 46. ACSI ₁ y ACSI ₂ para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 79 |
| Figura 47. ACSI ₃ y ACSI ₅ para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 80 |
| Figura 48. Índice de aromaticidad para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 83 |
| Figura 49. Índice de alifaticidad para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 84 |
| Figura 50. Índice de ramificación para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 85 |
| Figura 51. Índice de carbonilo para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 86 |
| Figura 52. Correlación entre los índices de alifaticidad y aromaticidad | 87 |
| Figura 53. Correlación entre los índices de ramificación y aromaticidad. | 88 |
| Figura 54. Correlación entre los índices de alifaticidad y ramificación | 88 |
| Figura 55. Índices de aromaticidad AR2.1 para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 91 |
| Figura 56. Índices de aromaticidad AR2.2 para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 91 |

| | <i>Pág.</i> |
|---|-------------|
| Figura 57. Índices de aromaticidad AR2.3 para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 92 |
| Figura 58. Correlación entre los índices de aromaticidad AR2.3 y AR2.2 | 93 |
| Figura 59. Correlación entre los índices de aromaticidad AR2.2 y AR2.3 | 93 |
| Figura 60. Correlación entre los índices de aromaticidad AR2.3 y AR2.1 | 94 |
| Figura 61. Índice de oxigenación para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01 | 95 |
| Figura 62. Correlación de los índices de aromaticidad, alifaticidad, AR2.1 y oxigenación, con la temperatura máxima de pirólisis (datos de T _{máx} de Cabrera, 1985; García, 2003 y Quero, 2006) | 97 |
| Figura 63. Correlación del índice de carbonilo con otros parámetros geoquímicos de las muestras QM (datos geoquímicos de García, 2003) | 99 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | <i>Pág.</i> |
|---|-------------|
| Tabla 1. Análisis funcional para el modelo químico de querógenos de acuerdo a su origen y etapa de evolución: a) diagénesis, b) inicios de catagénesis y c) finales de catagénesis. () Porcentaje de oxígeno incluido en los grupos funcionales oxigenados. Tomado de Béhar y Vandembroucke (1986) | 10 |
| Tabla 2. Índices para determinación de facies orgánicas propuestos por Chen <i>et al.</i> (1998) | 27 |
| Tabla 3. Índices utilizados por Lamontagne <i>et al.</i> (2001) | 29 |
| Tabla 4. Muestras a analizar. Tomado de Cabrera(1985), García(2003) y Quero(2006). (I): inmadura, (M): madura, (SM): sobremadura | 37 |
| Tabla 5. Cociente H para las muestras de 3, 5, 10 y 20% | 55 |
| Tabla 6. Señales registradas en los espectros y sus características | 59 |
| Tabla 7. Índices de Chen <i>et al.</i> (1998) | 78 |
| Tabla 8. Índices de Lamontagne <i>et al.</i> (2001) | 82 |
| Tabla 9. Índices de Lis <i>et al.</i> (2005) | 90 |
| Tabla 10. Índice de oxigenación | 95 |

1.- INTRODUCCIÓN

Actualmente, el estudio de fuentes naturales de energía continúa siendo una de las principales áreas de interés para el desarrollo de investigación. Aunque se haga mención a recursos energéticos alternativos, los combustibles fósiles continúan siendo el principal objetivo. En muchos países la industria petrolera está en pleno desarrollo y los objetivos se enfocan en conseguir los mejores avances tecnológicos que favorezcan el aprovechamiento de estos recursos en su máximo nivel (African Development Bank and African Union, 2009; International Energy Agency, 2011). Nos estamos refiriendo entonces al ámbito de yacimientos de hidrocarburos.

Sin duda alguna, la información que puede adquirir el geoquímico y el conocimiento que pueda generar son muy valiosos para la comprensión de los sistemas petrolíferos y pueden responder acertadamente el qué, cómo, cuándo y por qué, en términos de exploración y producción de yacimientos de hidrocarburos, apoyándose en otras ciencias afines.

Es amplia la cantidad de análisis geoquímicos que comúnmente se realizan en esta área. Por mencionar algunos tenemos: análisis elemental, determinación de la concentración de carbono inorgánico y orgánico total, determinación de parámetros moleculares (cromatografía), pirolisis Rock-eval y petrografía orgánica; en ellos las muestras generalmente corresponden a rocas, bitúmenes, querógeno y crudos (López, 2006). En este caso específico, se plantea el análisis de querógenos extraídos de muestras de roca de la Formación La Luna.

El querógeno es un sólido que representa la materia orgánica insoluble que acompaña a una roca fuente de petróleo, típicamente compuesto por material proveniente de algas y plantas leñosas, capaz de generar hidrocarburos líquidos y gaseosos bajo efectos de temperatura (Charles *et al.*, 2009). La clasificación del querógeno en diferentes tipos y la medida del volumen que representa puede dar indicios sobre la generación de

cantidades significativas de hidrocarburos (Charles *et al.*, 2009). Las técnicas de análisis comúnmente aplicadas para los análisis de querógeno, además de destruir la muestra (excepto en petrografía orgánica), no aprecian el aspecto relacionado a la estructura de sus componentes.

Frente a este panorama se propone utilizar una técnica de análisis que guarde relación con la estructura molecular de los componentes del querógeno, porque así es posible obtener información sobre el ambiente real y sobre los enlaces presentes en los componentes de la muestra (Bushnev *et al.*, 2009). En este caso nos referimos al análisis por espectroscopía infrarroja que, si bien es cierto no conduce a la obtención de una estructura molecular, sí refleja las características de los tipos de enlaces presentes y la interacción entre los grupos funcionales.

La radiación infrarroja corresponde a la parte del espectro electromagnético entre las regiones visible y microondas; y en química orgánica se utiliza el intervalo entre 400 y 4000 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2005), en este rango específico se ubica la energía equivalente a la mayoría de las vibraciones fundamentales de estiramiento y doblamiento molecular (Robin, 2008). La instrumentación actual permite realizar análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, en donde el interferograma es convertido (con el tiempo como dominio) en un espectro de puntos con la frecuencia como dominio (Silverstein *et al.*, 2005). Además también posee las herramientas necesarias para utilizar la técnica de forma cuantitativa a través del uso de distintos tipos de medidas entre los cuales se pueden citar, reflectancia total atenuada y reflectancia difusa, específicamente en este último se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk (Christy *et al.*, 1995).

En la exploración de cualquier recurso natural es muy importante alcanzar el mayor nivel de certidumbre, ya que de este factor depende la pérdida o no de la inversión en los posteriores procesos de producción. En este sentido, dentro de la geoquímica orgánica del petróleo se realizan una serie de análisis para aproximarse cada vez mejor

a la realidad que opera en la naturaleza. Sin embargo las diferentes técnicas de análisis presentan sus desventajas o imprecisiones, por ejemplo: deficiente estimación de reflectancia de vitrinita en querógenos I y II, dependencia litológica de algunos parámetros de biomarcadores y marcadores aromáticos. Pudiendo entonces la espectroscopía infrarroja perfilarse no como una técnica sustituta pero sí como un complemento de igual importancia para colaborar en la definición de sistemas petrolíferos, contando con que facilita un rápido análisis y de bajo costo, con sencillas preparaciones de muestra, siendo no destructiva y de sencillo procesamiento.

De manera que existe motivación para profundizar en la evaluación de las propiedades del querógeno mediante el uso de la técnica y así esclarecer que avances se pueden conseguir en términos de información obtenida y nuevas formas de aplicación de los principios de la geoquímica orgánica. Finalmente se quiere optimizar el método de análisis de querógeno (independientemente del tipo y madurez) por espectroscopía infrarroja en orden de generar los mejores espectros, establecer relaciones numéricas (índices) o utilizar aquellas ya empleadas para crudos por otros autores y tomando como apoyo la interpretación cualitativa de los tipos de enlaces presentes y así llegar a conclusiones sobre: tipo de materia orgánica, madurez térmica y condiciones ambientales; información que podrá compararse con datos ya obtenidos por otras técnicas a fin de establecer cuan relevante puede ser la espectroscopía infrarroja en el análisis de querógeno y por lo tanto en el ámbito de la geoquímica orgánica y así mismo documentar información geoquímica de la zona en estudio.

2.- OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Caracterizar querógenos de la Cuenca Occidental de Venezuela a través del análisis de espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizar la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier - reflectancia difusa (IRTF-RD) para:

1. Optimizar el método para la preparación y análisis de la muestra de querógeno.
2. Elucidar los tipos de enlace presentes en las muestras a partir de los espectros obtenidos.
3. Establecer índices composicionales a partir de espectros de querógenos.
4. Relacionar los resultados obtenidos por medio de la comparación cualitativa y cuantitativa de espectros de IRTF-RD, con el tipo de materia orgánica y la madurez del querógeno

3.- MARCO TEÓRICO

Para fijar contexto se desarrollan a continuación los distintos fundamentos a considerar en la investigación. Comenzando por los procesos que constituyen la formación del querógeno y que enseguida permitirán definirlo, continúa la composición y estructura del querógeno para dar paso a su clasificación y a los cambios que experimenta debido al avance de la madurez térmica. Respecto a la técnica, se encuentran descritos sus fundamentos, sus variantes en cuanto a formas de medición con énfasis en el fenómeno de reflexión difusa y la instrumentación a utilizar. Finalmente se desarrollan los principios para el análisis cuantitativo basado en la ecuación de Kubelka-Munk.

3.1 QUERÓGENO. FORMACIÓN Y DEFINICIÓN

Killops y Killops (2005) proponen las siguientes condiciones como las requeridas o favorables para la formación de depósitos sedimentarios de materia orgánica:

En primer lugar se necesita un gran aporte de materia orgánica, la cual es predominantemente derivada (directa o indirectamente) de productores primarios como plantas superiores en ambientes terrestres y fitoplancton y zooplancton en ambientes acuáticos. Una alta productividad primaria es por lo tanto un factor importante, ya que facilita la posibilidad de que gran cantidad de materia orgánica sea depositada junto con los sedimentos en lugar de ser reciclada dentro de la columna de agua. Segundo, es necesario un ambiente de baja energía depositacional ya que se trata de la acumulación de partículas de baja densidad; a su vez el aporte de material inorgánico no debería superar extremadamente a la materia orgánica ni diluirla en forma significativa. Finalmente, las condiciones deben favorecer la preservación de la materia orgánica y esto se traduce en condiciones anóxicas (en ausencia de oxígeno) y altas tasas de acumulación.

Después de la muerte de estos organismos, sus constituyentes (carbohidratos, lípidos, proteínas y lignina) son sujetos a varios grados de descomposición dependiendo del ambiente de sedimentación.

Los distintos procesos metabólicos y de descomposición que el material orgánico experimenta se conocen como etapa de diagénesis. En geoquímica orgánica la diagénesis representa el proceso de alteración de los productos de la productividad primaria y secundaria que toma lugar desde antes de la sedimentación hasta las primeras etapas de soterramiento, bajo condiciones de temperaturas y presiones relativamente bajas (<50°C y <300 bares respectivamente) (Tissot y Welte, 1984). Los agentes biológicos son los principales responsables de las transformaciones durante la diagénesis aunque algunas transformaciones químicas son favorecidas debido a la posibilidad de catálisis por superficie minerales (Killops y Killops, 2005).

Durante la diagénesis la profundidad y el soterramiento aumentan, los sedimentos por lo tanto se van compactando y consolidando mientras que el contenido de agua disminuye con el aumento de la temperatura. Este incremento de temperatura restringe la actividad biológica pero el mismo es suficiente para empezar a romper enlaces químicos por craqueo térmico, así hasta que se alcanza completamente la etapa de catagénesis donde domina la alteración térmica de la materia orgánica. El límite entre estas dos etapas no es muy marcado y usualmente se relaciona con el inicio de formación de hidrocarburos líquidos y gaseosos, la temperatura puede ser de 60° C pero generalmente es cercana a los 100° C (Killops y Killops, 2005).

Killops y Killops (2005) proponen los siguientes procesos involucrados en la diagénesis (resumidos en la figura 1):

Degradación microbial

Este proceso es controlado principalmente por microorganismos heterótrofos. Los aminoácidos junto con las moléculas de bajo peso molecular y carbohidratos son

solubles y pueden ser asimilados por el conjunto de descomponedores, por lo que son rápidamente reciclados (en consecuencia son constituyentes minoritarios de los sedimentos orgánicos). Las proteínas y carbohidratos insolubles pueden ser hidrolizados por enzimas y bacterias, transformándolos en sus monómeros solubles en agua (aminoácidos y monosacáridos). De esta manera, componentes de alto peso molecular (lípidos y lignina) forman acumulaciones de material que puede ser transformado en componentes asimilables. Como resultado, el aporte inicial de macromoléculas biológicas se reduce a no más de 20% de orgánicos totales en los estratos superiores de los sedimentos. A pesar del ataque microbial, algunas moléculas pueden preservarse si son rápidamente asociadas con alguna estructura resistente, así por ejemplo algunas proteínas pueden protegerse por la mineralización dentro de conchas de invertebrados.

Formación de geopolímeros

El residuo químico producto de la degradación microbial ahora experimenta reacciones de condensación, para formar un nuevo material polimérico que es cada vez menos soluble. Al final de la diagénesis este residuo orgánico policondensado insoluble o geopolímero es llamado huminas en suelos, turba en turberas y querógeno en rocas formadas a partir de sedimentos marinos y lacustrinos. Algunas veces el término querógeno se utiliza para todas estas formas de materia orgánica insoluble.

El querógeno, operacionalmente definido, es la fracción de materia orgánica insoluble en solventes orgánicos comunes, en oposición a la fracción orgánica soluble llamada bitumen. Estos solventes no son muy polares (cloroformo, benceno, metanol-benceno) y se utilizan a temperaturas menores a 80° C (Durand, 1980).

También, el querógeno puede definirse como un sólido que representa la materia orgánica insoluble que acompaña a una roca fuente de petróleo, típicamente compuesto por material proveniente de algas y plantas leñosas y capaz de generar hidrocarburos líquidos y gaseosos bajo efectos de temperatura (Charles *et al.*, 2009).

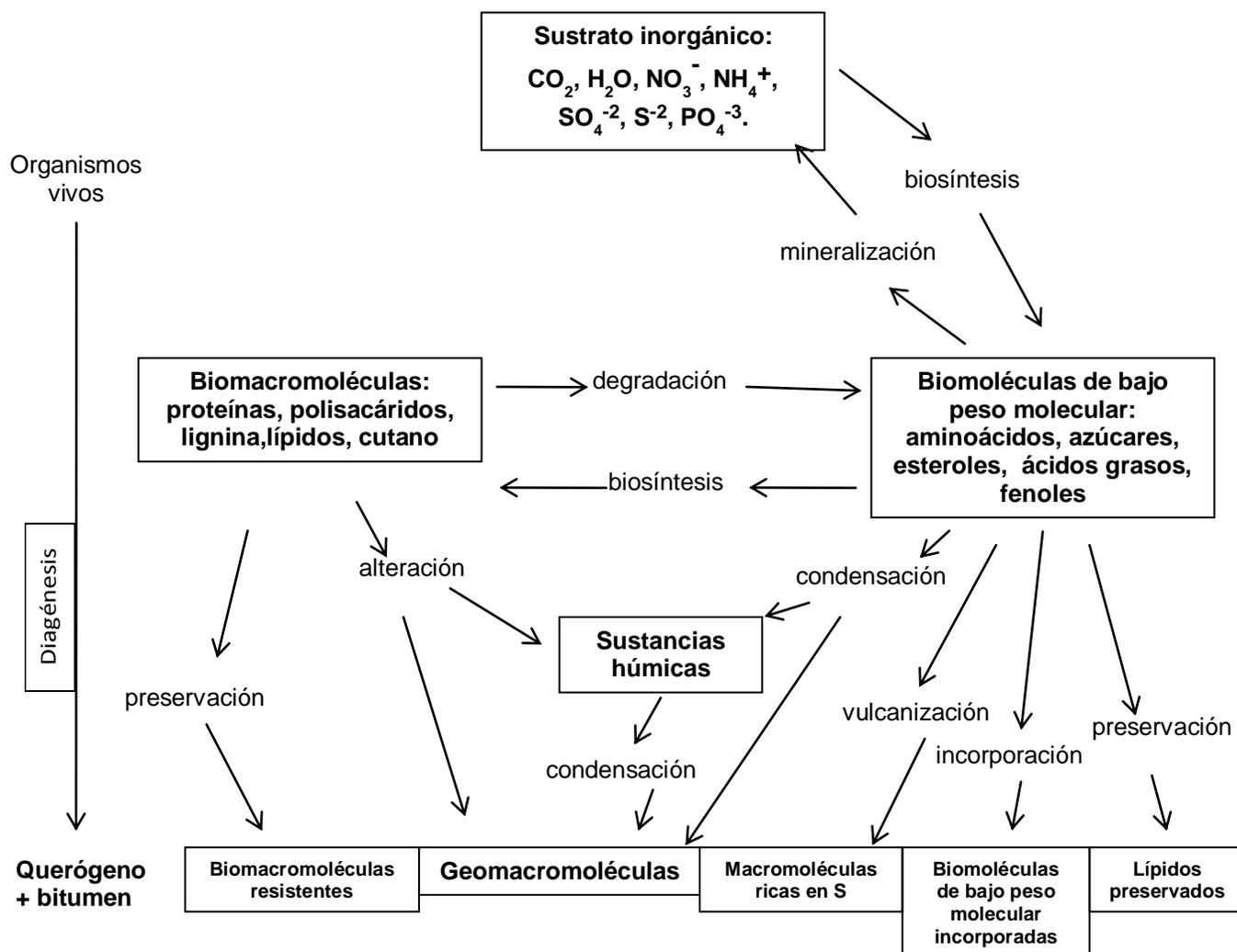


Figura 1. Proceso de formación y constituyentes finales del querógeno. Modificado de Killips y Killips (2005).

Insolubilización

La mayoría de las veces el querógeno se encuentra finamente diseminado en las rocas sedimentarias y es hasta el momento la forma más abundante de carbono orgánico presente en la corteza terrestre, formado por la preservación selectiva de ciertos polímeros junto con la formación de nuevos geopolímeros. La insolubilización puede iniciar tan temprano como también extenderse a profundidades significativas (varios cientos de metros) (Killips y Killips, 2005).

Las biomacromoléculas selectivamente preservadas representan los componentes relativamente minoritarios en los organismos. Sin embargo, pueden concentrarse a medida que los biopolímeros rápidamente hidrolizables (proteínas y carbohidratos) sean degradados. También existe la posibilidad de que material menos resistente quede protegido de la biodegradación al revestirse dentro de estas biomacromoléculas. Esta proposición es razonable ya que partes preservadas de organismos como cutículas, polen y esporas pueden ser reconocidas en el carbón y en el querógeno (Killops y Killops, 2005).

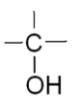
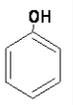
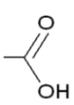
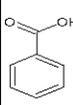
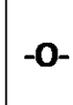
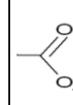
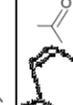
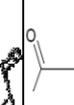
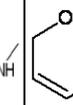
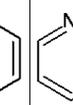
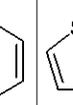
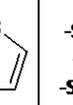
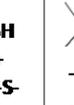
Algunas estructuras de lípidos preservados pueden encontrarse débilmente enlazadas en la estructura del querógeno, a ellos se les llama biomarcadores porque pueden correlacionarse con sus precursores biológicos, debido a la preservación de su esqueleto básico en una forma reconocible durante la diagénesis y gran parte de la catagénesis (Killops y Killops, 2005; Peters *et al.*, 2005).

3.2 COMPOSICIÓN DEL QUERÓGENO

Al igual que en el carbón, en el querógeno pueden reconocerse los macerales liptinita, vitrinita e inertinita. Carbono e hidrógeno son los principales constituyentes, por cada 1000 átomos de carbono se tienen de 500 a 1800 átomos de hidrógeno, dependiendo del tipo y evolución de la materia orgánica, seguidos por oxígeno que en esta relación varía de 25 a 300 átomos y los menos abundantes azufre y nitrógeno, que varían de 5 a 30 y 10 a 35 átomos por cada 100 átomos de carbono respectivamente (Tissot y Welte, 1984). El oxígeno puede alcanzar un 10 a 25% en peso y se encuentra principalmente formando grupos funcionales en compuestos tipo ácidos carboxílicos, alcoholes, carbonilos, ésteres, éteres y amidas (Killops y Killops, 2005). Por su parte el nitrógeno se encuentra formando enlaces peptídicos especialmente en querógenos tipo II (ricos en proteínas) y el azufre forma los alquiltiofenos y los benzotiofenos (Béhar y Vandenbroucke, 1986).

El querógeno es una macromolécula tridimensional formada por núcleos poliaromáticos, éstos están enlazados por cadenas alifáticas así como también por diversos grupos funcionales de oxígeno o azufre (tabla 1). Los anillos aromáticos pueden contener nitrógeno, azufre u oxígeno, mientras que algunos lípidos pueden quedar atrapados dentro de la estructura (Killops y Killops, 2005).

Tabla 1. Análisis funcional para el modelo químico de querógenos de acuerdo a su origen y etapa de evolución: a) diagénesis, b) inicios de catagénesis y c) finales de catagénesis. () Porcentaje de oxígeno incluido en los grupos funcionales oxigenados. Tomado de Béhar y Vandembroucke (1986).

| Tipo de querógeno | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|--|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| I | a | 9 (10) | - | 2 (5) | - | 44 (51) | 14 (33) | - | - | 1 (1) | 5 | - | 2 | - |
| | c | - | - | - | - | 2 (50) | - | - | - | 2 (50) | 1 | 1 | - | - |
| II | a | 43 (15) | 20 (7) | 15 (10) | 7 (5) | 52 (17) | 45 (31) | 9 (3) | 31 (11) | 2 (1) | 4 | 2 | 2 | 26 |
| | b | 1 (1) | 5 (3) | 3 (5) | 1 (1) | 32 (29) | 27 (48) | 1 (1) | - | 12 (10) | 16 | 22 | 1 | - |
| | c | - | - | - | - | 9 (80) | - | - | - | 6 (40) | 8 | 11 | - | - |
| III | a | 28 (8) | 102 (26) | 4 (2) | 48 (23) | 80 (20) | 18 (8) | 48 (12) | 6 (2) | 7 (23) | 14 | 2 | - | 2 |
| | b | 1 (1) | 54 (32) | - | 6 (79) | 46 (27) | 14 (17) | 10 (6) | - | 17 (10) | 18 | 5 | - | 1 |
| | c | - | - | - | - | 19 (34) | - | - | - | 37 (66) | 9 | 8 | - | - |

Por su parte, las biomacromoléculas selectivamente preservadas son altamente resistente a la degradación química y biológica y altamente alifáticas, durante la diagénesis pueden enriquecerse debido a su preservación selectiva y la pérdida de los demás constituyentes de la materia orgánica que se ha acumulado (Vandembroucke y Largeau, 2007).

Parte de este material preservado proviene de las paredes celulares de las algas, esta idea surge después de aplicar sobre algas y querógeno los mismos tratamientos (como oxidación y ataque con ácidos) y notar resultados similares. Los productos básicamente consisten de componentes no hidrolizables, altamente alifáticos, encontrados en las paredes más externas de células vegetales de un número relativamente alto de especies marinas y de agua dulce. El término algaenano identifica este grupo de biomacromoléculas semejantes a los lípidos y hace mención a su origen y a su

naturaleza altamente alifática (Tegelaar *et al.*, 1989a en Vandenbroucke y Largeau, 2007). El algaenano (figura 2a) está constituido por subunidades lipídicas pero no puede considerarse un lípido ya que es insoluble en solventes orgánicos.

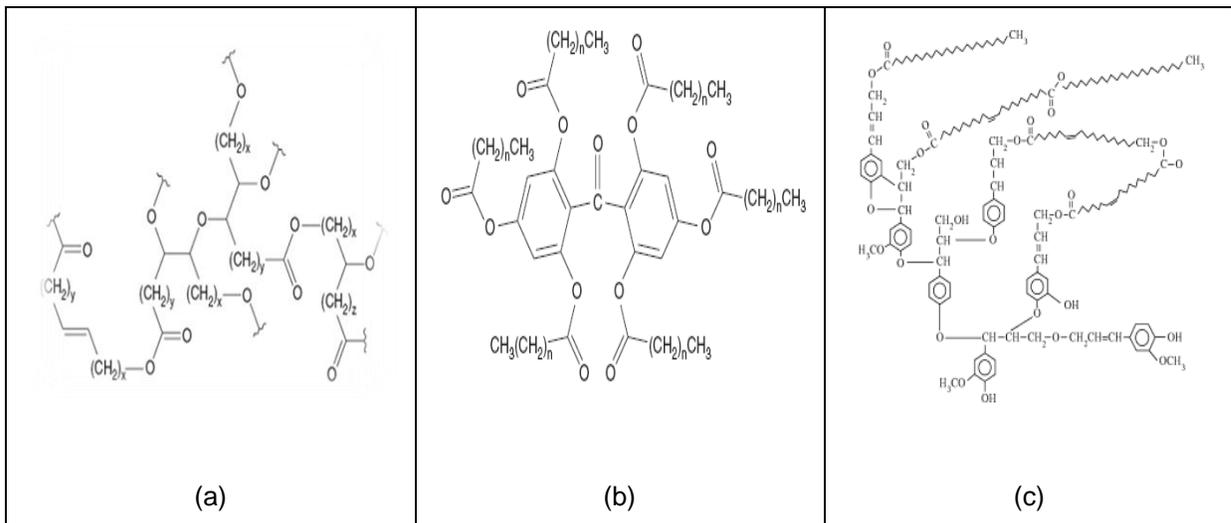


Figura 2. Estructuras propuestas de: a) algaenano, b) cutano. Tomado de Killips y Killips, 2005. c) suberano. Tomado de Mackenzie (2005).

Biomacromoléculas no hidrolizables y altamente alifáticas también han sido identificadas en cutículas (capas protectoras de algunas plantas superiores) y por lo tanto se denominan cutano (figura 2b) (Tegelaar *et al.*, 1989a en Vandenbroucke y Largeau, 2007). Cuando se aplican tratamientos drásticos similares a aquellos realizados con algas, se observa la persistencia de cutano, tanto a partir de plantas angiospermas como de gimnospermas (Nip *et al.*, 1986 en Vandenbroucke y Largeau, 2007; Tegelaar *et al.*, 1991 en Vandenbroucke y Largeau, 2007; de Leeuw and Largeau, 1993 en Vandenbroucke y Largeau, 2007). Adicionalmente análisis de capas periféricas (cortezas externas y tejidos de raíces) en plantas angiospermas también demuestran la presencia de un material no hidrolizable y altamente alifático al que se denomina suberano (Tegelaar *et al.*, 1989a en Vandenbroucke y Largeau, 2007) (figura 2c).

El algaenano es una molécula insaturada que consta de grupos funcionales como aldehídos, ésteres y puentes de éter, la protección de estos grupos la provee la red

macromolecular alifática. El cutano es altamente alifático y se han identificado (aunque sin consistencia) fracciones de polisacáridos (Nip *et al.*, 1986, 1987 en Vandenbroucke y Largeau, 2007) y anillos aromáticos (Tegellaar *et al.*, 1989ben Vandenbroucke y Largeau, 2007; McKinney *et al.*, 1996 en Vandenbroucke y Largeau, 2007), mientras que para suberano se propone sólo una mayor naturaleza alifática (Tegelaar *et al.*, 1995 en Vandenbroucke y Largeau, 2007).

Por otra parte la incorporación de azufre depende de las condiciones ambientales. En sedimentos siliciclásticos el hierro (II) está disponible para formar fases de sulfuros pero en sedimentos carbonáticos donde sólo una pequeña cantidad de hierro es disponible, el azufre reacciona con la materia orgánica y es incluido preferencialmente en compuestos insaturados durante diagénesis temprana, formando grupos funcionales principalmente del tipo tioles (Killops y Killops, 2005). Con la evolución de la materia orgánica estos compuestos van siendo incorporados en estructuras más complejas incluso anillos aromáticos polisulfuros (Killops y Killops, 2005).

3.3 CLASIFICACIÓN DEL QUERÓGENO.El querógeno de acuerdo con Durand(1980); Tissot y Welte (1984); Killops y Killops (2005); Vandenbroucke y Largeau (2007)puede clasificarse en cuatro tipos principales:

Querógeno Tipo I (*Green River Shale*) (figura 3a)

Es poco común, posee alta relación H/C ($\geq 1,5$) y baja relación O/C ($< 0,1$). Contiene una proporción significativa de material lipídico, especialmente cadenas alifáticas largas. Se deriva principalmente de algas y material bacterial amorfo, contiene la menor cantidad de unidades aromáticas y heteroátomos comparado con los demás tipos de querógeno (el poco oxígeno está asociado a grupos tipo éter). Su formación se atribuye a ambientes donde mejor se dan las condiciones de acumulación y preservación de la materia orgánica (generalmente ambiente lacustrino) y representa el más alto potencial de generación de petróleo. Liptinita es el maceral dominante.

Querógeno Tipo II (*Lower Torcian Shales*, cuenca de Paris) (figura 3b)

Es más común que el anterior y posee una relación H/C relativamente alta y una baja relación O/C. Los grupos poliaromáticos, grupos cetonas y ácidos carboxílicos son más importantes que en el tipo I pero no más que en el tipo III, los grupos tipo éster son abundantes. También abundan las cadenas alifáticas de longitud moderada (hasta C₂₅) y los grupos nafténicos. Cuando el contenido de azufre orgánico se encuentra entre el 8 y 14% en peso, este querógeno se clasifica como tipo II-S en el cual la relación S/C es >0,04 (Orr, 1986 en Killops y Killops, 2005)

Este tipo de querógeno puede formarse en cualquier ambiente, pero el más común es el ambiente marino donde se ha mezclado material autóctono (fitoplancton y posiblemente zooplancton y bacterias) con material alóctono proveniente de plantas superiores, presenta poca vitrinita mezclada con liptinita. Finalmente su potencial generador es menor que el correspondiente al tipo I, sin embargo se considera una fuente importante de hidrocarburos en muchos campos.

Querógeno Tipo III (rocas sedimentarias del Cretácico Superior, cuenca de Douala, Logdaba-Camerún) (figura 3c)

Es común, posee una baja relación H/C (<0,1) y una alta relación O/C (hasta 0,3). Los núcleos poliaromáticos y grupos cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres son importantes pero no tan abundantes. La mayoría del oxígeno está ligado a quinonas, éteres y grupos metoxi. Metilo y otras cadenas cortas dominan la pequeña cantidad de componentes alifáticos presentes.

Se deriva de plantas vasculares y se pueden identificar restos de plantas, vitrinita es el maceral dominante. Es menos productivo que los querógenos I y II pero puede representar una fuente de gas (principalmente metano).

Querógeno Tipo IV

Comprende material retrabajado que representan principalmente inertinita con pequeñas cantidades de vitrinita. No posee potencial generador y se deriva material proveniente de plantas superiores, el cual ha sido severamente oxidado en superficie y luego transportado al sitio de depositación.

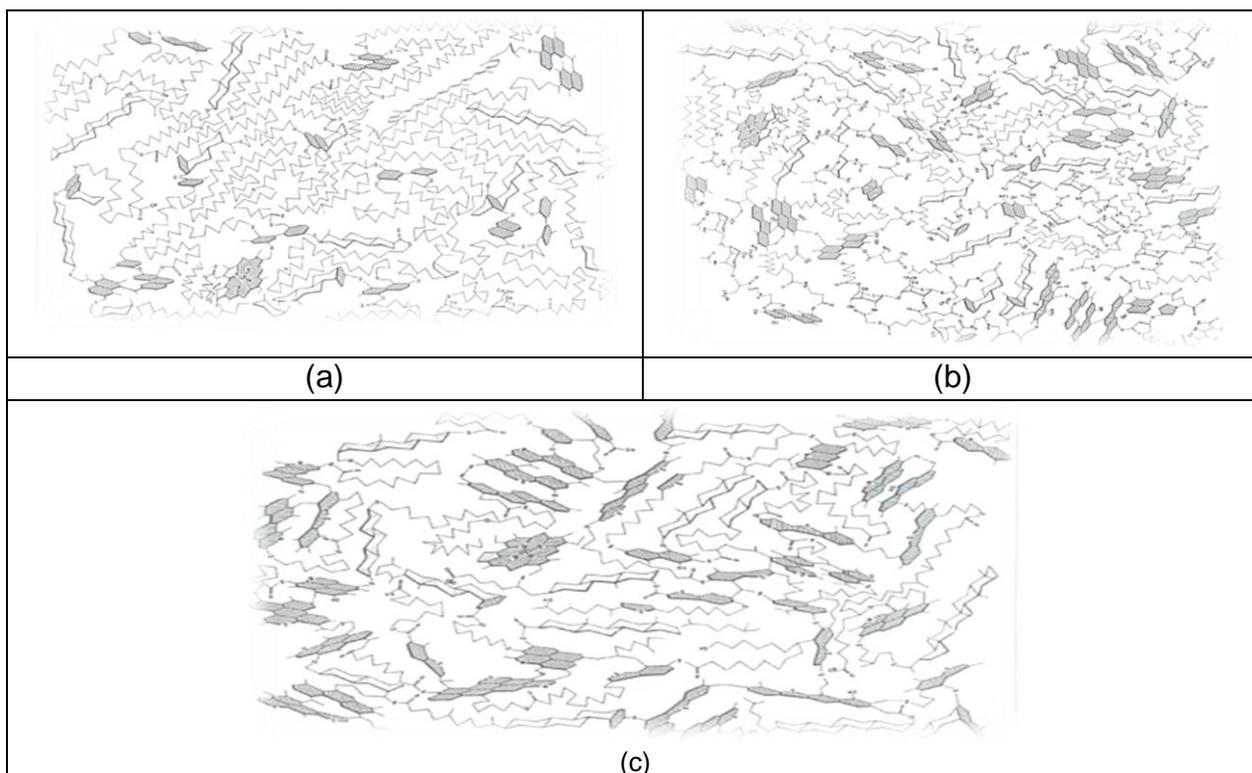


Figura 3. Representación de la estructura de: a) querógeno tipo I, b) querógeno tipo II, c) querógeno tipo III. Tomado de Béhar y Vandembroucke (1986).

3.4 EFECTO DE LA MADUREZ EN LA ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN DEL QUERÓGENO

Con el aumento de la presión y la temperatura ocurre un rearrreglo hacia una estructura cada vez más compacta, esto a partir de la eliminación de unidades que prevén el acercamiento de los núcleos (como sistemas cicloalquílicos no planares). Por su parte los grupos funcionales se van perdiendo con el incremento de la madurez debido a que

están asociados principalmente a unidades periféricas de la estructura del querógeno, la aromaticidad también incrementa (Killops y Killops, 2005). La figura 4 refleja esta evolución para un querógeno tipo II.

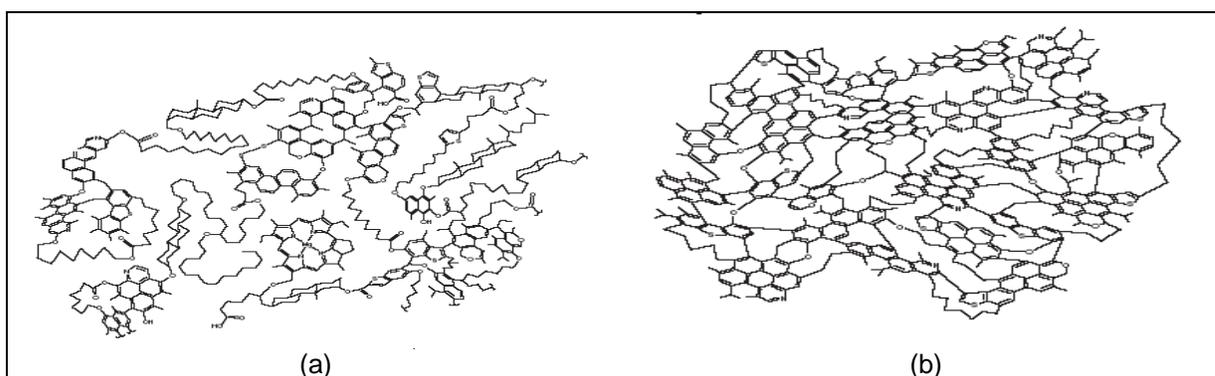


Figura 4. Características estructurales de un querógeno tipo II al: a) final de la diagénesis ($H/C=1,25$ y $O/C=0,09$); b) final de catagénesis ($H/C=0,73$ y $O/C=0,03$). Tomado de Killops y Killops(2005).

Gran cantidad de compuestos son eliminados de la estructura del querógeno. Los principales productos expulsados en diagénesis son CO_2 y H_2O , en catagénesis hidrocarburos líquidos y gaseosos y en metagénesis CH_4 . El análisis por espectroscopía infrarroja sugiere que hay una mayor reducción en el contenido de grupos carbonilos y carboxilos (Robin *et al.*, 1977 en Killops y Killops, 2005).

En querógenos tipo I las relaciones H/C y O/C presentan una pequeña disminución durante la diagénesis, en querógenos tipo III la relación O/C aumenta mientras que en querógenos tipo II se presenta una tendencia intermedia. Algunas roturas de enlace térmicamente inducidas ocurren en todos los tipos de querógenos hacia finales de la diagénesis, como reacciones de descarboxilación. Durante la catagénesis, los cambios en querógenos tipo I y II se relacionan con la disminución del contenido de hidrógeno debido a la generación y liberación de hidrocarburos (involucrando roturas de enlace C-C y C-O), la relación H/C disminuye significativamente (de 1,25-1,5 a 0,5). La aromaticidad aumenta por la pérdida de componentes alifáticos y la aromatización de grupos nafténicos. La relación O/C disminuye hasta 0,5 donde permanece constante indicando que el oxígeno remanente es difícil de eliminar y se asocia a éteres y

unidades aromáticas. Con el avance de la catagénesis, la estructura en todos los tipos de querógeno es cada vez más similar.

El proceso anteriormente descrito puede representarse esquemáticamente en el diagrama de van Krevelen, el cual consiste en un gráfico de las relaciones molares H/C (hidrógeno/carbono) versus O/C (oxígeno/carbono) utilizado originalmente para carbón por el científico van Krevelen en 1961 y adaptado al querógeno por Tissot (Whelan y Farrington, 1992) (Figura 5).

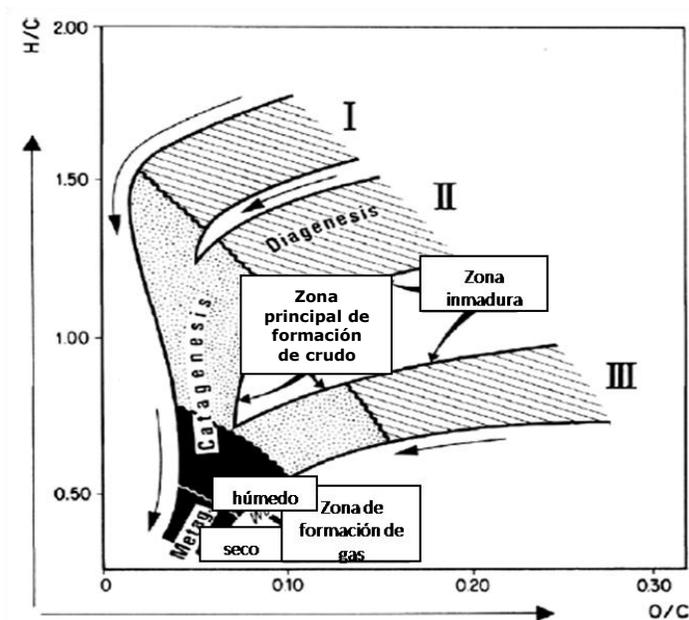


Figura 5. Representación de la evolución del querógeno en el diagrama de van Krevelen. Modificado de Vandembroucke y Largeau (2007).

Finalmente en metagénesis se ha perdido de 30 a 80% del carbono orgánico original, metano es el único hidrocarburo generado y el azufre se pierde como H_2S , toda la estructura es confinada a un sistema aromático (Killops y Killops, 2005). Estos cambios composicionales se muestran en la figura 6.

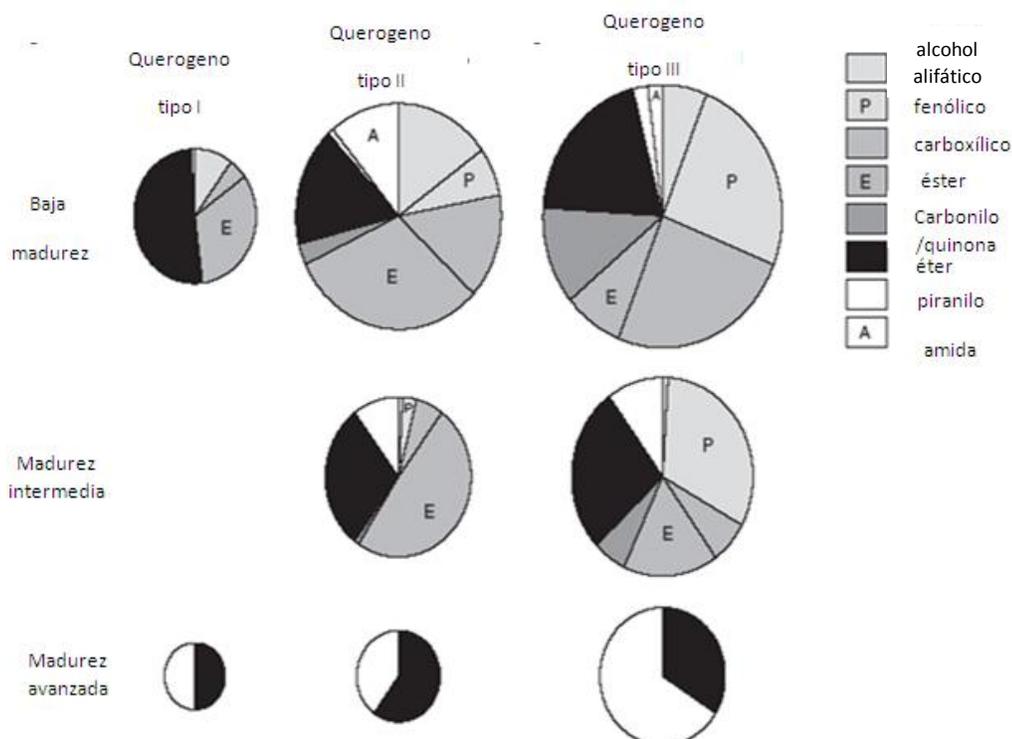


Figura 6. Distribución de los grupos funcionales de oxígeno en los principales tipos de querógeno con el incremento de la madurez. Modificado de Killips y Killips(2005).

3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Esta técnica estudia la interacción de la radiación infrarroja con la materia (Smith, 2011) y se utiliza para analizar los cambios vibracionales de las moléculas. La radiación infrarroja corresponde a la parte del espectro electromagnético entre las regiones visible y microondas ($10\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$) (figura 7) y en química orgánica se utiliza el intervalo entre $400\text{ y }4000\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.*, 2005), allí se ubica la energía equivalente a la mayoría de las vibraciones fundamentales de las moléculas orgánicas (Robin, 2008).

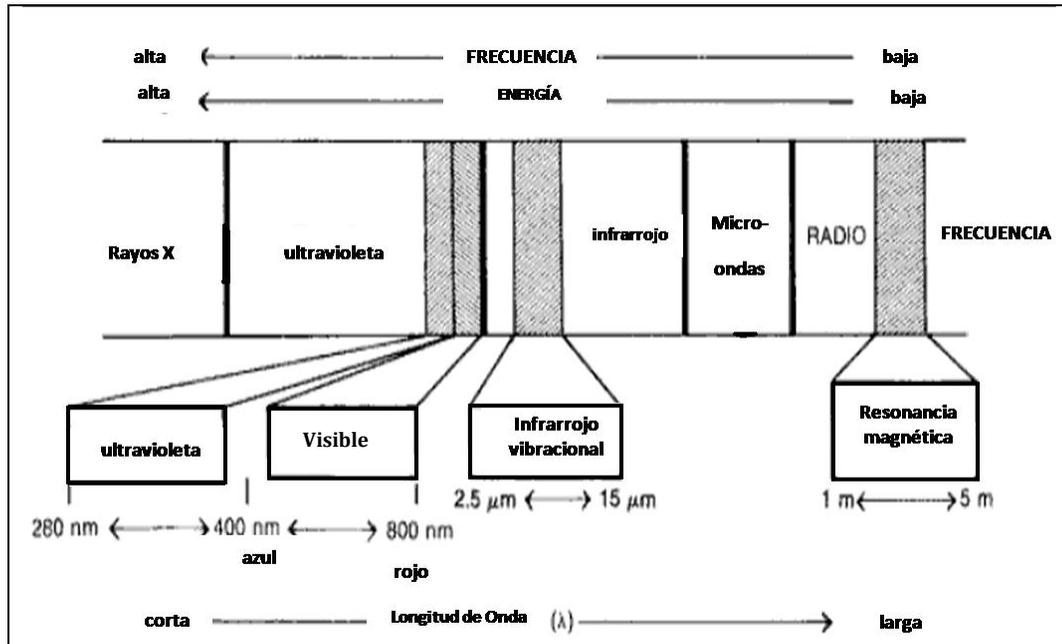


Figura 7. Porción del espectro electromagnético mostrando la región de infrarrojo vibracional. Modificado de Pavia *et al.* (2009).

Un espectro de infrarrojo es un gráfico que refleja la medida de intensidad de radiación infrarroja versus una propiedad de la luz (Smith, 2011). Los espectros son a menudo complicados pero esto no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. En el eje de las ordenadas se grafica la frecuencia de radiación (cm^{-1}) que aumenta de derecha a izquierda o la longitud de onda (μm) aumentando de izquierda a derecha, mientras que en el eje de las abscisas se grafica la intensidad de luz bien sea transmitida o absorbida por la muestra en porcentaje (Figura 8). La absorbancia de una muestra es calculada por la ecuación 1:

$$A = \log(I_0/I) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde " I_0 " es la intensidad inicial sin atravesar la muestra e " I " es la intensidad de la radiación que sale de la muestra.

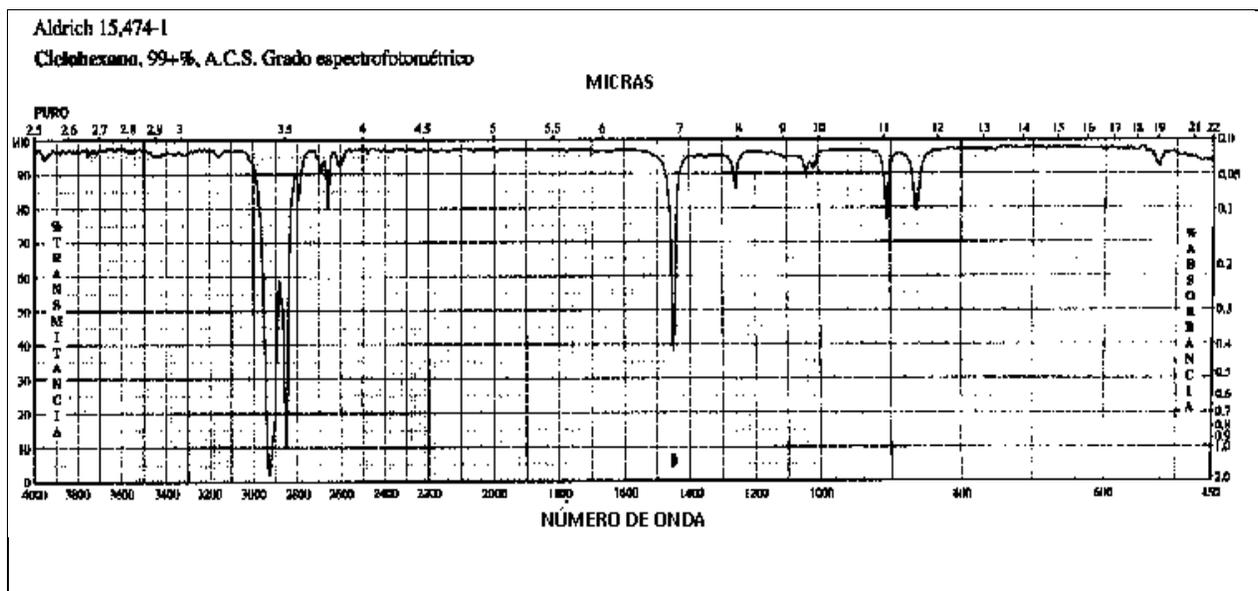


Figura 8. Ejemplo de un espectro infrarrojo (ciclohexano). Tomado de Rubinson y Rubinson (2001).

La longitud de onda a la que la molécula absorbe energía depende de la identidad de los átomos de la molécula, la estructura molecular y el tipo de enlace químico (Rubinson y Rubinson, 2001).

Pavia *et al.* (2009) describen el proceso de absorción como una molécula que absorbe determinadas frecuencias (energía) de radiación infrarroja, las cuales se encuentran en el rango de frecuencias vibracionales de estiramiento y doblamiento (y combinaciones de estos) de los enlaces químicos en la mayoría de los compuestos covalentes. En la práctica, aquellas frecuencias de radiación infrarroja que coinciden con las frecuencias vibracionales de los componentes de la muestra son absorbidas, esta energía absorbida incrementa la amplitud del movimiento vibratorio de los enlaces de las moléculas. Sin embargo no todas las moléculas absorben radiación infrarroja, ya que es necesario que los enlaces tengan un momento dipolar cambiante en función del tiempo; enlaces simétricos como H_2 no absorben. El dipolo eléctrico cambiante del enlace puede soportar los cambios sinusoidales del campo magnético debidos a la absorción de radiación infrarroja. Un enlace simétrico tiene grupos idénticos o muy similares en

sus terminaciones y momento dipolar nulo o casi nulo, de manera que no absorben radiación infrarroja.

Las moléculas absorben radiación infrarroja de frecuencias específicas para los diferentes modos de vibración. Cuanto más fuertes son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas, las masas atómicas menores tienden a frecuencias observadas mayores (Rubinson y Rubinson, 2001). La preferencia de utilizar números de onda (frecuencia) como unidades se debe a que son directamente proporcionales a la energía (un elevado número de onda corresponde a una alta energía) (Pavia *et al.*; 2009). La figura 9 muestra las regiones de absorción para los enlaces más comunes (modo estiramiento).

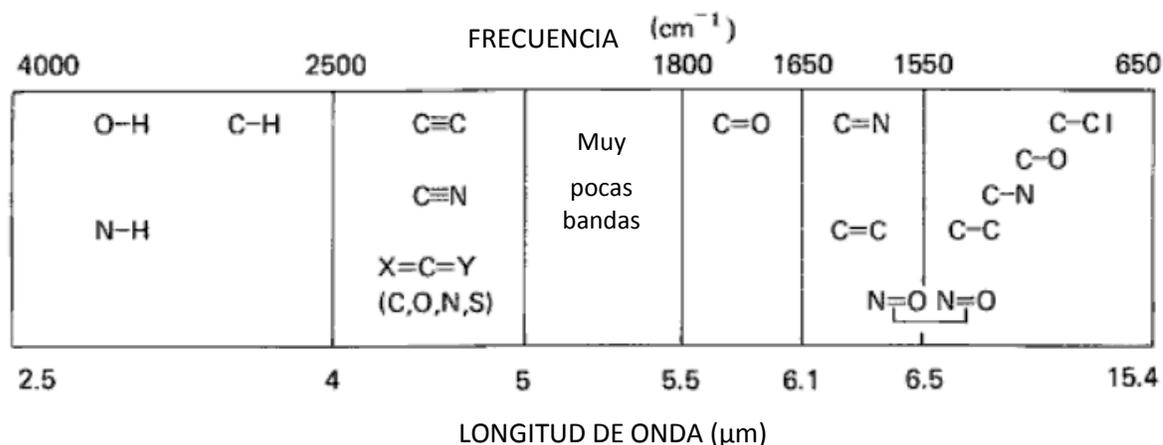


Figura 9. Regiones de absorción de enlaces químicos comunes (modo de vibración estiramiento). Modificado de Pavia *et al.* (2009).

3.6 INSTRUMENTACIÓN. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR, siglas en inglés)

El diseño del camino óptico produce un patrón conocido como interferograma, el cual es una señal compleja pero se asemeja a un patrón de ondas que cubre todo el espectro infrarrojo, es un gráfico de intensidad en función del tiempo (espectro de tiempo como

dominio). Sin embargo, el interés es obtener un gráfico de intensidad en función de la frecuencia, el cambio de tiempo a frecuencia como dominio se logra a través de una operación matemática conocida como “transformación de Fourier”. La transformación de Fourier puede separar frecuencias de absorción individuales del interferograma, produciendo un espectro virtualmente idéntico al primero (Pavia *et al.*, 2009).

El espectrómetro posee un dispositivo óptico conocido como interferómetro de Michelson (figura 10) que mide el patrón de interferencia entre dos rayos de luz (Smith, 2011). Dentro del interferómetro, el haz de radiación infrarroja es dividido por el espejo M_0 o divisor del rayo (inclinado a 45° del haz incidente) en dos rayos, estos dos rayos recorren distintos caminos ópticos (L_1 y L_2), uno se refleja en M_1 (espejo móvil) y el otro se transmite al espejo M_2 (espejo fijo), reflejados desde M_1 y M_2 los rayos se recombinan en M_0 para formar un patrón de interferencia; el nuevo rayo de luz abandona el interferómetro. La diferencia de camino óptico se conoce como delta δ y es la responsable de que al recombinarse los rayos, se genere una serie oscilatoria de combinaciones destructivas o constructivas (interferograma) (Silverstein *et al.*, 2005). Cabe destacar que este proceso ocurre estando el interferómetro dentro del equipo de FTIR, cuyo esquema se muestra en la figura 11.

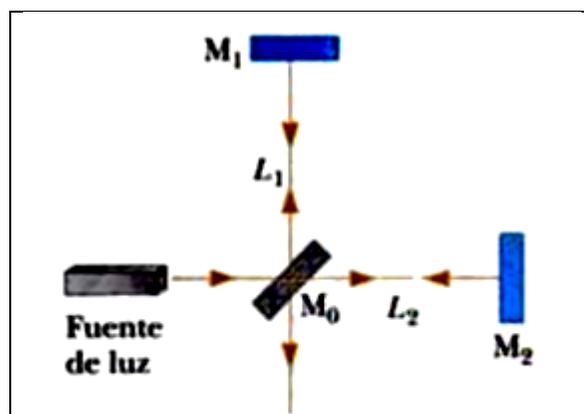


Figura 10. Representación esquemática del interferómetro de Michelson. Tomado de Serway y Lewett (2005).

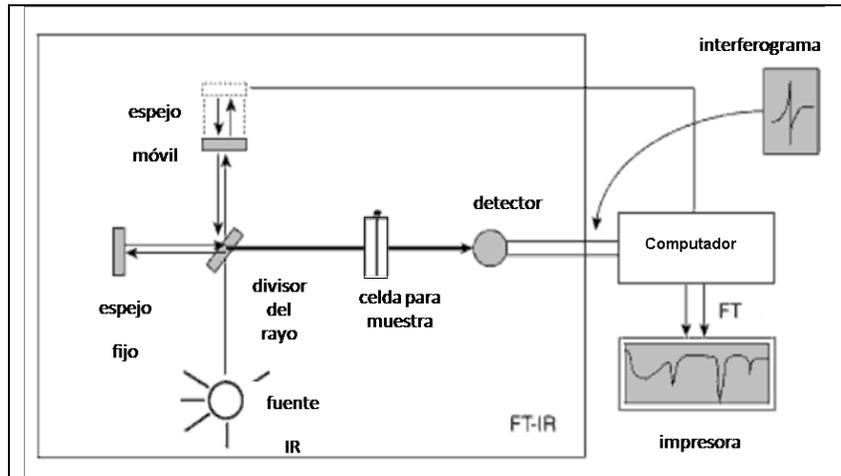


Figura 11. Diagrama esquemático de un espectrómetro de FTIR. Tomado de Pavia *et al.* (2009).

El patrón de interferencia de haz infrarrojo es orientado hacia la muestra y al pasar a través de ella la misma absorbe radiación. El interferograma que llega al detector contiene la información de la cantidad de energía absorbida a las distintas longitudes de onda, esta señal es comparada con un haz de referencia (generalmente un rayo láser) (Pavia *et al.*, 2009).

3.6.1 Reflectancia difusa

Existen dos tipos de luz reflejada, la luz que vuelve de una superficie lisa se conoce como reflexión especular, pero cuando la luz se dispersa en todas las direcciones debido a interfases rugosas se conoce como reflexión difusa. La cantidad de luz reflejada se mide como reflectancia, siendo ésta la relación de flujo de luz total reflejada entre el flujo total incidente. Las medidas de reflectancia difusa más precisas se obtienen a través de una esfera integrada (figura 12), este dispositivo recoge toda la luz que vuelve hacia la superficie (cuya dirección de propagación es el hemisferio superior) y de esta luz recogida una fracción constante llega al detector (Rubinson y Rubinson, 2001).

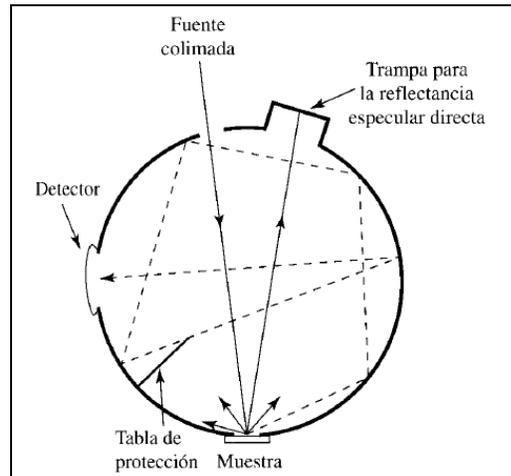


Figura 12. Ejemplo de una esfera integrada. La superficie interior contiene un material altamente reflectante en la región de longitud de onda de interés. Tomado de Rubinson y Rubinson (2001).

Experimentalmente, la relación de reflectancia se obtiene a partir de la comparación del espectro de la luz reflejada por la muestra con el correspondiente a la luz reflejada por el estándar (material de alta reflectividad en un amplio intervalo de longitud de onda). El instrumento mide el espectro de la muestra, corrige la señal de fondo y envía el resultado al dispositivo de graficación donde se dibuja el espectro final convertido en un espectro equivalente a una medición de absorbancia o transmitancia (figura 13) (Raymond y Corkill, 1994).

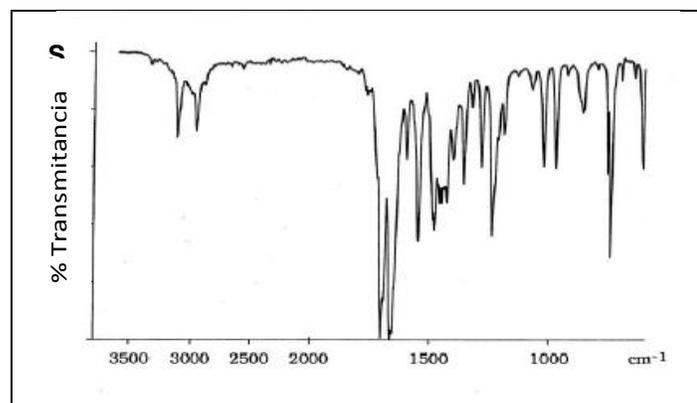


Figura 13. Espectro infrarrojo por reflectancia difusa de la cafeína hidratada (expresado como % de transmitancia). Tomado de Raymond y Corkill (1994).

El espectro obtenido por la técnica de reflectancia difusa (figura 14) difiere un poco del espectro estándar de transmitancia. Las intensidades a altas frecuencias se debilitan y

las bandas se redondean. La transformación del espectro a unidades de Kubelka-Munk compensa dichas diferencias (Pike Technologies Inc., 2004). Finalmente la relación entre la reflectancia de una muestra y su concentración queda expresada en la ecuación de Kubelka-Munk como:

$$[(1-R)^2/2R] = 2,3 ac/s \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde “R” es reflectancia, “s” es el coeficiente de dispersión, “c” es concentración y “a” es la absorptividad de la muestra.

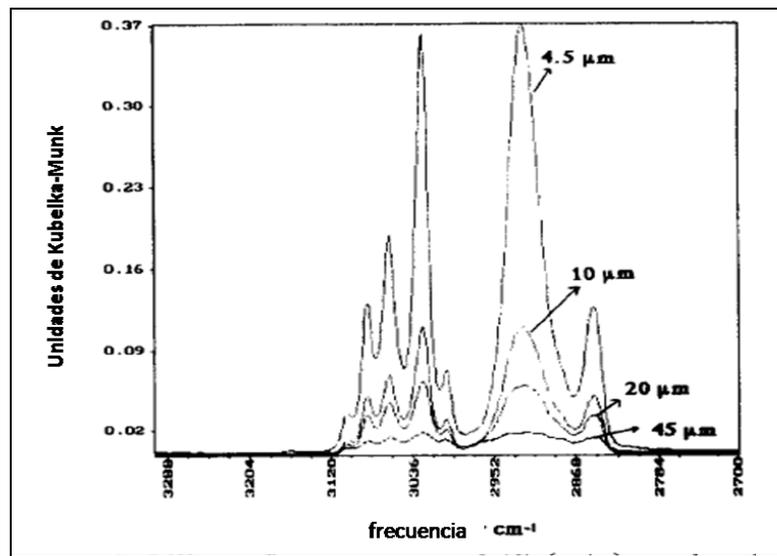


Figura 14. Ejemplo de espectro IR por reflectancia difusa para poliestireno. Tomado de Christy *et al.* (1995).

La espectroscopía de reflectancia difusa es efectiva para el análisis cualitativo y semicuantitativo. Sin embargo el análisis cuantitativo resulta un poco complejo, hay que cuidar de varios factores como por ejemplo el tamaño de la partícula (Christy *et al.*, 1995).

Christy *et al.* (1995) también hacen referencia al modelo que explica el fenómeno y es ampliamente utilizado y aceptado para el análisis cuantitativo en espectroscopía infrarroja por reflexión difusa (modelo de Kubelka y Munk), el cual se basa en un modelo continuo, donde las propiedades de reflectancia son descritas por ecuaciones

diferenciales para capas infinitesimalmente pequeñas. En la figura 15, “I” y “J” representan la radiación con flujo hacia abajo y hacia arriba respectivamente; “I” pasa a través de una capa de espesor “dx”, disminuye por los procesos de absorción y dispersión y aumenta por el proceso de dispersión de “J” (Chirsty *et al.*, 1995). Así la ecuación diferencial queda:

$$dI/dx = -(k' + s)I + sJ \quad (\text{Ecuación 3})$$

y

$$dJ/dx = (k + s)J - sI; \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde “k” es un coeficiente de absorción y “s” es el coeficiente de dispersión.

En otras palabras la reflectancia de una muestra tiene un comportamiento análogo a la transmitancia en la ley de Beer-Lambert y es definida por la relación (radiación saliente)/(radiación entrante) (Chirsty *et al.*, 1995).

$$R(x) = J(x)/I(x) \quad (\text{Ecuación 5})$$

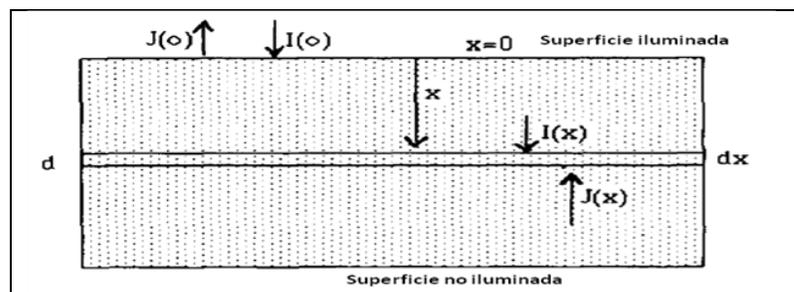


Figura 15. Modelo para el análisis de Kubelka-Munk. Tomado de Chirsty *et al.* (1995).

3.7 ANTECEDENTES

Continúa ahora una reseña de los aportes previamente documentados en esta área de investigación, enfocados en trabajos relacionados con la espectroscopía infrarroja aplicada a materia orgánica, querógeno y con la zona en estudio considerada en esta investigación.

Rouxhet *et al.* (1980) caracterizaron querógenos y estudiaron su evolución a través de espectroscopía infrarroja dispersiva. Lograron identificar diferentes tipos de querógeno y en distintas etapas de madurez, apoyados también en la composición elemental de los mismos. Utilizaron una concentración de 1% de querógeno en la matriz de bromuro de potasio (KBr). Las interpretaciones se basaron en los coeficientes de absorción de los distintos grupos funcionales como medida de la intensidad de sus bandas. La figura 16 esquematiza mediante un ejemplo la forma de separar las áreas correspondientes a las bandas asignadas para los distintos tipos de enlace identificados.

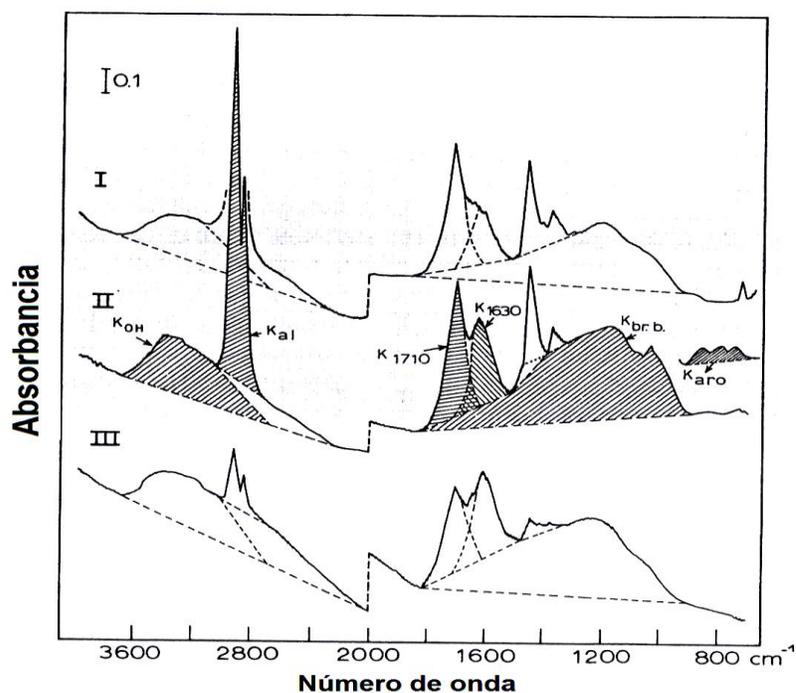


Figura 16. Espectro de querógenos tipo I, II y III. Proceso de separación de las bandas. Tomado de Durand (1980).

Christy *et al.* (1995) desarrollaron un análisis cuantitativo por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia difusa, con énfasis en la utilidad de la ecuación de Kubelka-Munk frente a la diversidad del tamaño de partícula de la muestra (esta ecuación supone partículas infinitesimalmente pequeñas). Este grupo de investigadores comprobó que muestras de concentración constante donde el tamaño y distribución de partícula varían, dan espectros de reflectancia difusa diferentes dentro del formato de Kubelka-Munk, específicamente encontraron que la función de Kubelka-Munk guarda una relación inversa con el tamaño de la partícula. Esto nos hace recalcar lo importante de la preparación de la muestra para esta investigación, con atención al tamaño y homogeneización de la misma.

Chen *et al.* (1998) utilizaron parámetros de FTIR obtenidos para querógenos con la finalidad de determinar facies orgánicas. En este caso se empleó una relación de 150:1 de KBr – querógeno (según el protocolo del Ministerio de Industria Petrolera de la República Popular de China), en muestras provenientes de cuencas del Triásico, Jurásico y Cretácico en el noroeste de China. En esta investigación se crearon índices para determinación de facies orgánicas (tabla 2), estos índices se basan en relaciones de área entre las bandas correspondientes a enlaces dentro de estructuras alifáticas, de manera que consideran el contenido alifático de la materia orgánica como el más representativo al evaluar condiciones de sedimentación.

Tabla 2. Índices para determinación de facies orgánicas propuestos por Chen *et al.* (1998)

| Índice | Significado |
|--|---|
| $ACSI_1 = 2920 \text{ cm}^{-1}/1460 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 6) | ACSI representa el contenido de hidrocarburos alifáticos. |
| $ACSI_2 = 2860 \text{ cm}^{-1}/1380 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 7) | |
| $ACSI_3 = 2920 \text{ cm}^{-1}/1380 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 8) | |
| $ACSI_4 = 1460 \text{ cm}^{-1}/1380 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 9) | |
| $ACSI_5 = 2920 \text{ cm}^{-1}/2860 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 10) | |
| $ASI = 810 \text{ cm}^{-1}/750 \text{ cm}^{-1}$ (Ecuación 11) | ASI representa anillos aromáticos sustituidos por grupos funcionales. |

Los índices definen tres facies:

- Facies lacustrina : $ACSI_1 > 4$ y $ACSI_2 > 10$. $ASI = 0,06ACSI_3$.
- Facies de marisma: $ACSI_1 < 2$ y $ACSI_2 < 6$. $ASI = 0,16ACSI_3$.
- Facies marisma-lacustrina: $ACSI_1$ y $ACSI_2$ entre los intervalos definidos por la otras dos facies. $ASI = 0,06ACSI_3$.
- La relación $ACSI_4 = 0,60ACSI_3$ diferencia la facies de marisma de la marisma-lacustrina mientras que la relación $ACSI_4 = 0,30ACSI_3$ diferencia la facies lacustrina de la marisma-lacustrina.

Lamontagne *et al.* (2001) abordaron el análisis de asfalto para evaluar los cambios químicos en función del tiempo prolongado de exposición a las condiciones externas (ambiente óxico), a través de IRFT. Generaron espectros de absorbancia para distintas muestras y determinaron índices a partir del cálculo de áreas bajo la curva (medidas de valle a valle) en diferentes bandas; al igual que los planteados por Chen *et al.* (1998), consisten en relaciones de área, esta vez con la finalidad de adquirir información sobre el porcentaje de alifaticidad, aromaticidad y oxigenación. Estos índices son mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Índices utilizados por Lamontagne *et al.* (2001).

| Índice | Relación planteada |
|--|--|
| índice de aromaticidad | $\frac{A_{1600}}{\sum A}$ (Ecuación 12) |
| índice de alifaticidad | $\frac{A_{1460} + A_{1375}}{\sum A}$ (Ecuación 13) |
| índice de ramificación | $\frac{A_{1376}}{(A_{1460} + A_{1375})}$ (Ecuación 14) |
| índice decadenas largas | $\frac{A_{724}}{(A_{1460} + A_{1375})}$ (Ecuación 15) |
| índice de carbonilo | $\frac{A_{1700}}{\sum A}$ (Ecuación 16) |
| índice de sulfóxido | $\frac{A_{1030}}{\sum A}$ (Ecuación 17) |
| $\sum A = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1375} + A_{1030} + A_{870} + A_{812} + A_{743} + A_{724} + A_{(2953,2923,2862)}$ (Ecuación 18) | |

Con estos índices concluyeron que los diferentes tipos de asfalto analizados son más reactivos frente a las condiciones de exposición al ambiente óxido durante los primeros dos años. Visualizaron un incremento en el contenido de grupos oxigenados como carbonilos y sulfóxidos así como también de estructuras aromáticas, mientras que los componentes alifáticos no mostraron una evolución con tendencia uniforme.

Permanyer *et al.* (2004) llevaron a cabo un análisis sobre crudos a través de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopía ultravioleta sincrónica, con la finalidad de interpretar madurez térmica y compartimentalización en los yacimientos. Los autores utilizaron los índices de Guiliano *et al.* (1985 y 1988), determinando las áreas de las bandas de valle a valle como se muestra en la figura 17. Demostraron que estos índices son buenos indicadores de madurez ya que pueden

correlacionarse con la gravedad API y las relaciones de isomerización de esteranos (figura 18). Específicamente se observa que con el avance de la madurez la relación aromaticidad/alifaticidad disminuye proporcionalmente al aumento de la gravedad API y de la relación de isómeros de esteranos.

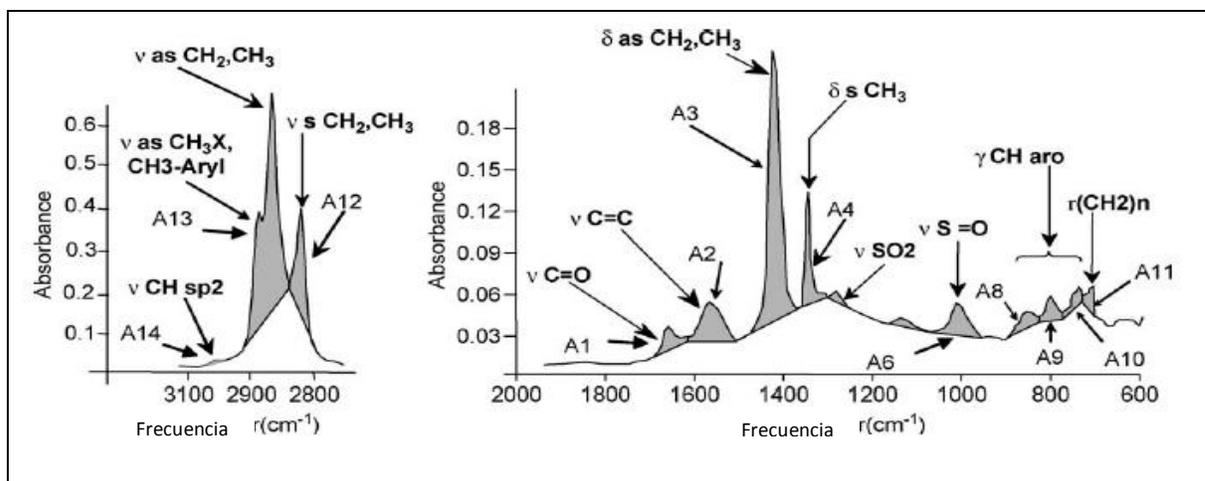


Figura 17. Espectro de IRTF para una muestra de crudo. Determinación de las áreas de las bandas de valle a valle. Tomado de Permanyer *et al.* (2004).

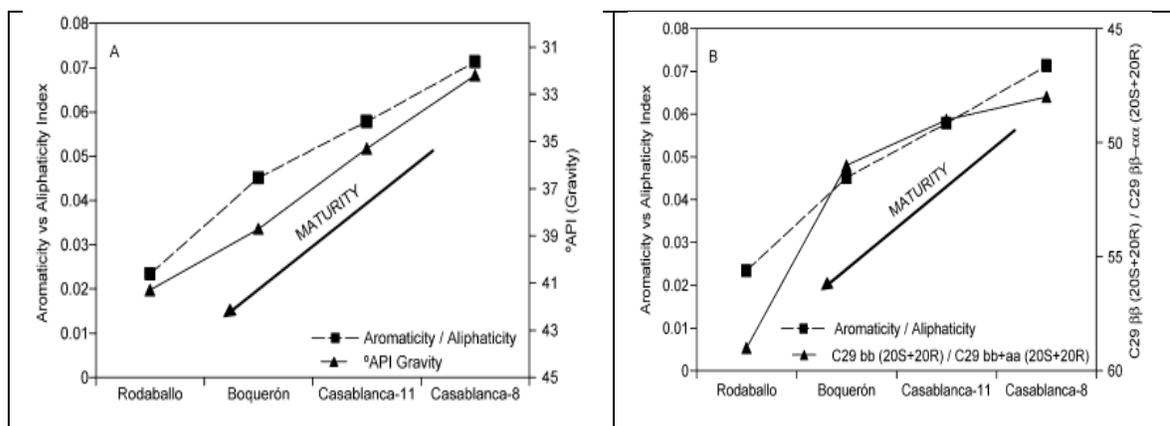


Figura 18. Relación entre el índice de aromaticidad y alifaticidad con a) gravedad API y b) isomerización de esteranos. Tomado de Permanyer *et al.* (2004).

Lis *et al.* (2005) determinaron índices de madurez térmica utilizando FTIR (absorbancia) en querógenos tipo II (en proceso de madurez natural y otros madurados artificialmente por hidropirólisis), midiendo el área bajo la curva de las distintas bandas asignadas, compararon estos índices con los valores de reflectancia de vitrinita respectivos. Las

muestras de querógeno se aislaron utilizando una mezcla HF-BF₃ (Robl y Davis, 1993 en Lis *et al.*, 2005) mientras que la asignación de bandas la realizaron a partir de espectros publicados anteriormente. Consideraron la siguiente correspondencia, tres bandas aromáticas AR (cm⁻¹): 3000-3100(1), 1600(2), 700-900(3) y tres bandas alifáticas AL (cm⁻¹): 2800-3000(1), 1450(2), 1370(3). Establecieron índices de aromaticidad relacionando cada región de aromáticos con las tres regiones de alifáticos respectivamente (índices AR).

Lis *et al.* (2005) también consideran que este análisis resulta muy útil si no se cuenta con valores de reflectancia de vitrinita. Notó que con el incremento de la madurez, aumentan las estructuras aromáticas y disminuyen las alifáticas, se pierden grupos funcionales de oxígeno, disminuye la relación CH₂/CH₃ y además, que el proceso de maduración artificial difiere del natural en etapas de madurez avanzada, el análisis por FTIR depende de todos los macerales presentes en el querógeno mientras que el de reflectancia de vitrinita depende sólo del maceral vitrinita. Finalmente, Lis *et al.* (2005) consideran que la técnica puede ser útil para evaluar: madurez, tipo de querógeno y potencial de generación crudo/gas.

Por otra parte, recomiendan que se continúen realizando estudios en esta área para explorar completamente la utilidad y limitaciones de estos parámetros como índices de madurez.

Los siguientes antecedentes no están referidos a la técnica de espectroscopía infrarroja pero representan la base en cuanto a la caracterización geoquímica de la zona en estudio considerada para esta investigación.

Itriago (1999) realizó el estudio geoquímico de los metales traza asociados a las rocas y al bitumen de la Formación La Luna, sección Quebrada Maraca, en un total de 16 muestras. En esta sección encontró:

- La relación V/Ni (vanadio/níquel) aumenta levemente hacia la base de la secuencia, con un valor >5 indica incremento de condiciones reductoras de sedimentación de tope a base de la sección.
- La relación $V/(V+Ni) \sim 0,8$ indica condiciones sulfato-reductoras en el ambiente de sedimentación.
- La relación V/Cr (vanadio/cromo) >2 indica también condiciones anóxicas en el ambiente de sedimentación.

García (2003) realizó un estudio del proceso de madurez de rocas fuente sobre 154 muestras de afloramiento de la sección Quebrada Maraca correspondiente a la Formación La Luna, en base a propiedades fisicoquímicas de asfaltenos. En esta sección encontró:

- Querógenos tipo I, II y III.
- La roca en esta sección es madura, específicamente se encuentra en madurez temprana según T_{max} (pirolisis Rock-eval) alrededor de los $442\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Quero (2006) analizó la materia orgánica contenida en muestras de roca de las secciones de las quebradas Chiriri y la Molina y de la carretera Capacho-San Antonio estado Táchira, de la Formación La Luna (3, 9 y 1 muestras respectivamente), en cuanto a tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez, mediante análisis de biomarcadores, encontró:

- Materia orgánica mixta con predominancia de materia orgánica marina sobre la terrestre (considerando sólo la interpretación de la distribución de alcanos).
- Condiciones subóxico-disóxicas del ambiente de sedimentación (según relaciones pristano/fitano), apoyándose también en la baja concentración de azufre.

- Madurez avanzada, es decir, roca sobremadura, de acuerdo a las distribuciones de marcadores aromáticos, relaciones de isoprenoides, índice preferencial de carbono y reflectancia de vitrinita.

3.8 ZONA EN ESTUDIO

La cuenca de Maracaibo (Cretácico-Pleistoceno) del occidente de Venezuela (figura 19) cubre aproximadamente 50.000km², al norte está limitada por la falla de Oca, al noreste por una línea imaginaria en dirección norte-noroeste que marca el espesor máximo de los sedimentos deltaicos del Eoceno, al sur y sureste por los Andes Venezolanos, al suroeste por el Macizo de Santander y al oeste y noroeste por la Sierra de Perijá (Talukdar *et al.*, 1986).

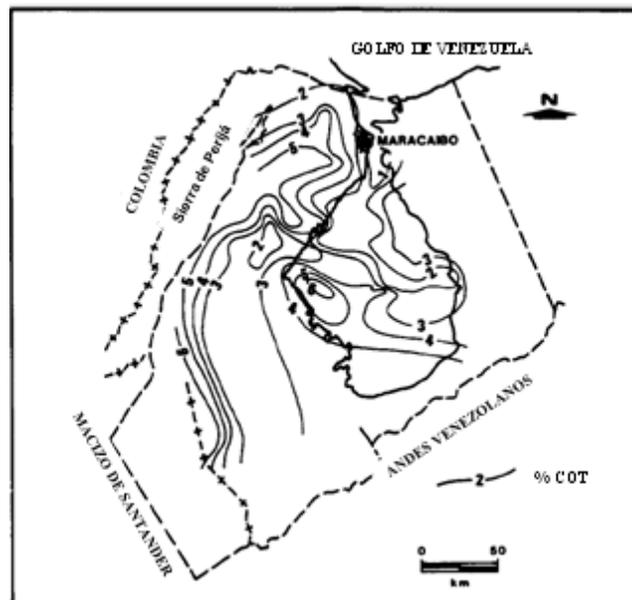


Figura 19. Cuenca de Maracaibo. Distribución de %COT. Tomado de Lo Mónaco *et al.* (2002).

Las rocas fuente corresponden a las formaciones La Luna, Capacho y Apón, siendo La Luna la principal roca fuente de la cuenca. Basado en la concentración y tipo de materia orgánica y su madurez, la Formación La Luna es considerada como una de las rocas fuentes más importantes a nivel mundial, con una concentración de carbono orgánico total COT de 5,56% (figura 19), un índice de hidrógeno de 700mg HC/g COT y con un

40% de convertibilidad de COT en hidrocarburos al completarse la madurez. El querógeno es principalmente de tipo II con predominio de materia orgánica marina amorfa y algal con escasas partículas de vitrinita (Talukdar *et al.*, 1986).

La Formación La Luna (Cretácico, Cenomaniense-Campaniense) consiste de calizas y lutitas calcáreas con abundante materia orgánica. Las calizas varían en espesor de 1 a 2 cm hasta 50 cm, estratificadas uniformemente, por su parte las lutitas se encuentran delgadamente estratificadas y laminadas, son de color gris oscuro a negro y densas. Una característica distintiva de la formación es la presencia de vetas, nódulos y concreciones de ftanita negra (Scherer, 1997).

Las secciones de la Formación La Luna bajo estudio en esta investigación corresponden a:

- Sección Quebrada Maraca: localizada en la Quebrada Maraca, Río Negro, Distrito Perijá, estado Zulia (figura 20) (Lo Mónaco *et al.*, 2002). Corresponde al Miembro Tres Esquinas, la litología consiste en una alternancia de calizas masivas a finamente laminadas, grises oscuras a negras, con lutitas calcáreas finamente laminadas, presenta además algunas intercalaciones de delgadas capas de chert o ftanita y reconocible olor a hidrocarburos (Cabrera, 1985).
- Sección Quebrada La Molina (figura 20): en ella afloran 74,70 m de la Formación La Luna, 40,65 m del Miembro Ftanita de Táchira y 16,30 m del Miembro Tres Esquinas. La sección se caracteriza por la intercalación de calizas masivas y lutitas, observándose concreciones elipsoidales y discoidales de tamaño variable. (Quero, 2006).
- Carretera Capacho-San Antonio, estado Táchira (figura 20): aproximadamente a 300 m del paso andino; esta sección consta de 70 m de

espesor del Miembro Ftanitas de Táchira y 1m de la Formación La Luna, la litología consiste en calizas masivas muy poco meteorizadas (Quero, 2006).

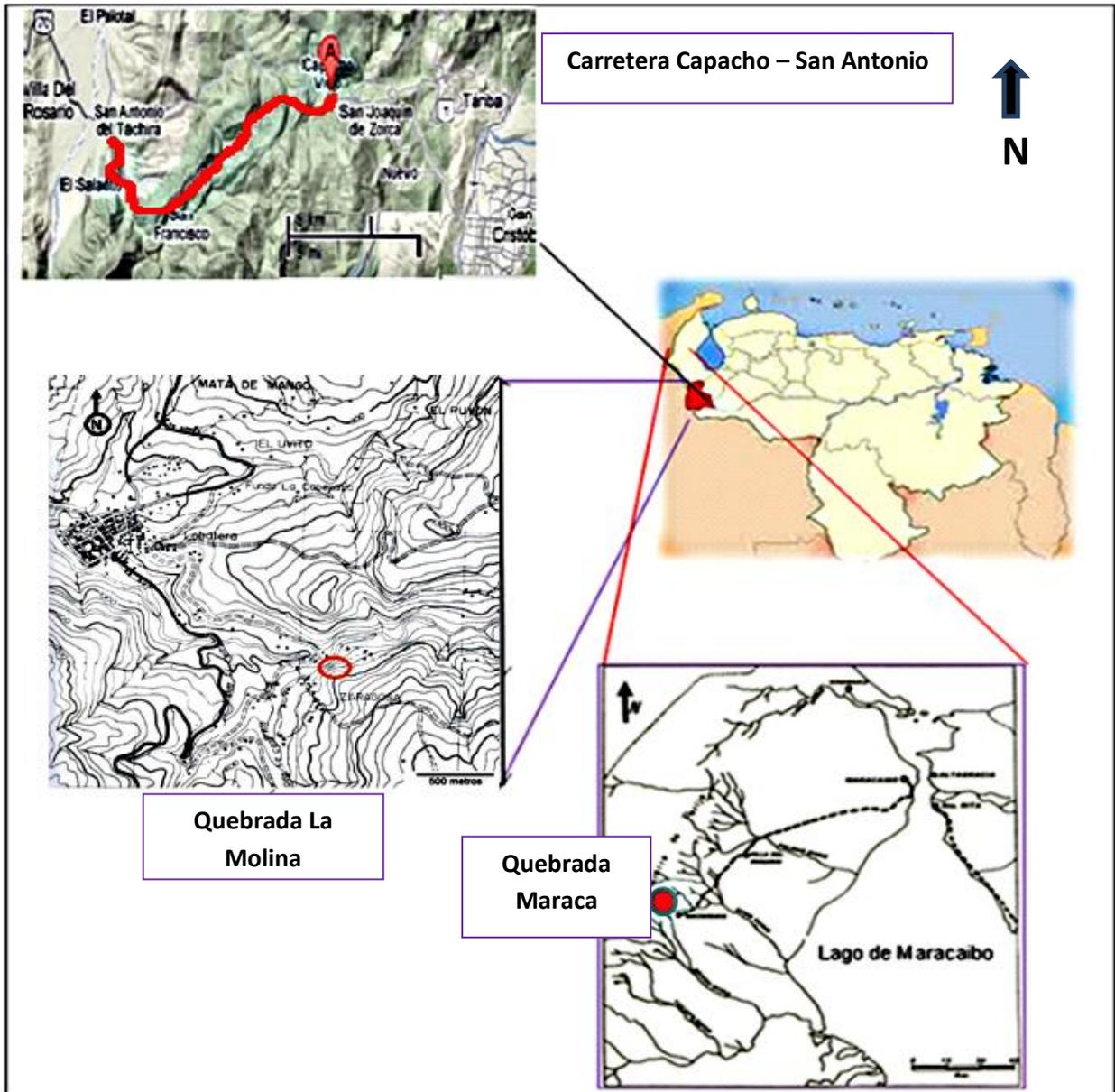


Figura 20. Ubicación Quebrada Maraca en la Cuenca de Maracaibo. Tomado de Lo Mónaco *et al.* (2002). La Quebrada La Molina. Tomado de Quero (2007). Y carretera Capacho - San Antonio. Tomado de Google maps (2011).

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 EI MUESTREO

4.1.1 Muestreo de roca

Con el objetivo de relacionar los resultados obtenidos por IRTF con variables del ambiente geoquímico como tipo de materia orgánica, su madurez y cambios de facies dentro del ambiente de sedimentación, fueron analizadas 12 muestras, divididas en 6 del área de Quebrada Maraca, 5 del área de Quebrada La Molina y 1 muestra del afloramiento en la carretera Capacho-San Antonio (tabla 4).

Las muestras seleccionadas pertenecen a rocas frescas de la Formación La Luna, tomadas en campo con la indumentaria adecuada; y almacenadas en bolsas de plástico limpias y secas.

Fueron colectados aproximadamente 20 kg de cada muestra. Las muestras en Quebrada Maraca y Quebrada La Molina se localizaron a través de poligonales levantadas con brújula y paso, distribuidas en más de 300 m y 132 m de espesor de litología respectivamente. Por su parte, la muestra TSA-01 fue tomada de un afloramiento (ubicado con *GPS*) en la carretera Capacho – San Antonio.

4.1.2 Submuestreo de querógeno

Una vez extraído el querógeno, por cada muestra se prepararon 3 réplicas en el laboratorio de geoquímica orgánica II para un total de 36 análisis. Como se conoce información geoquímica de estas muestras, obtenida por otras técnicas rutinarias de análisis, han sido escogidas en función de variar el nivel de madurez y características de las facies orgánicas (tabla 4) con el objetivo de correlacionar la información geoquímica previa con los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja.

Tabla 4. Muestras a analizar. Tomado de Cabrera(1985), García (2003) y Quero(2006). (I): inmadura, (M): madura, (SM): sobremadura.

| Muestra | Mineralogía | Tmax (°C) | Litología (Formación La Luna) |
|----------------|------------------------------------|------------------|--|
| QM-1 | Calcita, Cuarzo, Ilita, Pirita | 442 (M) | Miembro Tres Esquinas |
| QM-2 | Caliza lutítica | 440 (I) | Miembro Tres Esquinas |
| QM-4 | Calcita, Cuarzo, Pirita, Muscovita | 442 (M) | Miembro Tres Esquinas |
| QM-5 | Calcita, Cuarzo, Pirita, Muscovita | 442 (M) | Miembro Tres Esquinas |
| QM-6 | Calcita, Cuarzo, Pirita, Muscovita | 438 (I) | Miembro Tres Esquinas |
| QM-7 | Cuarzo, Calcita, Pirita | 440 (I) | Miembro Tres Esquinas |
| TSA-01 | Calcita, cuarzo | 451 (M) | Miembro Ftanita de Táchira y Formación La Luna* |
| TLM-06 | Calcita | 488 (SM) | Miembro Ftanita de Táchira, Miembro Tres esquinas y Formación La Luna* |
| TLM-03 | Calcita | 491 (SM) | Miembro Ftanita de Táchira, Miembro Tres esquinas y Formación La Luna* |
| TLM-07 | Calcita, cuarzo | 507 (SM) | Miembro Ftanita de Táchira, Miembro Tres esquinas y Formación La Luna* |
| TLM-04 | Calcita | 508 (SM) | Miembro Ftanita de Táchira, Miembro Tres esquinas y Formación La Luna* |
| TLM-09 | Calcita | 541 (SM) | Miembro Ftanita de Táchira, Miembro Tres esquinas y Formación La Luna* |

*: Dentro de la Formación La Luna, el intervalo con litología típica de dicha formación y que no ha sido denotado con otro nombre estratigráfico, se identifica como Formación La Luna (Gonzalez *et al.*, 1980).

En las siguientes secciones se muestran a manera de esquema, todos los procedimientos empleados a nivel de laboratorio y oficina para llevar a cabo la preparación de las muestras, toma y procesamiento de espectros, así como el tratamiento de los datos.

4.2 SEPARACIÓN DE QUERÓGENO

El procedimiento para aislar el querógeno de la matriz inorgánica que acompaña a las muestras de roca fue llevado a cabo con anterioridad (agosto de 2010) por el grupo de geoquímica orgánica del petróleo del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela. Para ello se pesaron aproximadamente 60 g de la roca libre de bitumen en un beaker y posteriormente se le añadió lentamente y con agitación ácido clorhídrico concentrado (densidad 1,19 g/mL y 37% m/m) manteniéndose por 12 horas a temperatura ambiente. Luego la fracción insoluble fue filtrada y lavada con agua destilada hasta obtener un pH neutro y prueba negativa de iones cloruro. El residuo obtenido, denominado fracción libre de carbonato (FLC) fue secado y pesado para efectos de cuantificación. Posteriormente este residuo de FLC fue pesado en un beaker de teflón y se añadió ácido fluorhídrico concentrado (densidad 1,14 g/mL y 40% m/m) en una relación de 10 mL por gramo de muestra, manteniéndose bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego se filtró el residuo, correspondiente al “querógeno impuro” (impurezas de pirita), en material de nalgono y fue lavado hasta alcanzar un pH neutro. La figura 21 muestra el esquema de separación del querógeno (Lugo, 2008).

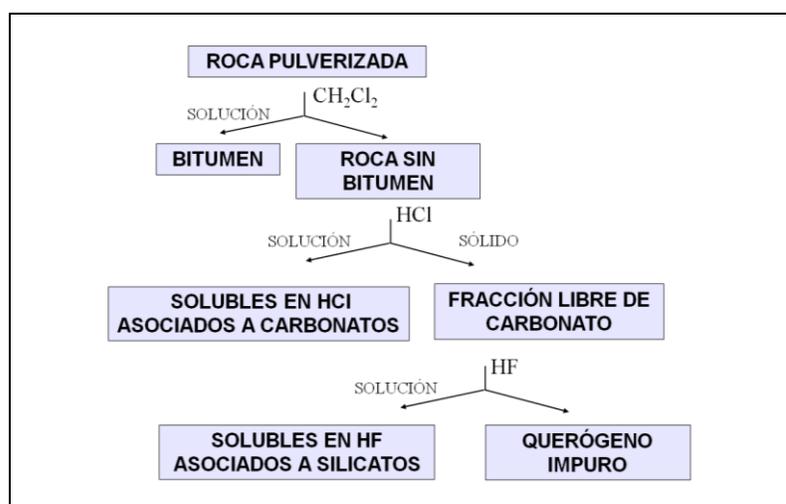


Figura 21. Esquema de separación del querógeno. Tomado de Lugo (2008).

4.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA SU ANÁLISIS POR IRTF

La figura 22 esquematiza la metodología empleada para la preparación de las muestras, que inició con la pulverización y homogeneización del querógeno, por porciones en un mortero de ágata. Posteriormente el querógeno fue separado en dos fracciones con la ayuda de un tamíz de 325 mallas ($> 0,045$ mm y $< 0,045$ mm), la fracción mayor a 0,045 mm fue almacenada como testigo, mientras que la fracción menor a 0,045 mm fue utilizada para los análisis de IRTF-RD, de esta manera se garantiza un tamaño de grano pequeño y homogéneo como es recomendado por Christy *et al.* (1995). Paralelamente, el KBr también fue pulverizado por porciones en un mortero de ágata (hasta conseguir un polvo similar al talco) y antes de preparar las mezclas fue secado en la estufa durante 30 minutos a 110 °C.

Para preparar las mezclas, en primer lugar se pesaron en una balanza analítica las proporciones de querógeno y de KBr, adecuadas para obtener 1 g de cada mezcla, siendo estas de 1, 3, 5, 10 y 20% de querógeno en matriz de KBr. Finalmente estas porciones fueron mezcladas respectivamente y almacenadas en recipientes de vidrio ambar.

En todo momento los reactivos y mezclas se mantuvieron dentro de un desecador mientras no se requiriera el uso de su contenido.

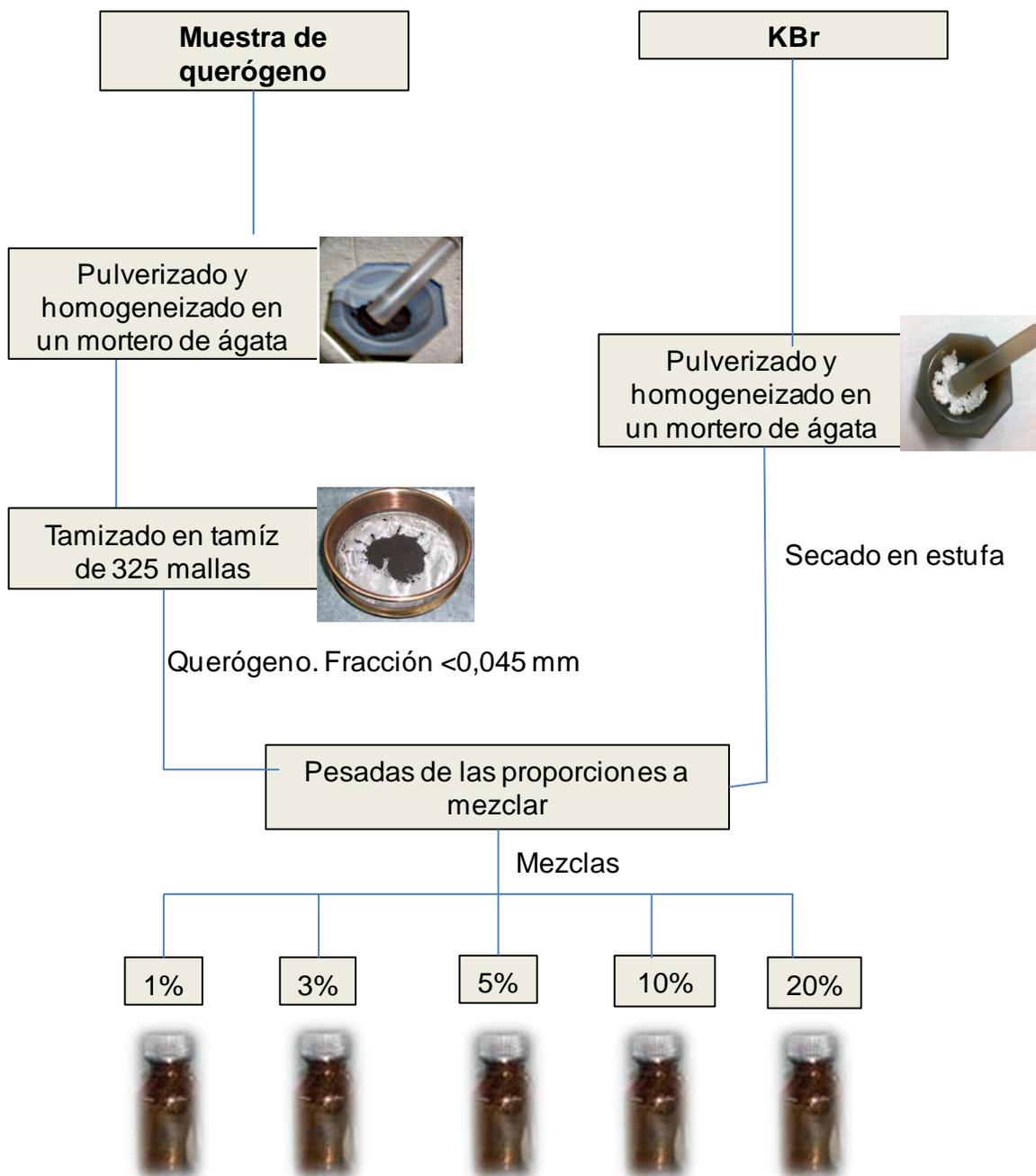


Figura 22. Esquema para la preparación de las mezclas querógeno-KBr

Para la optimización del método de análisis se utilizó la muestra de querógeno QM-1, atendiendo a las variables de abundancia de la muestra y madurez térmica ($T_{\text{máx}} =$

442 °C). La madurez fue tomada en cuenta porque no es recomendable optimizar con una muestra sobremadura o una inmadura, para explicarlo se analizará como ejemplo la región de 3000-2800 cm^{-1} (estiramiento de CH_2 y CH_3):

Si se adecúa el método para obtener óptima definición de bandas en esta región en muestras sobremaduras, hay que tomar en cuenta la pérdida de intensidad en las señales con el aumento de la madurez (Rouxhet *et al.*, 1980), porque posteriormente puede ser contraproducente para el análisis de muestras inmaduras donde estas mismas señales presentarían saturación.

En el caso contrario, si se optimiza para una muestra inmadura, donde las señales son generalmente más intensas (Rouxhet *et al.*, 1980), la consideración de una proporción de querógeno-KBr óptima no sería aplicable para el análisis de una muestra sobremadura, en cuyo caso dicha proporción podría no ser suficiente para que se perciban señales en esta región del espectro.

Por lo tanto, siendo QM-1 madura, se eliminan los efectos debido a predominancia o ausencia de ciertas señales en muestras sobremaduras o inmaduras. De esta manera la optimización resultante es aplicable para muestra con diferentes niveles de madurez. Además era suficientemente abundante para el desarrollo de todos los análisis.

Para definir las proporciones de querógeno-KBr utilizadas en las mezclas, se consideró lo propuesto por los autores Rouxhet *et al.* (1980) (relación 1:100), Chen *et al.* (1998) (relación 1:150) y Pike Technologies Inc. (2004) (relación 1:100 a 5:100), preparando finalmente mezclas de 1, 3, y 5%, así como nuevas proporciones de prueba de 10 y 20%.

Analizadas las mezclas, se calificó a la de 5% como proporción óptima (ver discusión). Por ello, para la preparación de las 11 muestras restantes se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito en la figura 22 pero esta vez todas las mezclas contenían 5% de querógeno.

4.4 EJECUCIÓN DE LA MEDIDA Y CORRECCIONES

Para la obtención de los espectros por IRTF se utilizó un espectrómetro *Varian 640-IR* (figura 23a) acoplado con el accesorio utilizado para reflectancia difusa *EasiDiff*(figura 23b). El equipo se programó para realizar 40 barridos en el intervalo de frecuencia 400-4000 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} . La muestra fue colocada en el portamuestra del accesorio(figura 23c). Para la generación de los espectros, en primer lugar se obtuvo la señal de fondo con el espejo del accesorio (figura 23d).

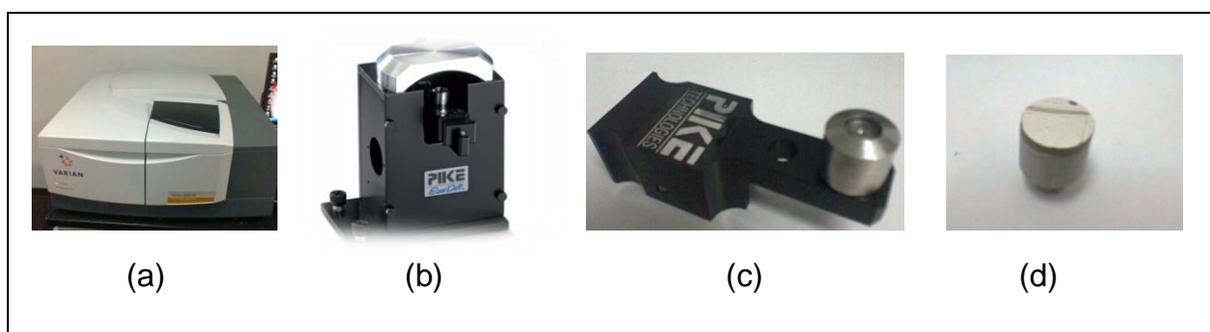


Figura 23. Instrumental para la toma de espectros. a) Equipo *Varian 640-IR*. b) Accesorio *EasiDiff*. c) Mezcla colocada en el portamuestra del accesorio. d) Espejo de referencia.

Posterior a la obtención de los espectros de las mezclas problema (en unidades de absorbancia), la información fue almacenada mediante la aplicación *Varian Resolution Pro 5.1.0.822*.

Durante al análisis, la humedad fue controlada a menos del 60% para garantizar un ambiente seco y se trabajó a temperatura ambiente. Asimismo, antes de tomar los espectros, las mezclas fueron colocadas en la estufa a 110 °C durante 24 horas para disminuir el contenido de agua por humedad.

La figura 24 esquematiza la metodología llevada a cabo en esta sección.

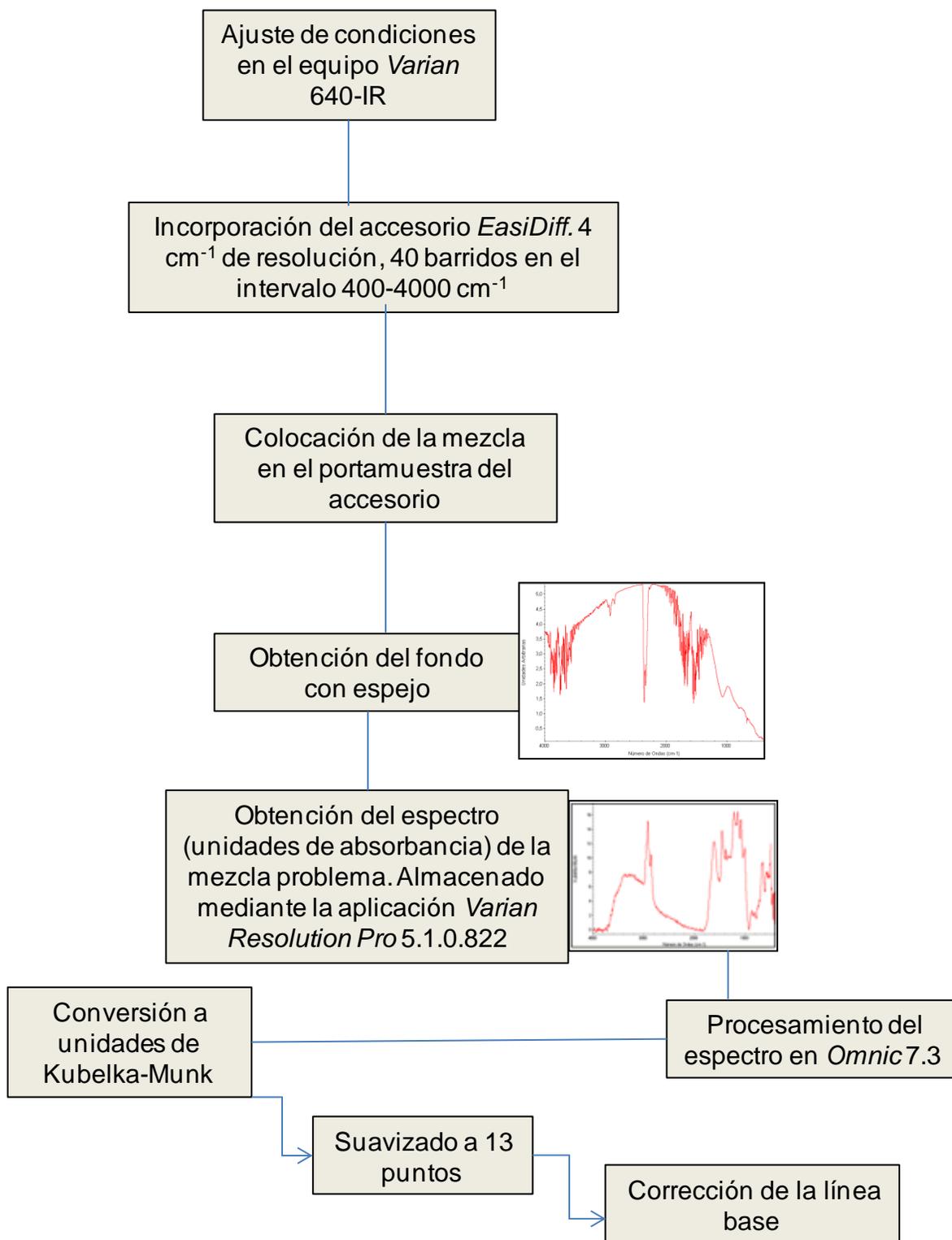


Figura 24. Esquema para la obtención y procesamiento de los espectros de infrarrojo.

Sobre la técnica de IRTF por transmisión

Como aporte adicional se generaron los espectros de absorbancia para las mezclas QM-2, TLM-04 y TSA-01 (seleccionadas por diferencias de madurez térmica para cubrir mayor intervalo de comparaciones con los espectros obtenidos por reflectancia difusa, tabla 4). Las mezclas de 5% querógeno-KBr ya preparadas fueron diluidas con KBr para mejorar la intensidad de las señales, hasta obtener una tonalidad como la que se muestra en la figura 25a, y se prepararon pastillas en una prensa manual a 68,94 MPa de presión (figura 25b), dejando comprimir por 5 minutos cada muestra. La obtención de los espectros se llevó a cabo como lo describe en la figura 24, sólo que no hubo conversión a unidades Kubelka-Munk por no tratarse de la técnica de reflectancia difusa.

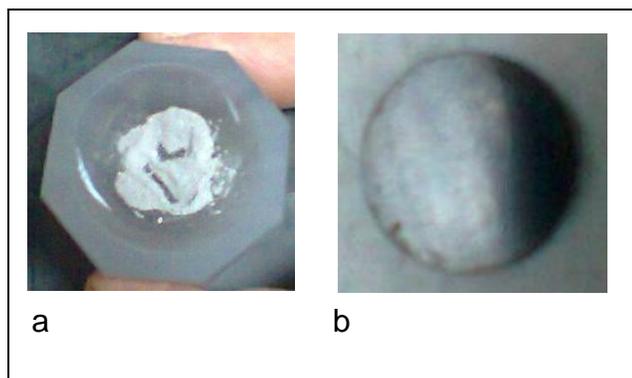


Figura 25. a) Mezcla querógeno-KBr diluida. b) pastilla de la muestra.

4.4.1 Procesamiento de los espectros

Todo el procesamiento de los espectros se llevó a cabo en la aplicación *Omnice7.3*. En primer lugar se realizó la transformación de la intensidad en absorbancia de las señales a unidades de Kubelka-Munk. Para esta conversión, *Thermo Electron Corporation* (2001) contempla los siguientes fundamentos:

Las unidades Kubelka-Munk se asemejan a las unidades de absorbancia. Sin embargo, esta escala se desarrolló para ofrecer una relación lineal con respecto a la

concentración cuando se utiliza la técnica de reflectancia difusa, asimismo se elimina el efecto causado por la reflexión especular, mejorando la precisión del análisis. El valor Kubelka-Munk a una frecuencia determinada se define mediante la ecuación 2.

Luego de la conversión de unidades, se realizó el suavizado de las líneas espectrales. En la figura 26 se muestra el producto del suavizado, este proceso mejora las señales disminuídas por el ruido (*Thermo Electron Corporation, 2001*). Para esta corrección se empleó un polinomio de 4to grado y 13 puntos de suavizado, siguiendo criterios establecidos por Quintero (2011).

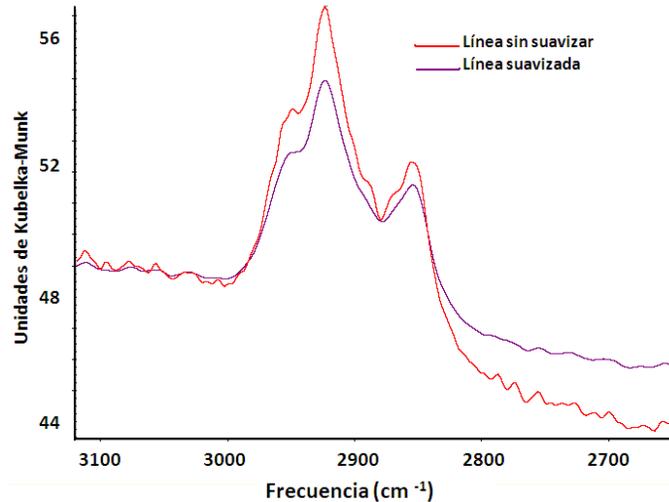


Figura 26. Suavizado de las líneas espectrales.

La tercera propiedad corregida fue la línea base (figura 27), para ello se realizó una corrección manual trazándose dos líneas en los intervalos de frecuencia $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ (línea color azul) y $1800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (línea color rojo), esta metodología fue constante e incluyó sólo tres puntos de corrección.

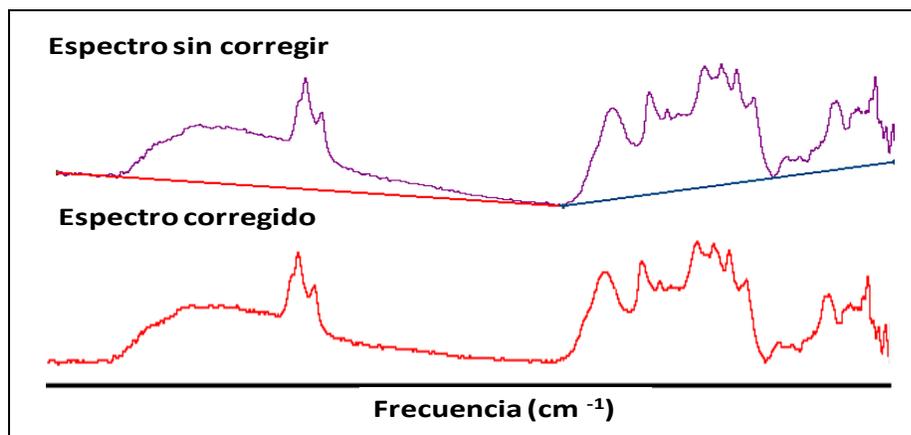


Figura 27. Corrección de la línea base. Muestra QM-1 como ejemplo.

Luego se llevó a cabo la identificación de las señales, para ello se definió la frecuencia de cada banda para posteriormente asignarles el enlace químico o grupo funcional y el tipo de vibración que representan.

Finalmente se realizó la determinación de las áreas de bandas confrecuencia 2953, 2923, 2856, 1840, 1700, 1604, 1453, 1375, 1250, 900-700 y 682-641 cm^{-1} . En vista de la complejidad del espectro y de la proximidad de varias bandas en ciertos intervalos de frecuencia, las áreas fueron determinadas por regiones como proponen Kister y Pieri(1996) (figura 28), siendo además una medida para homogeneizar criterios y evitar distorsión en los resultados por metodologías distintas de determinaciones areales dentro de un mismo espectro.

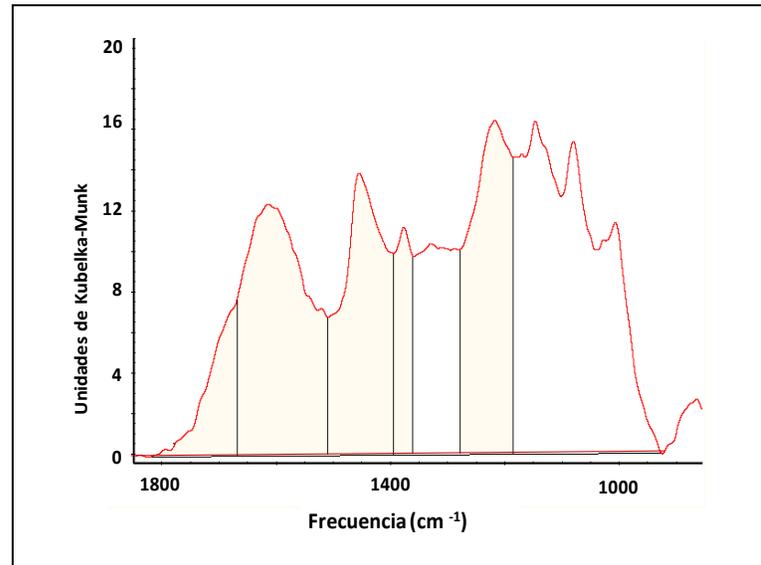


Figura 28. Determinación de áreas bajo la curva. Medidas por regiones con una misma línea base según Kister y Pieri(1996).

4.5 TRATAMIENTO DE DATOS

Con los espectros generados y la elucidación realizada, se llevó a cabo una interpretación cualitativa. Posteriormente se ejecutó el procedimiento que arrojaría los datos numéricos a utilizar, el mismo junto con la forma en que se trataron dichos datos se muestran en esta sección.

La figura 29 muestra como se analizaron tres réplicas de cada muestra, obteniendo un espectro por réplica. Posteriormente y mediante la aplicación *Omnice 7.3* se generó un espectro promedio y un espectro varianza de las tres réplicas. El espectro promedio representa la media aritmética de los valores de intensidad de cada punto de datos, mientras que el espectro varianza representa la desviación normal de los valores de intensidad de cada punto de datos (*Thermo Electron Corporation, 2001*), adicionalmente con esta información se genera una visión del error asociado al muestreo y a la preparación de las muestras.

Las determinaciones areales fueron realizadas sobre el espectro promedio, de esta manera se reduce el tiempo y el número de datos a ser tratados, además disminuye los

errores aleatorios atribuidos al operador durante la selección de las regiones de área a cuantificar y permite enlazar el resultado final directamente con el error propagado desde la preparación de la muestra.

Se cuantificaron las áreas de bandas centradas en las frecuencias de 3050, 2953, 2923, 2856, 1700, 1600, 1453, 1375, 1220, 870, 810, 750, 724 y 660 cm^{-1} y con las áreas determinadas, se calcularon los índices de Chen *et al.* (1998), Lamontagne *et al.* (2001) y Lis *et al.* (2005) (tablas 2 y 3 y página 31) con su error asociado (utilizando propagación de errores) mediante la aplicación *Excel* de *Microsoft Office* (2010). Finalmente, con esta información se elaboraron los gráficos y comparaciones pertinentes.

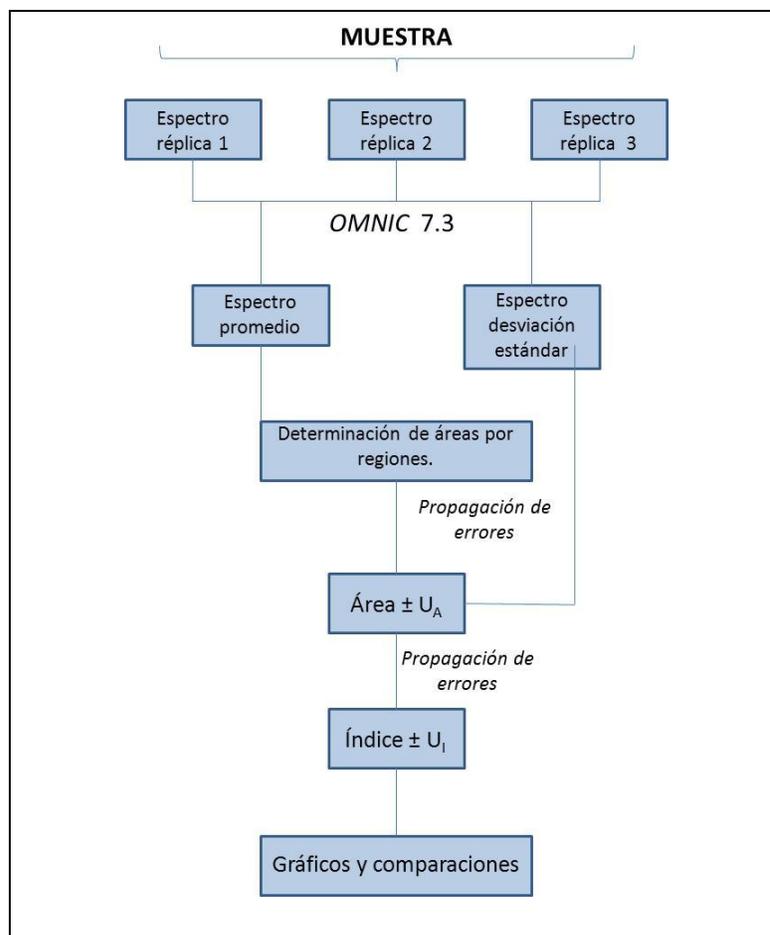


Figura 29. Esquema para el tratamiento de los datos.

4.5.1 Propagación de errores

Para tener una medida de la dispersión asociada a los diferentes parámetros calculados, se llevó a cabo la propagación de errores. De esta manera puede definirse la precisión del análisis incluyendo sus diferentes etapas. Han sido empleadas diversas ecuaciones de propagación según sea el tipo de cálculo realizado (Harvey, 2000), numéricamente el área de una región se obtiene por el producto de dos de sus dimensiones, tal y como lo describen Palmer *et al.* (2003); el caso más sencillo se muestra en la figura 30. Para un rectángulo, el área está definida por el producto de sus lados (figura 30a). Ahora bien, el área A de una región determinada debajo de la curva espectral puede representarse como una sucesión de rectángulos de altura igual a la intensidad “ I ” y base representada por el intervalo de frecuencia “ X ” (figura 30b).

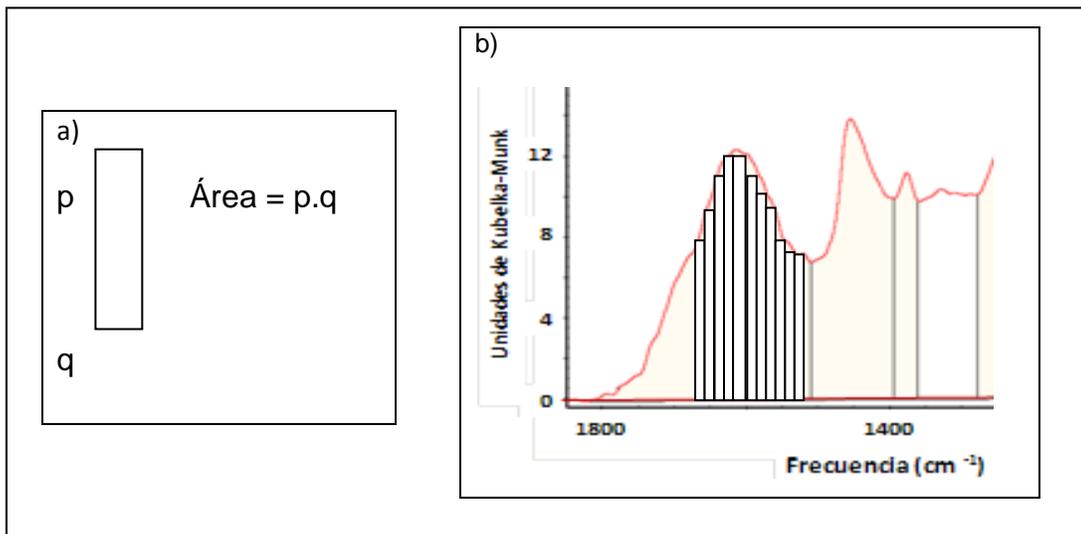


Figura 30. Definición del área de un rectángulo. Representación en una región del espectro.

De esta manera se tiene que para un rectángulo “ i ” en un espectro IR:

$$A = I \cdot X \text{ (Ecuación 19)}$$

Y la incertidumbre “ U ” asociada al área “ n ” queda representada como:

$$\left(\frac{U_{A_n}}{A_n}\right)^2 = \left(\frac{U_{I_n}}{I_n}\right)^2 + \left(\frac{U_X}{X}\right)^2 \text{ (Ecuación 20)}$$

La incertidumbre asociada al intervalo de frecuencia tiende a cero de manera que la incertidumbre del área depende sólo de la intensidad. Y la incertidumbre absoluta queda expresada como:

$$U_{A_n} = \frac{U_{I_n}}{I_n} \cdot A_n \text{ (Ecuación 21)}$$

Si $A_n = I_n \cdot \text{resolución}$ (Ecuación 22)

siendo la resolución la base de cada rectángulo. Sustituyendo en 5 nos queda:

$$U_{A_n} = U_{I_n} \cdot \text{resolución} \text{ (Ecuación 23) y}$$

$$U_{A_n}^2 = U_{I_n}^2 \cdot \text{resolución}^2 \text{ (Ecuación 24)}$$

Existiendo una sucesión de rectángulos en una región se tiene:

$$U_A^2 = \sum_{i=1}^n U_{A_n}^2 \text{ (Ecuación 25)}$$

Sustituyendo 24 en 25:

$$U_A^2 = \text{resolución}^2 \cdot \sum_{i=1}^n U_{I_n}^2 \text{ (Ecuación 26)}$$

Para resolver la sumatoria de las varianzas, se utiliza la varianza promedio de la región, obtenida mediante el espectro desviación estándar, ya que:

$$\bar{U}_I^2 = \frac{\sum_{i=1}^n U_{I_n}^2}{\# \text{ puntos}} \text{ (Ecuación 27)}$$

Donde \bar{U}_I^2 es la varianza promedio de la región y “# puntos” representa la cantidad de puntos de intensidad que se ubican dentro del intervalo de frecuencia de la región, conociendo el valor de la resolución espectral.

Despejando la ecuación anterior se obtiene el valor de la sumatoria de las varianzas. Esta sumatoria puede realizarse para espectros IRTF-RD ya que cada una de las intensidades es independiente y corresponde a un grupo específico de enlaces cuya energía de vibración es equivalente a una frecuencia específica, en otras palabras se está evaluando la fluctuación de una sucesión de variables independientes (Dieudonné, 1987).

Finalmente la incertidumbre asociada al área queda expresada como:

$$U_A^2 = \text{resolución} \cdot \bar{U}_{I_n}^2 \cdot |\text{intervalo de frecuencia}| \text{ (Ecuación 28)}$$

En el caso de los índices se trata de cocientes, por lo que la ecuación 4 se reescribe como:

$$\left(\frac{U_{\text{índice}}}{\text{índice}}\right)^2 = \left(\frac{U_{A_1}}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{U_{A_2}}{A_2}\right)^2 \text{ (Ecuación 29)}$$

A_1 y A_2 representan las áreas involucradas en el cálculo del índice. Por último, cuando el numerador o denominador de la relación planteada para el índice, incluye una suma, la varianza de dicha suma se expresa de la forma siguiente:

$$(U_{\Sigma A})^2 = (U_{A_1})^2 + (U_{A_2})^2 \dots + (U_{n_2})^2 \text{ (Ecuación 30)}$$

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO

Sobre la proporción de querógeno en la muestra

Al comparar los espectros obtenidos para las cinco mezclas de querógeno - KBr, independientemente del número de barridos realizados, se identificó una disminución de la intensidad de las señales con el aumento del contenido de querógeno en la mezcla (figura 31).

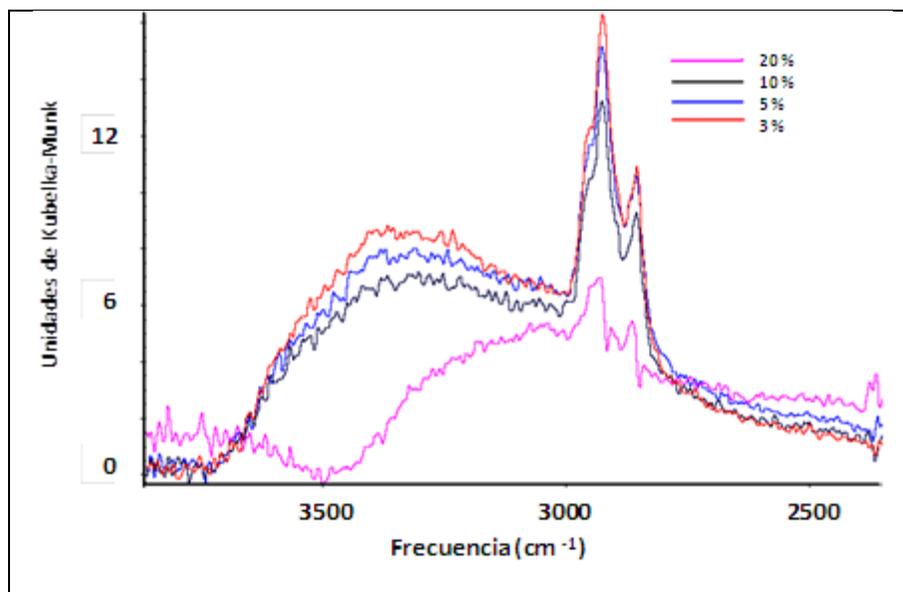


Figura 31. Espectros obtenidos para mezclas de 3, 5, 10 y 20% de querógeno en KBr, donde puede apreciarse la disminución de la intensidad de la señal conforme aumenta la proporción de querógeno en la muestra.

Siendo el querógeno un sólido de color gris oscuro a negro, al aumentar la proporción utilizada, la mezcla se vuelve cada vez más opaca a la luz infrarroja mientras que al disminuir el contenido de KBr, el efecto de maximizar la señal detectada es cada vez menor. Como consecuencia, aumenta la cantidad de radiación absorbida o reflejada especularmente y disminuye aquella transmitida en el interior de la muestra y reflejada posteriormente en forma difusa, lo que se traduce en la disminución de la intensidad de las señales (*Pike Technologies Inc, 2004*).

Sin embargo, las mezclas con proporción de querógeno $\leq 5\%$ pueden considerarse como las que originan espectros con mejor intensidad de señal, en comparación con las mezclas $\geq 10\%$, probablemente debido al mayor número de reflexiones por el superior contenido relativo de matriz reflectora en las mezclas $\leq 5\%$ de querógeno.

A pesar de lo anterior, al comparar exhaustivamente los espectros obtenidos para mezclas de 1, 3 y 5%, se tiene:

En la mezcla de 1% ocurre la inversión de bandas en la región de frecuencia entre 3200 - 3800 cm^{-1} (figura 32a). Kiefer y Long (1982), afirman que la inversión de las señales es precisamente uno de los inconvenientes que se puede presentar en IRTF-RD y ocurre cuando hay una alta reflectividad, traducida en una o más bandas de intensidad irreducible. En este caso específico la señal invertida no sólo se intensifica por el efecto de la maximización por la matriz, que afecta todo el espectro sino también por el efecto debido a la presencia de agua por humedad absorbida en el KBr, matriz cuya proporción respecto al querógeno es superior a la considerada en el resto de las mezclas.

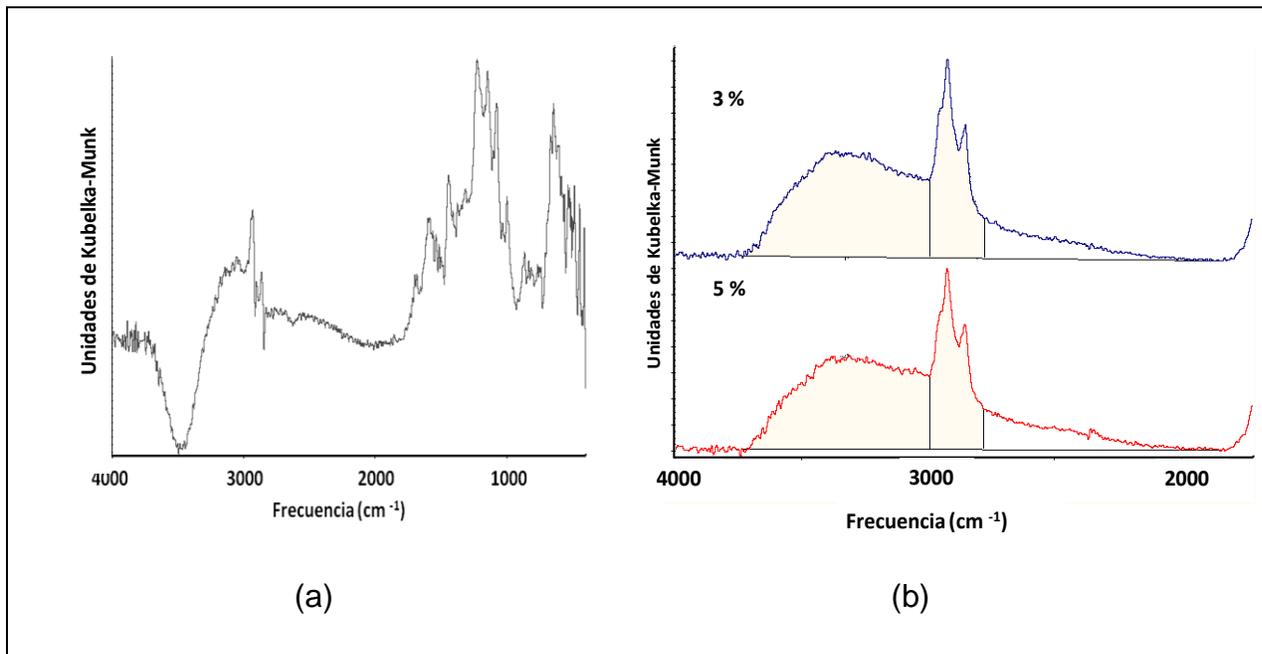


Figura 32. Espectros que muestran: a) Inversión de señales en la mezcla de 1%. b) Regiones para la determinación del cociente H ($H_{3\%}= 2,36$; $H_{5\%}=2,22$).

Por otra parte, la mezcla de 3% querógeno en KBr parece ser más sensible a la influencia de agua por humedad (la banda de frecuencia 3500 cm^{-1} se hace más pronunciada) respecto a la de 5%. El mayor contenido de KBr intensifica las señales (*Pike Technologies Inc.*, 2004), en principio las mismas conservan la relación de intensidad entre ellas independientemente de la proporción utilizada, pero en el caso de la región indicada no sólo ocurre un aumento de intensidad por el contenido de matriz reflectora sino que existe un enriquecimiento absoluto de agua por humedad, debido al mayor contenido de KBr.

La figura 32b muestra una relación de áreas para visualizar mejor la comparación anterior. Se ha determinado el cociente entre las regiones $3700\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ (zona donde se registra el contenido de agua) y $2990\text{-}2770\text{ cm}^{-1}$ (una de las mejores definidas en todo el espectro) y se ha denotado con la letra H, la tabla 5 muestra los valores obtenidos para los espectros de 3, 5, 10 y 20% querógeno-KBr. Con esta relación se

quiere probar si la razón entre áreas es constante y por lo tanto independiente del contenido de KBr.

$$H = (3700-2990 \text{ cm}^{-1}) / (2990-2770 \text{ cm}^{-1}) \quad (\text{Ecuación 31})$$

Este cociente muestra como varía la intensidad en la región afectada por agua de humedad en comparación con una región dada del espectro, reflejando que con la disminución del contenido de querógeno esta relación no se mantiene constante y el contenido relativo de agua por humedad es cada vez mayor (el valor del cociente aumenta).

Tabla 5. Cociente H para las muestras de 3, 5, 10 y 20%

| Mezcla | Cociente H |
|------------|------------|
| 3% | 2,36 |
| 5% | 2,22 |
| 10% | 2,28 |
| 20% | 2,15 |

Este cociente es mayor para la muestra de 3% corroborando una influencia poco mayor de agua por humedad en esta mezcla.

El comportamiento de la relación planteada no es completamente regular para las muestras con mayor concentración de querógeno, donde es predominante el efecto de disminución de la señal por aumento de concentración. Sin embargo, en 20% se cumple la tendencia, mientras que la mezcla de 10% presenta un cociente H que aun fuera de la tendencia, sigue siendo inferior al correspondiente a la mezcla de 3%. Para esta comparación no se utilizó la mezcla de 1% por presentar inversión de señal en la región medida pero se ha explicado que dicha inversión de señal se debe a la alta intensidad registrada en la región de frecuencia $3700-2990 \text{ cm}^{-1}$.

Sin embargo, la distinción entre la ventaja de utilizar la proporción de 3% o la de 5% requiere una posterior verificación. El comportamiento de la relación entre las áreas puede determinarse incluyendo otras áreas del espectro para el cálculo del cociente, o bien pueden mejorarse las condiciones y garantizar un ambiente totalmente seco para eliminar el efecto de agua absorbida por humedad y permitir afinar las comparaciones entre las características de los espectros de 3% y 5%.

Sobre el aumento en el número de barridos

Con el objetivo de obtener la mejor relación entre la intensidad, forma y resolución de las bandas generadas en espectros de reflectancia difusa, fueron obtenidos espectros de 32, 40 y 52 barridos para una misma mezcla (figura 33).

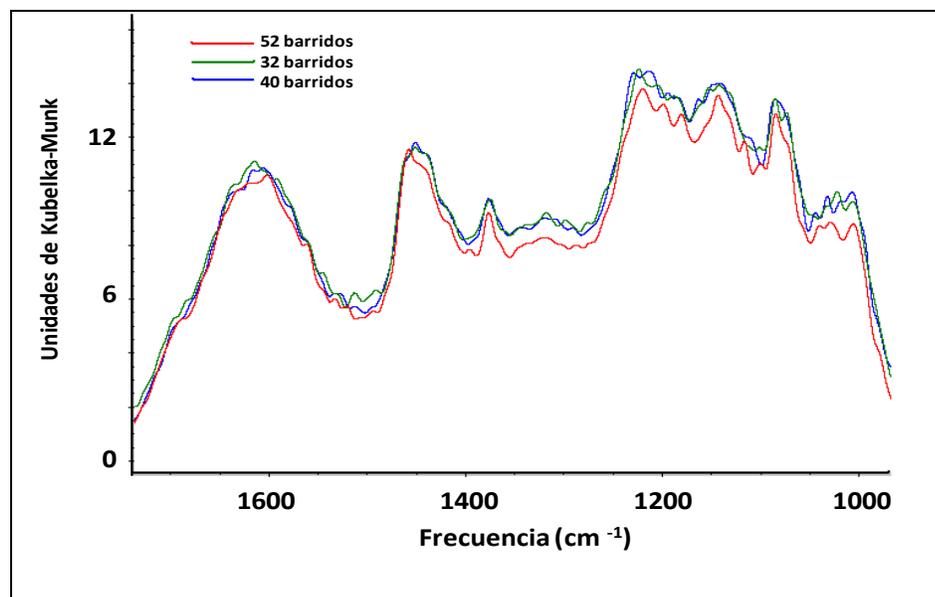


Figura 33. Espectros con 32, 40 y 52 barridos de la mezcla 5% querógeno en KBr.

En líneas generales, no se aprecia una tendencia específica de mejora en la intensidad o forma de las bandas con el aumento del número de barridos. Sin embargo, comparando espectros de 32, 40 y 52 barridos (figura 33) se pudo identificar que con 40 barridos se produce la mejor resolución en las bandas, es decir, mejor definición.

Como resultado de las consideraciones anteriores para la optimización, se calificó a la mezcla de 5% de querógeno como mezcla óptima, por generar espectros bien definidos, por no presentar inversión de señales y verse menos afectada por la influencia de agua absorbida por humedad; donde además 40 barridos son suficientes para definir mejor las líneas espectrales.

5.2 INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LOS ESPECTROS

5.2.1 Rasgos generales

Sobre la línea base

Para todas las muestras, la línea base tiende a ascender de mayor a menor frecuencia, especialmente en el intervalo $2000-400\text{ cm}^{-1}$, esto debido al incremento de la dispersión de la radiación a medida que su longitud de onda se aproxima al tamaño de partícula, efecto que también se acentúa con el aumento de la evolución (madurez) del querógeno (figura 34), tal y como lo describen Rouxhet *et al.*(1980). Por otra parte, la línea base también asciende hacia las mayores frecuencias desde 2000 cm^{-1} , debido al ensanchamiento de la banda correspondiente a agua (humedad).

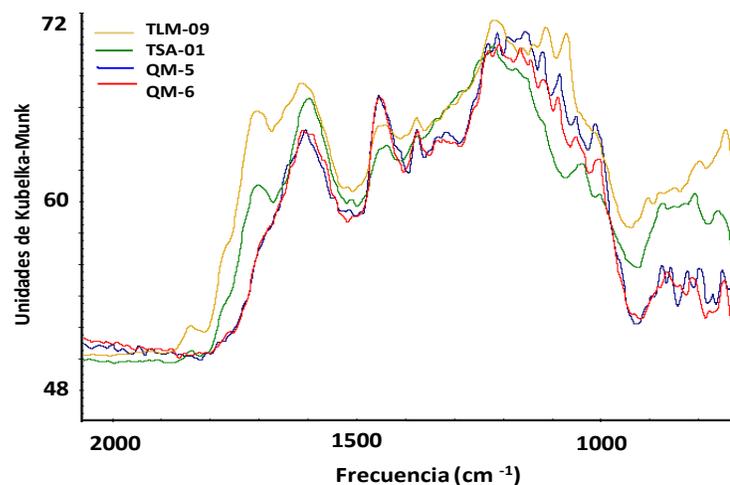


Figura 34. Ascenso de la línea base hacia las menores frecuencias, con el aumento del grado de evolución (madurez) del querógeno (orden de madurez: QM-6<QM-5<TSA-01<TLM-09).

Sobre las regiones del espectro

El conjunto de señales obtenidas en los espectros pueden agruparse en las regiones 3800-2800 cm^{-1} y 1800-600 cm^{-1} para las QM y en las regiones 3800-2800 cm^{-1} y 1850-600 cm^{-1} para las muestras TLM y TSA-01 (figura 35). La tabla 6 presenta las señales específicas, el tipo de enlace y compuesto al que pertenecen, así como la intensidad y forma de la señal.

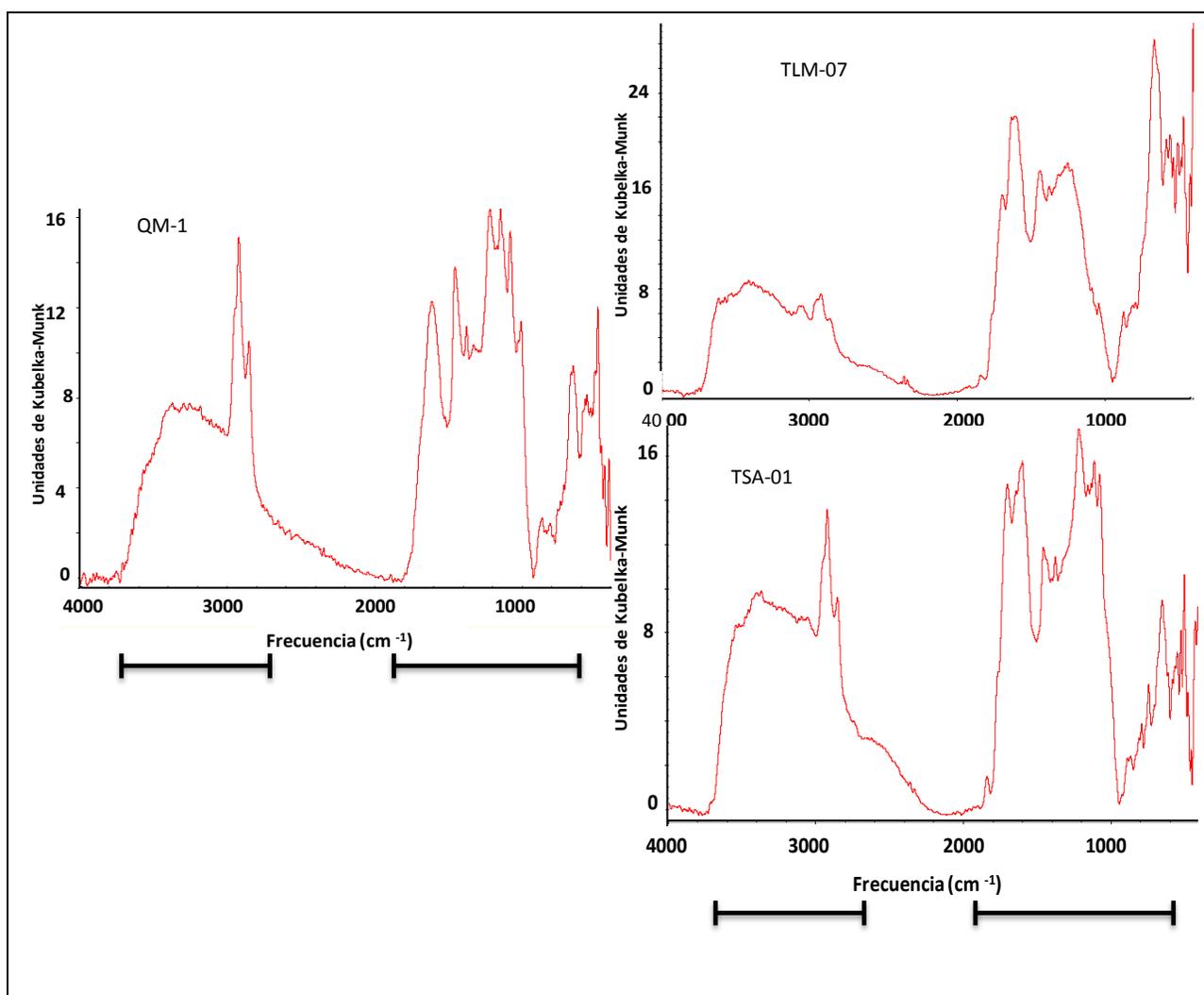


Figura 35. Regiones del espectro con registro de señales. Muestras QM, TLM y TSA-01.

Tabla 6. Señales registradas en los espectros y sus características.

| Frecuencia(cm^{-1}) | Compuesto | Vibración | Intensidad y forma |
|--------------------------------|--|---|---|
| 3430 | Ácido carboxílico | ν O-H | Banda muy ancha, fuerte. |
| 3050 | Aromático | ν C-H | Banda ancha, débil. |
| 2953 | Alifático | $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ | Banda ancha, media en QM y TSA-01 a débil en TLM. |
| 2923 | Alifático | $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ | Banda aguda, media a fuerte en QM, media en TSA-01, débil en TLM. |
| 2856 | Alifático | $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ | Banda aguda, media a fuerte en QM, media en TSA-01, débil en TLM. |
| 1840 | Anhídrido [RC(=O)-C(=O)R] | $\nu\text{C}=\text{O}$ | Banda ancha, débil. Presente sólo en TLM y TSA-01. |
| 1767 | Anhídrido [RC(=O)-C(=O)R] | $\nu\text{C}=\text{O}$ | Banda aguda, media en QM a fuerte en TLM y TSA-01. |
| 1700 | Aldehído, éster, cetona, ácido carboxílico | $\nu\text{C}=\text{O}$ | Banda aguda a ancha, media en QM a fuerte en TLM y TSA-01. |
| 1604 | Aromático | $\nu\text{C}-\text{C}$ dentro del anillo | Banda ancha, fuerte. |
| 1453 | Alifático | $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ y CH_3 | Banda aguda a ancha, fuerte en QM a media en TLM y TSA-01.. |
| 1375 | Alifático | $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ | Banda aguda a ancha, fuerte en QM a media en TLM y TSA-01.. |
| 1315-1122 | Alifático, éter, cetona, éster. | τ $\gamma\omega\text{CH}_2$. 1315 cm^{-1} ν C-C-C y δ C-C(=O)-C en cetonas. 1137 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}\text{C}(\text{=O})-\text{C}$ en cetonas. 1250 cm^{-1} ν_{as} y 1037 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en éter. | Bandas solapadas, fuertes en TLM y TSA-01 a medias en QM. |
| 1099-1005 | Aromático, éter. | $\delta_{\text{s}}\text{CH}$. 1030 cm^{-1} νCO aril-alquil éteres. | Bandas solapadas, de medias a fuertes. |

| Frecuencia (cm ⁻¹) | Compuesto | Vibración | Intensidad y forma |
|--------------------------------|-----------|-----------|---|
| 900-700 | Aromático | τ CH | Bandas anchas, de medias a débiles en QM y medias en TLM y TSA-01.. |
| 682-641 | Aromático | τ CH | Bandas anchas, de medias a débiles en QM y medias en TLM y TSA-01.. |

Dada la complejidad de algunos sectores del espectro es necesario profundizar sobre ciertas regiones:

Existe una contribución de agua por humedad absorbida en KBr, este aporte se refleja en la señal de estiramiento O-H (3600-3000 cm⁻¹). La incorporación de agua por humedad se debe principalmente a la exposición del KBr (reactivo higroscópico) al ambiente durante el proceso de pulverización. Se considera esta contribución por que la intensidad en esta señal no es justificable sólo por la presencia de grupos OH de ácidos carboxílicos, ya que de acuerdo con Vandebroucke y Largeau (2007), en el proceso de formación y evolución del querógeno, la mayor parte de este tipo de compuestos se pierde (tabla 1).

Sin embargo, no puede descartarse la presencia de grupos OH en el querógeno, debido a que estos grupos en su mayoría son los responsables de la retención de agua más que el área superficial de las partículas de querógeno; y reflejan la presencia de ácidos carboxílicos (Rouxhet *et al.*, 1980). Las distintas posibilidades en la adjudicación de la señal de estiramiento O-H hace que esta región no sea útil para emplearla dentro de los parámetros de cuantificación, por la dificultad de discriminar el aporte de agua; además en esta zona también se solapan señales de estiramiento C-H aromático (3000-3100 cm⁻¹) y cierta porción de las señales de estiramiento alifático (2960-2800 cm⁻¹).

Dentro de otras diferencias en los espectros, puede mencionarse la señal alrededor de 1700cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=O, ésta suele aparecer desdoblada en varias bandas cercanas y desplazadas hacia mayores frecuencias. Dicho

desplazamiento ha sido atribuido al efecto inductivo de la presencia de grupos OH y OR próximos a los carbonilos, así como a la presencia de anhídridos (dos bandas en 1840 y 1760 cm^{-1}), tal como lo sugieren Silverstein *et al.* (2005).

Asimismo, la señal de 1600 cm^{-1} inicialmente se adjudica a estiramiento C=C aromático en el anillo, pero también pueden atribuirse otros tipos de contribuciones. Una de ellas corresponde al doblamiento del enlace O-H de agua molecular, la otra corresponde a estiramiento C=O de puentes entre quinonas y grupos hidroxilos ácidos y por último la banda también puede ser derivado del estiramiento C=C en alquenos (Rouxhet *et al.*, 1980). Sin embargo, la presencia de este tipo de compuestos en querógeno es despreciable (tabla 1), por lo que la asignación más acertada o la mayor contribución corresponde a la vibración de estiramiento C=C en anillos aromáticos.

Por su parte, la región 1315-1122 cm^{-1} es muy compleja para discriminar. Sin embargo se ha indicado la presencia de una serie de vibraciones de enlaces constituyentes de compuestos como cetonas, éteres y ésteres, atendiendo a lo descrito por Silverstein *et al.* (2005), varias pueden aparecer solapadas. Podría decirse que esta región es predominantemente indicativa del contenido de compuestos con grupos funcionales oxigenados.

Por último, la forma en que varían las características de las regiones descritas y el resto de las identificadas, se muestran en la siguiente sección.

5.2.2 Composición del querógeno. Apreciación cualitativa

Como producto de la elucidación de los espectros se han identificado una serie de señales con la que se tiene una apreciación muy cercana a la composición del querógeno. El comportamiento de estas señales ha sido descrito para establecer características de las facies orgánicas y visualizar el proceso de madurez térmica del querógeno.

5.2.2.1 Facies orgánicas

González *et al.* (1980) afirman que la Formación La Luna en Perijá y en El Lago de Maracaibo se sedimentó bajo ambientes euxínicos, en contraste con Táchira donde la sedimentación fue notablemente arenosa en ambiente anóxico. Así por ejemplo, ciertas concreciones de caliza en el Miembro Ftanita de Táchira presentan granos de cuarzo y también aparecen proporciones variables de minerales arcillosos o calcita dentro de una matriz de microcuarzo, aspectos que no se observan en Perijá. Los autores proponen que corrientes ocasionales pueden haber eliminado parcialmente el dióxido de carbono en la cuenca, oxigenando el fondo y transportando material detrítico; la presencia de clastos de cuarzo, de láminas de mica y de minerales de arcilla en la región de Táchira, sugieren proximidad de la costa y existencia de corrientes.

En general, González *et al.* (1980) aseguran que los depósitos de la Formación La Luna en Táchira parecen representar un ambiente transicional entre el euxínico de la Formación La Luna (en Maracaibo y Perijá) y el marino abierto de la Formación Colón, sólo que no se ha logrado establecer un modelo completamente satisfactorio para esta propuesta.

Por su parte, Garbán (2010) a partir de la distribución de n-alcanos e isoprenoides considera posible asumir ligeros pulsos en el aporte de material orgánico tipo terrestre en el Miembro Ftanita de Táchira, con un aporte relativamente constante de materia orgánica marina. Estos pulsos pueden estar relacionados con eventos de descarga intermitente de materia orgánica terrestre como consecuencia de la variación del régimen de escorrentía continental. Mientras que Márquez (2009) considera que la presencia de pirita y la preservación de la materia orgánica en el Miembro Tres Esquinas, indica condiciones más reductoras en Perijá. Esto sugiere que el ciclo transgresivo y aumento del nivel del mar que caracteriza la sedimentación de Ftanita de Táchira, continuó sobre la sedimentación del Miembro Tres Esquinas.

Con lo expuesto anteriormente queda claro que si bien en toda la subcuenca el querógeno se considera tipo II (Talukdar *et al.*, 1986), existen ciertas variaciones en el ambiente de sedimentación. Hay una clara tendencia de condiciones euxínicas hacia la zona de Maracaibo y Perijá y cierto aumento en la disponibilidad de oxígeno hacia la zona de Táchira. Ahora se discutirá cómo estas características se pueden apreciar cualitativamente en los espectros.

En las muestras QM (figura 36) es clara la presencia predominante de grupos alifáticos frente a los aromáticos, sin descartar la ocurrencia de grupos funcionales oxigenados, este comportamiento es coherente con el tipo querógeno II que acompaña a la principal roca fuente la subcuenca como lo establece Talukdar *et al.* (1986), que ha sido descrito por Durand (1980), Tissot y Welte (1984), Killops y Killops (2005), Vandenbroucke y Largeau (2007).

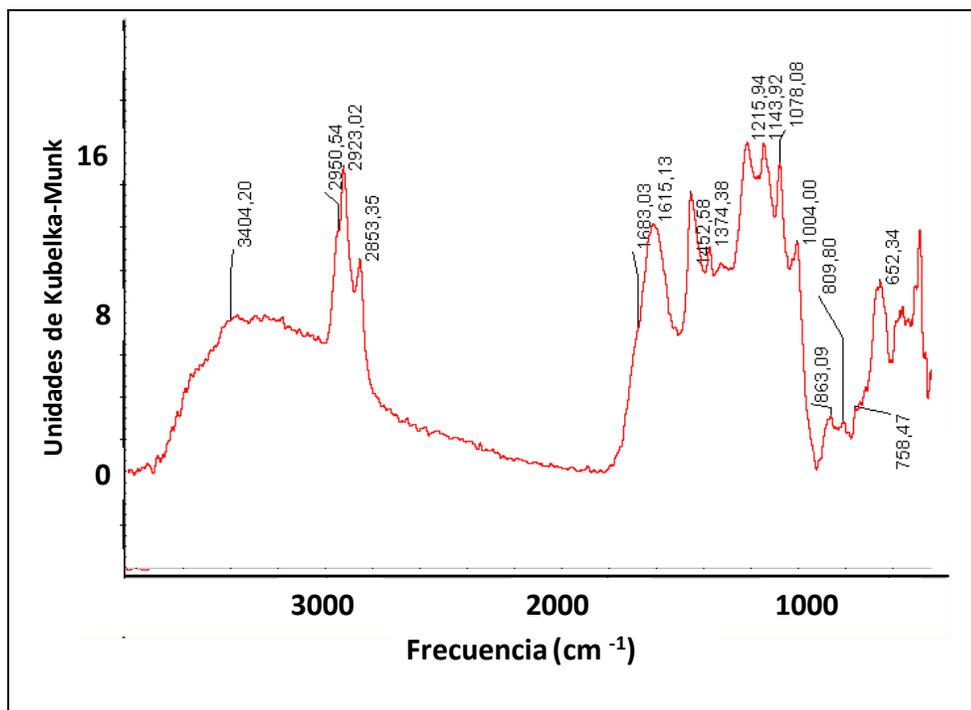


Figura 36. Frecuencia de las señales identificadas en las muestras QM.

Las mismas señales se registran para las muestras de la región del Táchira (TLM y TSA-01, figura 37), con una disminución de intensidad en la región 3000-2800 cm^{-1} .

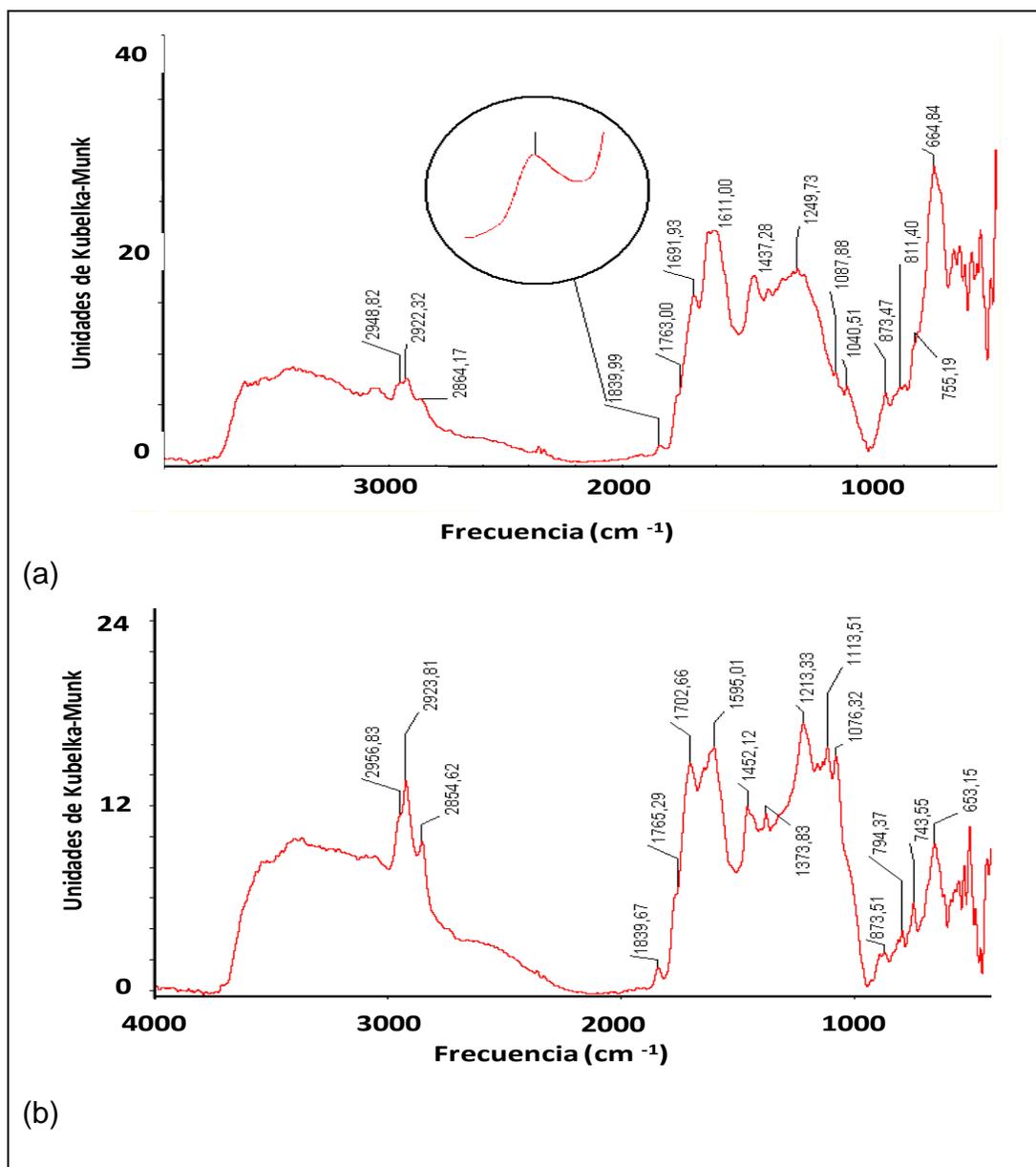


Figura 37. Señales identificadas en las muestras por espectroscopía de ir: a) TLM, donde se enfatiza la señal en 1840 cm^{-1} . b) TSA-01.

Adicionalmente, es importante hacer especial mención a la ocurrencia de una banda en 1840 cm^{-1} presente sólo en las muestras TLM y TSA-01 (figuras 37a y b respectivamente). Esta señal puede entenderse como el producto de dispersión de la radiación, es decir que no es indicativa de un tipo de enlace o grupo funcional; sin embargo, su presencia exclusiva en las muestras de Táchira y conociendo que las mismas poseen mayor madurez y un poco mayor contenido de oxígeno, permiten que la señal en 1840 cm^{-1} también pueda ser atribuída a compuestos tipo anhídrido, que estarían por lo tanto ausentes en las muestras de Quebrada Maraca. Asimismo las señales en la región de $1315\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ son muy intensas en comparación con aquellas de grupos alifáticos, allí se ubican gran número de bandas atribuíbles a vibraciones de enlaces C-C y C-O en compuestos como éteres, ésteres y cetonas (tabla 6). La región correspondiente a estiramiento de carbonilo aparece mucho más intensa y mejor definida para estas muestras (TLM y TSA-01).

Se probó con la segunda derivada de los espectros para discriminar el máximo de intensidad exacto de las señales, en este caso con especial atención en la correspondiente al grupo carbonilo, para encontrar diferencias más específicas sobre el ambiente químico de las muestras. La señal de estiramiento C=O es especialmente desplazada por efectos inductivos o resonantes de grupos circundantes (Silverstein *et al.*, 2005). Sin embargo, en la segunda derivada el ruido aumenta considerablemente mientras que la intensidad de las señales disminuyen (*Thermo Electron Corporation*, 2001), de manera que no fue posible identificar con exactitud la frecuencia a la que aparecen las señales de carbonilo.

A pesar de no poder utilizar la segunda derivada, los espectros muestran como a diferencia de las muestras QM, las muestras TLM y TSA-01 presentan cierto desdoblamiento en la señal de carbonilo hacia mayores frecuencias, siendo indicativo de que probablemente en estas muestras exista mayor cantidad de grupos OH y OR que por efecto inductivo generen el refuerzo del enlace C=O, desplazando la señal a frecuencias superiores a los 1700 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2005).

Con lo expuesto anteriormente, queda claro que los grupos funcionales oxigenados son más abundantes en los querógenos TLM y TSA-01 como huella de la materia orgánica que les dio origen, pues esta abundancia no es totalmente justificable por el avance de la madurez térmica, ya que el progreso de este proceso más bien tiende a disminuir el contenido de grupos heteroatómicos en el querógeno. Estas características son coherentes con lo expuesto por González *et al.* (1980), Márquez (2009) y Garbán (2010), quienes proponen ciertos cambios en el ambiente de sedimentación a los que pueden relacionarse también pequeñas variaciones en el tipo de materia orgánica depositada.

5.2.2.2 Madurez Térmica

Es importante recordar que de acuerdo con Killips y Killips (2005), durante la catagénesis, los cambios en querógenos tipo II se relacionan con la disminución del contenido de hidrógeno debido a la generación y liberación de hidrocarburos (involucrando roturas de enlace C-C y C-O), disminución de la relación H/C (de 1,25-1,5 a 0,5), aumento de la aromaticidad por la pérdida de componentes alifáticos y la aromatización de grupos nafténicos y disminución de la relación O/C hasta 0,5 donde permanece constante, indicando que el oxígeno remanente es difícil de eliminar y se asocia a éteres y unidades aromáticas.

Apoyados en lo anterior y conociendo el orden de madurez de las muestras (QM<TSA-01<TLM, tabla 4), es posible reconocer que ciertas características espectrales representan este proceso:

En primer lugar, las señales correspondientes a estiramiento y doblamiento alifático (2953, 2923, 2856, 1453 y 1375 cm^{-1}) pierden intensidad relativa con el aumento de la madurez, hasta volverse casi imperceptibles en muestras sobremaduras (TLM), reflejando la liberación de componentes alifáticos del querógeno. Por su parte las señales de estiramiento y doblamiento aromático (1604, 900-700 y 682-641 cm^{-1}) ganan intensidad relativa con el aumento de la madurez, como evidencia de que este tipo de

compuestos se vuelven predominantes tanto por la pérdida de compuestos alifáticos como por el rearrreglo estructural que lleva al querógeno a una estructura basada en un mayor número de núcleos poliaromáticos, tal como lo describen Vandenbroucke y Largeau (2007). Estas características se visualizan en la figura 38.

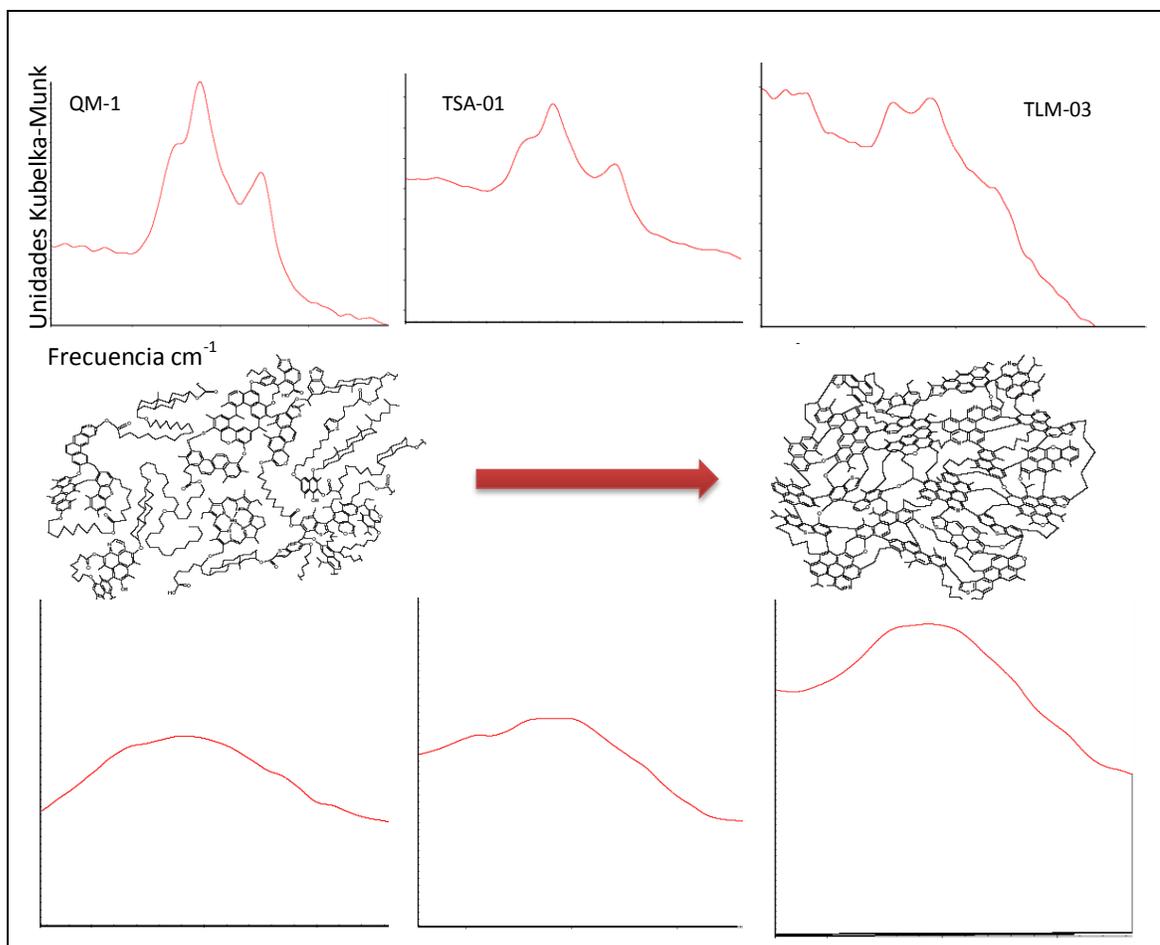


Figura 38. Variación en las señales del espectro de infrarrojo, que reflejan evolución con la madurez. Región 2800-3000 cm⁻¹ (parte superior) y señal de 1600 cm⁻¹ (parte inferior).

La variabilidad en el contenido de grupos funcionales oxigenados en las muestras ha sido explicada por las características de las facies orgánicas. Sin embargo, la presencia de estos grupos en muestras maduras y sobremaduras puede relacionarse como lo indican Killips y Killips (2005), con el contenido de oxígeno remanente difícil de eliminar. Además la definición de una banda en 1840 cm⁻¹ en las muestras TLM

(sobremaduras) y TSA-01 (madura), atribuida a compuestos tipo anhídrido puede ser producto de la policondensación de carbonilos a partir de compuestos como ésteres, éteres, cetonasy ácidos carboxílicos (contenido original) (Macaruña y Goñi, 2002); sin embargo, esta banda también fue considerada en facies orgánicas porque su presencia no deja de ser un reflejo del contenido original de oxígeno en la materia orgánica.

En la figura 39 se muestra los espectros correspondientes a las muestras QM-1, TLM-07 y TSA-01, si bien la técnica no permite comparar los valores absolutos de las intensidades de las señales, puede visualizarse la variabilidad de la intensidad relativa de las mismas así como la predominancia de unas señales sobre otras.

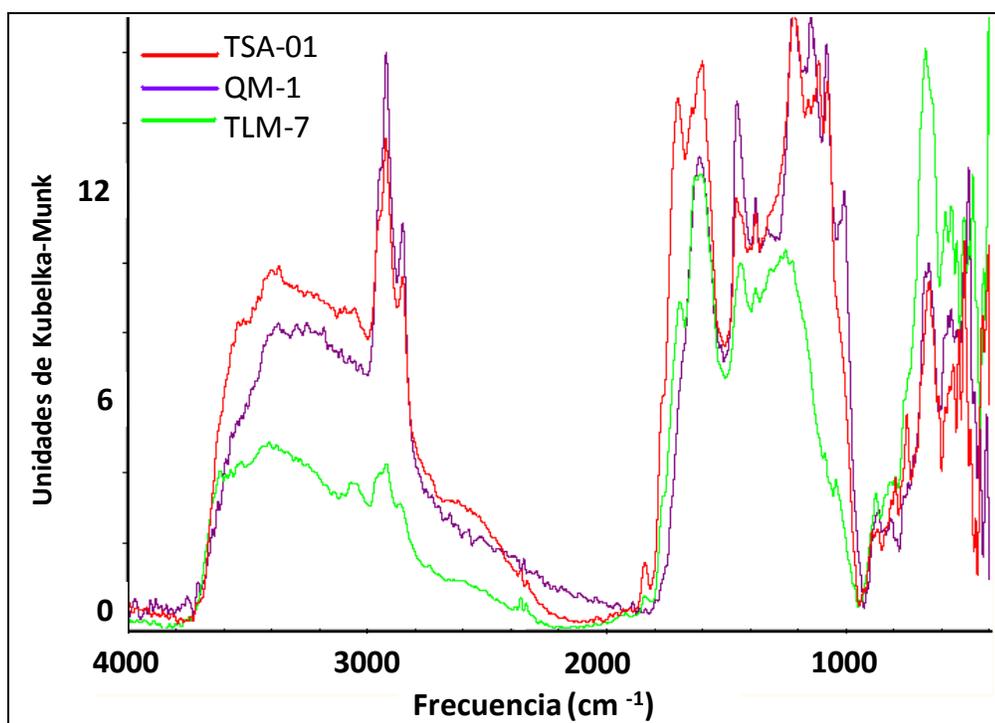


Figura 39. Espectros de infrarrojo representativos de los tres grupos de muestras, donde se refleja la diferencia en la predominancia de unas señales sobre otras en los distintos espectros.

La figura 39 resume como las muestras TLM y TSA-01 son similares, semejanzas que se han atribuido a características comunes en las facies orgánicas en la zona del Táchira y que las diferencian de las muestras QM. Por su parte, el proceso de madurez

térmica si puede visualizarse claramente en los tres tipos de muestra y se refleja en la ganancia o pérdida de intensidad relativa en ciertas señales del espectro.

5.2.3 IRTF por transmisión

En la figura 40 se muestran los espectros obtenidos por transmisión para las muestras QM-2 (inmadura), TSA-01 (madura) y TLM-04 (sobremadura). Al realizar la comparación es posible demostrar que se presentan las mismas señales obtenidas por reflectancia difusa, las bandas en general se encuentran bien definidas aunque con menos detalle en la región $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Con estos espectros también se aprecian las diferencias debidas al nivel de madurez y a las pequeñas variaciones en el tipo de materia orgánica (señales de 2953 , 2923 , 2856 , 1600 , 1700 , 1220 cm^{-1}).

Sin embargo, esta técnica posee como desventaja que el proceso de preparación de la muestra es mucho más complejo. Como lo afirman Silverstein *et al.* (2005), cada vez es menos frecuente el uso de las pastillas porque representa una ardua tarea su correcta elaboración y es difícil garantizar que las pastillas de las diferentes muestras tengan siempre las mismas características en cuanto a espesor y cristalinidad.

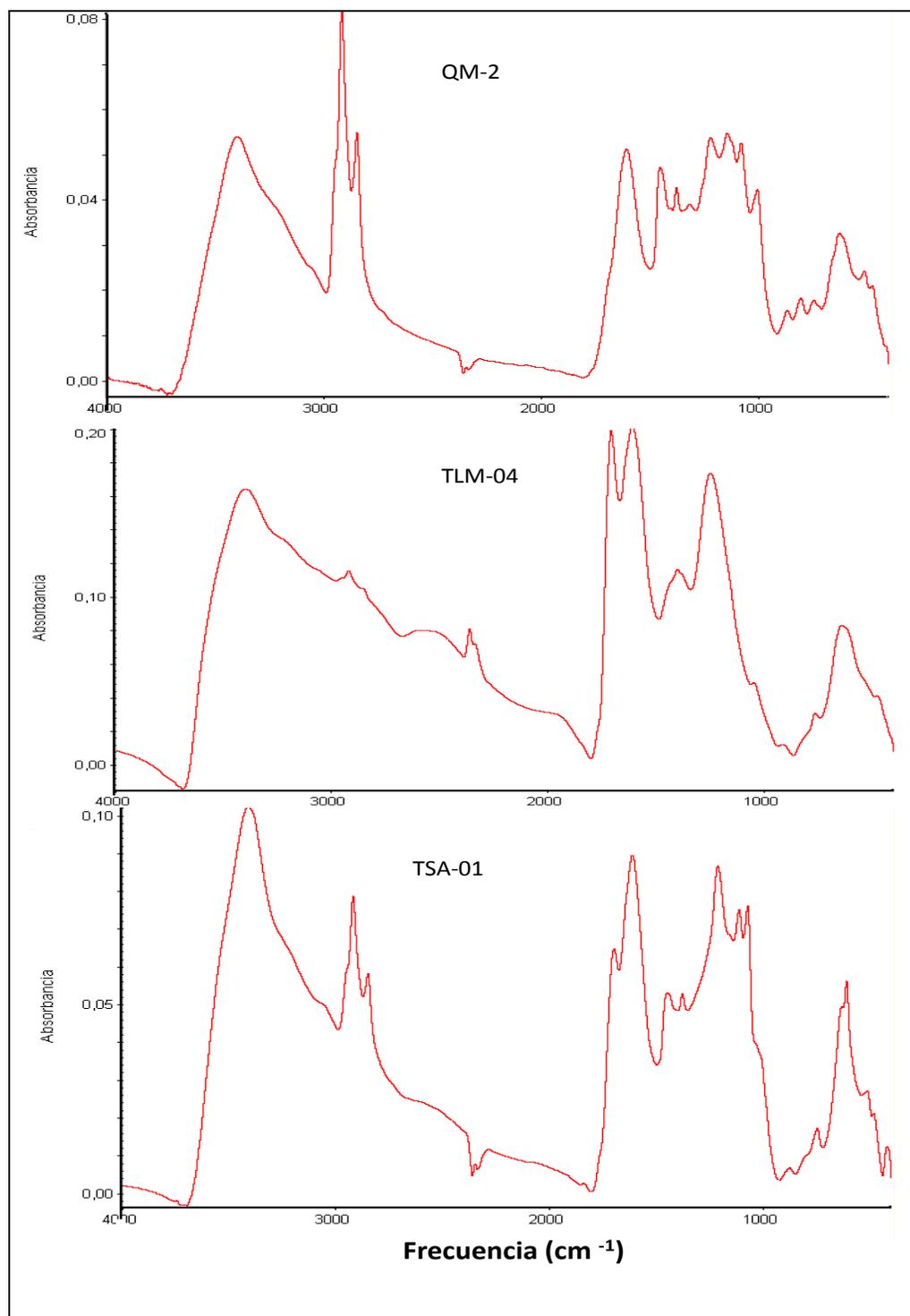


Figura 40. Espectros obtenidos por transmisión para las muestras QM-2, TLM-04 y TSA-01.

5.3 INTERPRETACIÓN CUANTITATIVA DE LOS ESPECTROS

5.3.1 Tratamiento de errores

La Figura 41 muestra un ejemplo de espectro promedio y espectro desviación estándar obtenidos para una misma muestra. Aplica para todas las muestras que la desviación estándar es mayor en las regiones de más alta intensidad y en las zonas donde inicialmente se pierde la línea base (hacia menores y hacia mayores frecuencias).

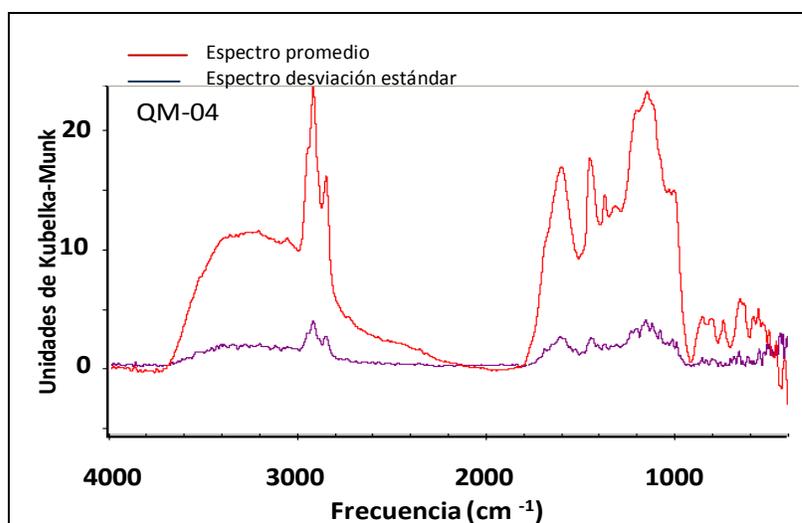


Figura 41. Espectros promedio y desviación estándar de la muestra QM-4.

Por otro lado, la figura 42 representa la desviación estándar en las diferentes muestras.

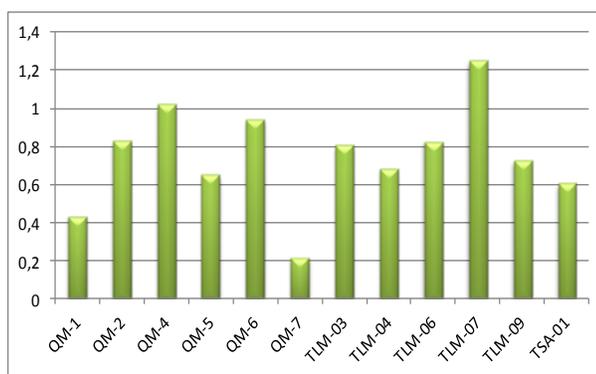


Figura 42. Desviación estándar espectral promedio

A partir de la figura 42 queda claro que el valor de la desviación estándar presenta una distribución aleatoria, no guarda ninguna relación con los grupos de muestra diferenciados y por ende tampoco con sus características composicionales.

Entonces se puede afirmar que el error asociado a los espectros está íntimamente relacionado con la repetibilidad de los criterios establecidos para el proceso de preparación de la muestra y para el procesamiento de los espectros, más no con las características composicionales y estructurales de los componentes de la muestra.

Cabe destacar también que los valores de desviación graficados son valores promedio y no pueden relacionarse con el valor promedio de intensidad del espectro (y establecer numéricamente un error de muestreo y del método), porque por la naturaleza de la muestra, la intensidad de la señal debe variar y tiene características propias según el tipo de enlace al que corresponda (Silverstein *et al.*, 2005). Sin embargo es un reflejo de que para un mismo punto de intensidad la variación es pequeña, o por lo menos inferior a la unidad.

A continuación se discutirán los errores obtenidos para los diferentes índices, aceptándose aquellos parámetros con errores relativos menor a 5%, tal y como lo recomienda Harvey (2000).

5.3.1.1 Índices de Chen *et al.* (1998)

La figura 43 muestra la distribución de los errores relativos promedio para los diferentes índices calculados.

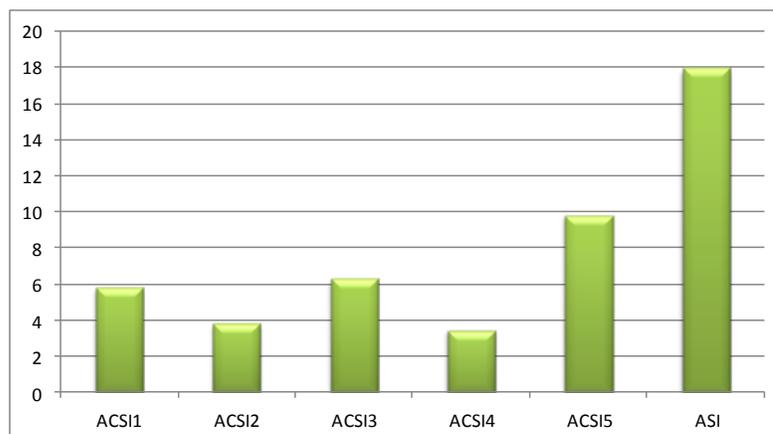


Figura 43. Error relativo (%) promedio de los índices de Chen *et al.* (1998).

Sólo los índices $ACS1_2$ y $ACS1_4$ presentan errores relativos menor al 5%, por lo que ofrecen mayor certidumbre para las interpretaciones; sin embargo se utilizarán sus relaciones con los índices 1, 3 y 5 para mejorar la descripción del comportamiento de las facies orgánicas. Por su parte, se descarta el índice ASI por poseer un error mayor al 15%, aumento que se atribuye a las áreas involucradas en el cálculo del índice, que corresponden a las regiones 810 y 750 cm^{-1} , esta zona es muy afectada por variación ya que en ella se propaga el mayor error debido a correcciones de línea base.

5.3.1.2 Índices de Lamontagne *et al.* (2001)

En este caso sólo pueden considerarse apropiados los índices de aromaticidad, ramificación, alifaticidad y carbonilo, ya que los mismos presentan un error relativo inferior a 5% (figura 44).

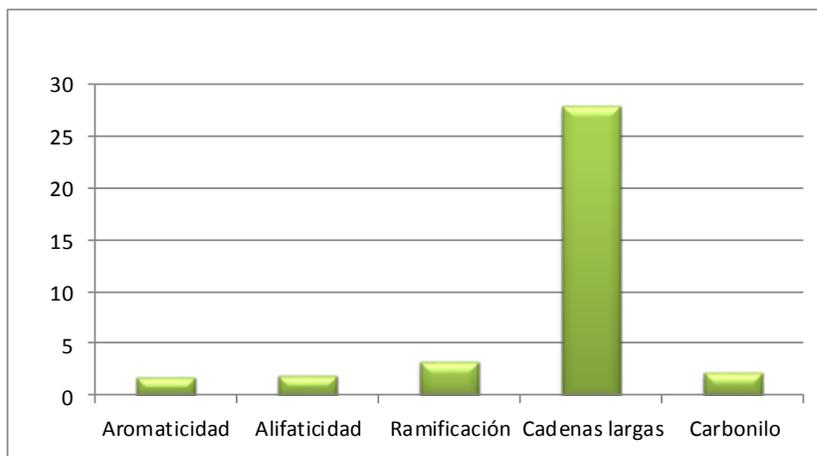


Figura 44. Error relativo (%) promedio de los índices de Lamontagne *et al.* (2001).

Sin embargo, el índice de cadenas largas, que está definido para la señal centrada en frecuencia de 720 cm^{-1} , representa un área muy pequeña para todas las muestras, ya que la proporción de hidrocarburos lineales en el querógeno es muy pequeña, en especial si se trata de querógenos maduros y sobremaduros (Vandenbroucke y Largeau, 2007), este hecho justifica que su determinación arroje un error relativo mayor al 40%, siendo inutilizable para interpretaciones.

5.3.1.3 Índices de Lis *et al.* (2005)

La figura 45 muestra la distribución de errores para los índices de aromaticidad propuestos por Lis *et al.* (2005).

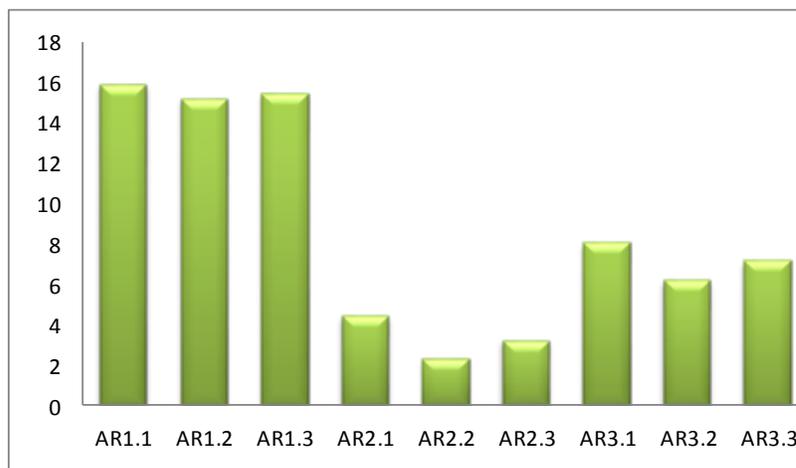


Figura 45. Error relativo (%) promedio de los índices de Lis *et al.* (2005).

En este caso solo es apropiado utilizar los índices de aromaticidad 2 (AR2) por ser el único grupo en presentar errores menores al 5%. Nuevamente estas diferencias se deben al valor de las áreas involucradas en el cálculo de los índices, aquellos de aromaticidad 1 y 3 están definidos para las regiones de $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ y $900-700\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, las mismas además de representar un área muy pequeña del espectro, se ubican en las zonas más afectadas por la pérdida de la línea base. La determinación de estos índices en el trabajo realizado por Lis *et al.* (2005) probablemente pudo generarse con menor error porque utilizaron deconvolución en estas dos regiones para facilitar la medición de las áreas; en este caso no se utilizó deconvolución porque esta herramienta se ajusta a las condiciones establecidas por el operador más que a la naturaleza de los componentes de la muestra, además no es conveniente su uso, para poder utilizar los índices empleados por diferentes autores sin tener que atender a la forma en que cada uno aplicó la herramienta para deconvolucionar las señales.

5.3.1.4 Índice de oxigenación

Adicionalmente a los índices calculados con anterioridad, se ha diseñado un índice que al igual que el de carbonilo, es una medida del contenido de grupos funcionales oxigenados en la muestra. Para ello considera el área cuantificada en la región 1175-1275 cm^{-1} , esta señal se atribuye principalmente a estiramiento asimétrico del enlace C-O-C en éteres.

El índice ha sido definido mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Oxigenación: } \frac{(1275-1175 \text{ cm}^{-1})}{\Sigma(2953, 2923, 2856 \text{ cm}^{-1})} \quad (\text{Ecuación 32}).$$

Se ha escogido esta región porque con el avance de la madurez los grupos funcionales de oxígeno remanente que predominan están representados por compuestos tipo éteres (Vandenbroucke y Largeu, 2007). Y se ha relacionado con las señales de estiramiento alifático porque son las menos influenciadas por solapamiento en todas las muestras.

El error relativo de este índice es inferior al 5%, de manera que ha sido utilizado para plantear ciertas interpretaciones sobre la composición del querógeno.

Por último, cabe destacar que el índice de sulfóxido no fue determinado porque la señal correspondiente al estiramiento del enlace S=O no pudo ser identificada.

5.3.2 Composición del querógeno. Apreciación cuantitativa

Como producto de la determinación de áreas se han calculado diferentes índices relacionados directamente con la composición del querógeno. El comportamiento de estos índices ha sido descrito para establecer características de las facies orgánicas y visualizar el proceso de madurez térmica del querógeno.

5.3.2.1 Facies orgánicas. Índices de Chen *et al.* (1998)

Los valores obtenidos para estos índices muestran que según los criterios de Chen *et al.* (1995), todas las muestras pertenecen a una facies tipo marisma ($ACSI_1 < 2$ y $ACSI_2 < 6$) (tabla 7), ambiente en el cual hay cierto aporte de materia orgánica terrestre (Schwartz, 2005)

Tabla 7. Índices de Chen *et al.* (1998).

| Muestra | Índice | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| | ACSI1 | U | % U | ACSI2 | U | % U | ACSI3 | U | % U | ACSI4 | U | % U | ACSI5 | U | % U | ASI | U | % U |
| QM-1 | 0,423 | 0,012 | 2,938 | 0,745 | 0,026 | 3,496 | 1,318 | 0,040 | 3,017 | 3,116 | 0,032 | 1,013 | 1,771 | 0,078 | 4,402 | 1,031 | 0,189 | 18,329 |
| QM-2 | 0,430 | 0,026 | 5,967 | 0,478 | 0,019 | 3,873 | 0,967 | 0,073 | 7,522 | 2,249 | 0,160 | 7,123 | 2,022 | 0,148 | 7,315 | 1,397 | 0,265 | 18,983 |
| QM-4 | 0,597 | 0,043 | 7,171 | 0,578 | 0,040 | 6,977 | 1,185 | 0,090 | 7,632 | 1,986 | 0,093 | 4,666 | 2,049 | 0,221 | 10,806 | 2,100 | 0,119 | 5,658 |
| QM-5 | 0,586 | 0,029 | 4,906 | 0,600 | 0,028 | 4,604 | 1,195 | 0,063 | 5,256 | 2,039 | 0,065 | 3,178 | 1,989 | 0,141 | 7,084 | 1,848 | 0,253 | 13,670 |
| QM-6 | 0,521 | 0,050 | 9,545 | 0,575 | 0,058 | 10,148 | 1,138 | 0,116 | 10,204 | 2,184 | 0,131 | 6,012 | 1,978 | 0,303 | 15,332 | 1,329 | 0,149 | 11,182 |
| QM-7 | 0,439 | 0,006 | 1,373 | 0,345 | 0,004 | 1,129 | 1,084 | 0,016 | 1,439 | 2,469 | 0,028 | 1,116 | 3,147 | 0,082 | 2,593 | 1,515 | 0,158 | 10,404 |
| TLM-03 | 0,074 | 0,009 | 12,754 | 0,092 | 0,003 | 3,601 | 0,210 | 0,027 | 12,983 | 2,829 | 0,091 | 3,202 | 2,270 | 0,688 | 30,311 | 1,223 | 0,095 | 7,731 |
| TLM-04 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,161 | 0,132 | 11,375 |
| TLM-06 | 0,111 | 0,004 | 3,644 | 0,163 | 0,001 | 0,657 | 0,296 | 0,015 | 5,086 | 2,676 | 0,132 | 4,932 | 1,812 | 0,071 | 3,938 | 1,149 | 0,459 | 39,935 |
| TLM-07 | 0,093 | 0,005 | 4,878 | 0,133 | 0,002 | 1,476 | 0,211 | 0,011 | 5,062 | 2,271 | 0,046 | 2,039 | 1,588 | 0,146 | 9,175 | 1,297 | 0,484 | 37,323 |
| TLM-09 | 0,147 | 0,008 | 5,344 | 0,244 | 0,006 | 2,469 | 0,384 | 0,021 | 5,365 | 2,614 | 0,026 | 0,981 | 1,573 | 0,140 | 8,904 | 1,563 | 0,224 | 14,302 |
| TSA-01 | 0,326 | 0,017 | 5,064 | 0,355 | 0,011 | 3,101 | 0,739 | 0,041 | 5,507 | 2,263 | 0,073 | 3,225 | 2,081 | 0,163 | 7,808 | 0,762 | 0,152 | 19,928 |
| % U promedio | | | 5,780 | | | 3,776 | | | 6,279 | | | 3,408 | | | 9,788 | | | 17,402 |

nd: no detectado.

Los valores para $ACSI_1$ y $ACSI_2$ quedan representados en la figura 46.

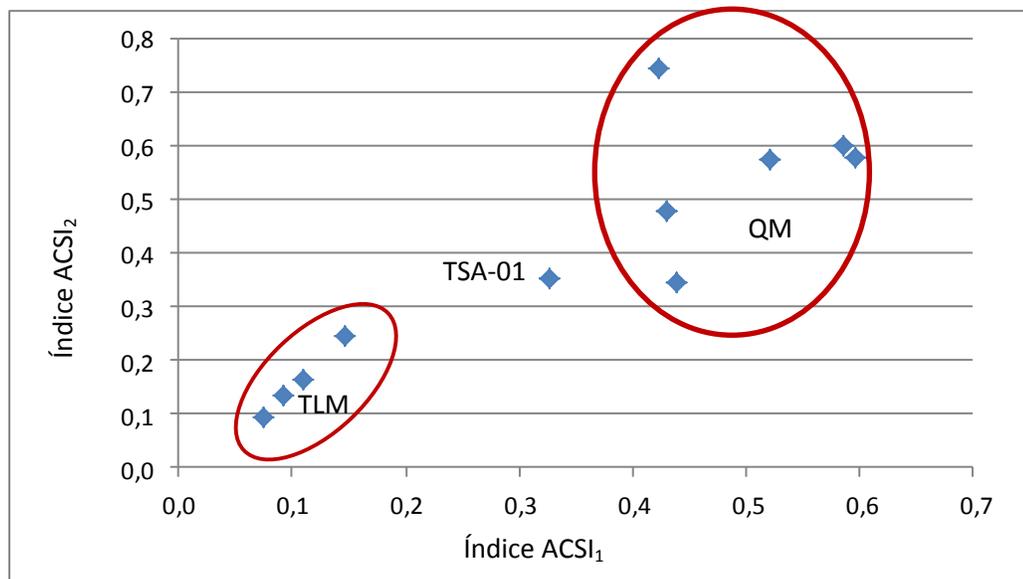


Figura 46. $ACSI_1$ y $ACSI_2$ para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

Sin embargo, aunque se trate de una misma facies, es notoria la tendencia de que con el incremento de ambos índices, las características del querógeno se van acercando a las correspondientes a facies marisma-lacustrina y lacustrina de Chen *et al* (1998). Entonces, se puede establecer que las muestras TLM presentan mayor carácter de facies de marisma que las restantes muestras, mientras que las QM aun correspondiendo a esta misma facies, poseen características más cercanas a facies marisma-lacustrina y lacustrina, la muestra TSA-01 presenta propiedades intermedias entre ambos extremos.

Ahora bien, es conocido que la facies orgánica en esta cuenca es de tipo marina (González *et al.*, 1980; Talukdar *et al.* 1986), de manera que los criterios de Chen *et al.* (1998) no han permitido identificar la facies pero la tendencia descrita para las muestras puede considerarse correcta, tendencia que se resume en una mayor influencia de ambiente terrestre en las zona del Táchira en comparación con la zona de Perijá. Este comportamiento es coherente con lo descrito en el análisis cualitativo y se apoya por lo

expuesto por González *et al.* (1980), Márquez (2009) y Garbán (2010), quienes consideran que las características del ambiente de sedimentación en la subcuenca del Lago de Maracaibo presentan un ligero incremento del carácter de ambiente terrestre hacia la zona del Táchira.

Otros de los índices que pueden utilizarse para diferenciar el ligero incremento del carácter terrestre en las muestras TLM son $ACSI_3$ y $ACSI_5$, representados en la figura 47.

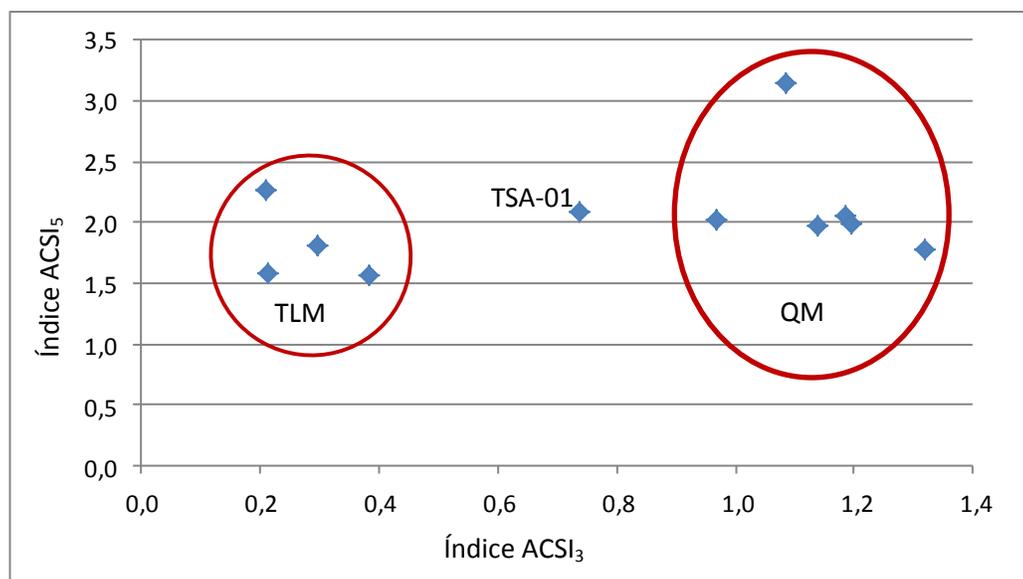


Figura 47. $ACSI_3$ y $ACSI_5$ para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

Estos índices, $ACSI_1$, $ACSI_2$, $ACSI_3$ y $ACSI_5$ pueden diferenciar los grupos de muestra porque su valor es directamente proporcional al área de las regiones 2923 y 2856 cm^{-1} , las mismas corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de CH_2 alifático respectivamente. Una mayor área en esta región es reflejo del mayor contenido de grupos metilenos en los querógenos y por ende indican un mayor carácter alifático de los componentes de la muestra. Además, es conocido que la proporción de hidrocarburos alifáticos es mayor en la materia orgánica depositada en un ambiente

lacustre y disminuye a medida que incrementan las características de ambiente terrestre (materia orgánica terrestre) en la cuenca (Killops y Killops, 2005).

Con el índice $ACSI_4$ no se pueden separar las muestras en grupos con características similares, porque relaciona áreas que corresponden a vibraciones de un mismo tipo de enlace (regiones 1453 y 1375 cm^{-1}), en este caso de grupos metilos. Aunque la señal en 1453 cm^{-1} incluye vibraciones de doblamiento asimétrico de CH_2 , la magnitud de la sumatoria de las áreas no es suficiente para generar diferenciación.

En general, los índices de Chen *et al.* (1998) resultan útiles para describir facies orgánicas porque no dependen de la madurez térmica del querógeno, ya que están asociados a un mismo tipo de señal, en este caso señales correspondientes a compuestos alifáticos, cuyo comportamiento ante la evolución por madurez es bastante similar (todas disminuyen por la pérdida de grupos alifáticos con el avance de la madurez térmica, de acuerdo con Rouxhet *et al.*, 1980).

5.3.2.2 Madurez Térmica

5.3.2.2.1 Índices de Lamontagne *et al.* (2001)

Los resultados obtenidos para estos índices, definidos en la tabla 3, son mostrados en la tabla 8.

Se discute a continuación el comportamiento de cada uno de ellos.

Tabla 8. Índices de Lamontagne *et al.* (2001).

| Muestra | Índice | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|--------------|-------|-------|----------------|-------|--------|-----------|-------|-------|
| | Aromaticidad | U | % U | Alifaticidad | U | % U | Ramificación | U | % U | Cadenas largas | U | %U | Carbonilo | U | % U |
| QM-1 | 0,362 | 0,003 | 0,753 | 0,312 | 0,002 | 0,714 | 0,243 | 0,002 | 0,976 | 0,029 | 0,004 | 13,694 | 0,074 | 0,001 | 1,732 |
| QM-2 | 0,336 | 0,011 | 3,374 | 0,318 | 0,012 | 3,645 | 0,308 | 0,021 | 6,810 | 0,028 | 0,006 | 21,625 | 0,087 | 0,004 | 4,363 |
| QM-4 | 0,350 | 0,009 | 2,583 | 0,283 | 0,007 | 2,637 | 0,335 | 0,015 | 4,383 | 0,007 | 0,002 | 27,544 | 0,093 | 0,003 | 2,748 |
| QM-5 | 0,358 | 0,006 | 1,702 | 0,285 | 0,005 | 1,790 | 0,329 | 0,010 | 3,007 | 0,021 | 0,007 | 33,198 | 0,070 | 0,002 | 2,266 |
| QM-6 | 0,347 | 0,011 | 3,180 | 0,292 | 0,010 | 3,348 | 0,314 | 0,018 | 5,696 | 0,035 | 0,004 | 12,926 | 0,085 | 0,003 | 3,640 |
| QM-7 | 0,335 | 0,002 | 0,739 | 0,320 | 0,002 | 0,722 | 0,288 | 0,003 | 1,021 | 0,021 | 0,004 | 18,299 | 0,091 | 0,001 | 0,867 |
| TLM-03 | 0,386 | 0,005 | 1,401 | 0,232 | 0,003 | 1,501 | 0,261 | 0,008 | 3,133 | 0,060 | 0,004 | 6,562 | 0,274 | 0,004 | 1,293 |
| TLM-04 | 0,503 | 0,009 | 1,695 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 0,404 | 0,007 | 1,726 |
| TLM-06 | 0,442 | 0,009 | 1,945 | 0,271 | 0,007 | 2,406 | 0,272 | 0,013 | 4,789 | 0,096 | 0,017 | 17,326 | 0,175 | 0,003 | 1,914 |
| TLM-07 | 0,426 | 0,006 | 1,469 | 0,268 | 0,004 | 1,493 | 0,306 | 0,006 | 1,958 | 0,045 | 0,028 | 63,413 | 0,207 | 0,006 | 2,981 |
| TLM-09 | 0,373 | 0,004 | 1,042 | 0,244 | 0,003 | 1,100 | 0,277 | 0,003 | 0,913 | 0,044 | 0,018 | 41,267 | 0,172 | 0,002 | 1,058 |
| TSA-01 | 0,381 | 0,005 | 1,426 | 0,250 | 0,004 | 1,643 | 0,306 | 0,010 | 3,102 | 0,011 | 0,006 | 50,163 | 0,230 | 0,003 | 1,370 |
| % U promedio | | | 1,776 | | | 1,909 | | | 3,253 | | | 27,820 | | | 2,163 |

nd: no detectado.

a) índice de aromaticidad

Este índice representa el contenido de estructuras aromáticas en la muestra de querógeno, se basa en la señal correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace C=C en compuestos aromáticos (1600 cm^{-1}), tal y como lo describe Quintero (2011).

Dado que con el aumento de la madurez incrementa el contenido de hidrocarburos aromáticos en el querógeno (Killops y Killops, 2005), un aumento en el valor del índice representa un mayor nivel de madurez térmica del querógeno, como se muestra en la figura 48.

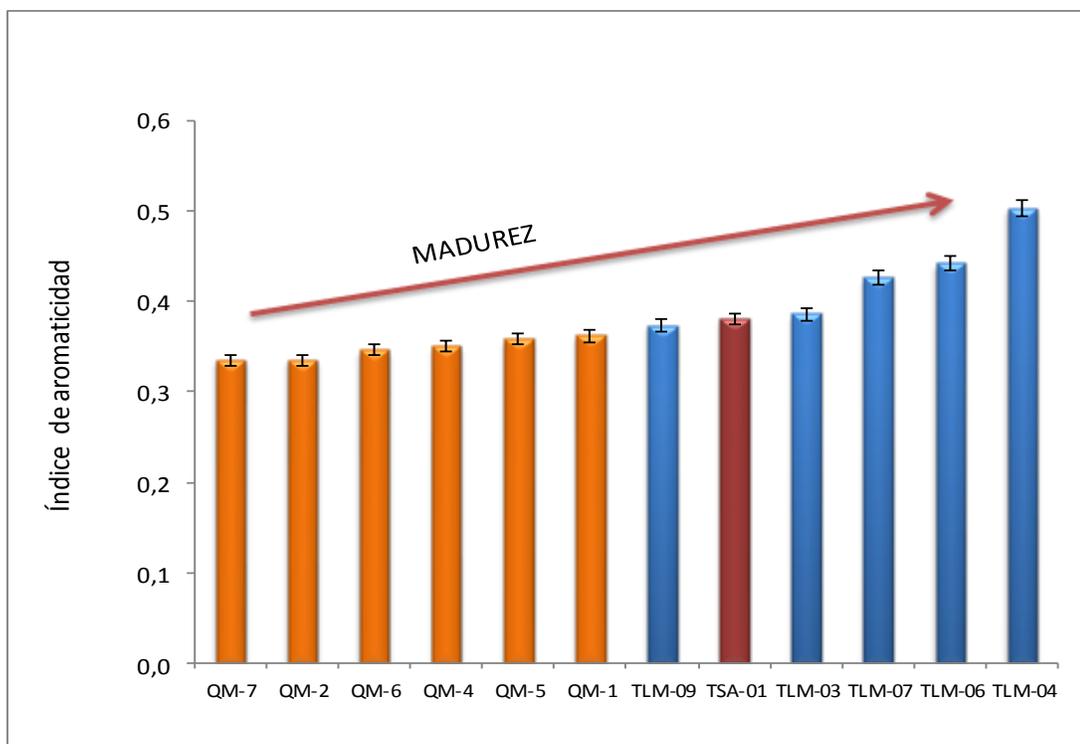


Figura 48. Índice de aromaticidad para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

El incremento en el índice de aromaticidad en la figura 48 puede sugerirse como un orden de madurez. En general se observa que la madurez aumenta desde las muestras

QM hasta las muestras TLM, siendo TSA-01 de madurez intermedia entre los dos extremos.

b) Índice de alifaticidad

Como lo describe Quintero (2011), este índice representa el contenido de hidrocarburos alifáticos en la muestra y considera las regiones de doblamiento de metilos y metilenos (1453 y 1375 cm^{-1}).

Dado que con el aumento de la madurez disminuye el contenido de hidrocarburos alifáticos en el querógeno (Killops y Killops, 2005), una disminución en el valor del índice representa un mayor nivel de madurez térmica del mismo, como se muestra en la figura 49.

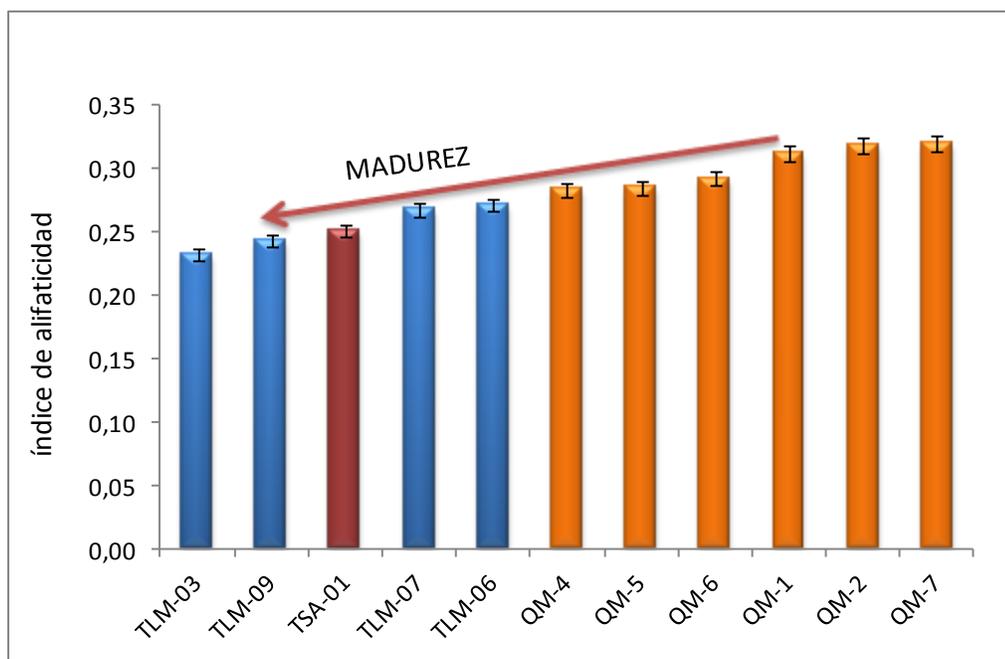


Figura 49. Índice de alifaticidad para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

La disminución en el valor del índice de alifaticidad para las muestras de querógeno puede sugerirse como un orden de madurez. En general y al igual que lo demostró el

índice de aromaticidad, se observa que la madurez aumenta desde las muestras QM hasta las muestras TLM, siendo TSA-01 nuevamente de madurez intermedia entre los dos extremos.

c) Índice de ramificación:

Esta relación es indicativa del contenido de estructuras ramificadas dentro del total de estructuras alifáticas presentes en la muestra, para ello relaciona la señal de doblamiento en grupos metilos (1375cm^{-1}) con el total de señales de doblamiento de grupos metilos y metilenos ($1453, 1375\text{cm}^{-1}$), como lo descrito por Quintero (2011).

Con el avance de la madurez, las ramificaciones (que generalmente se ubican en la periferia de los núcleos poliaromáticos) se pierden porque representan los segmentos más fáciles de craquear (Killops y Killops, 2005). De manera que una disminución en el valor del índice es consecuencia de un aumento en el nivel de madurez (figura 50).

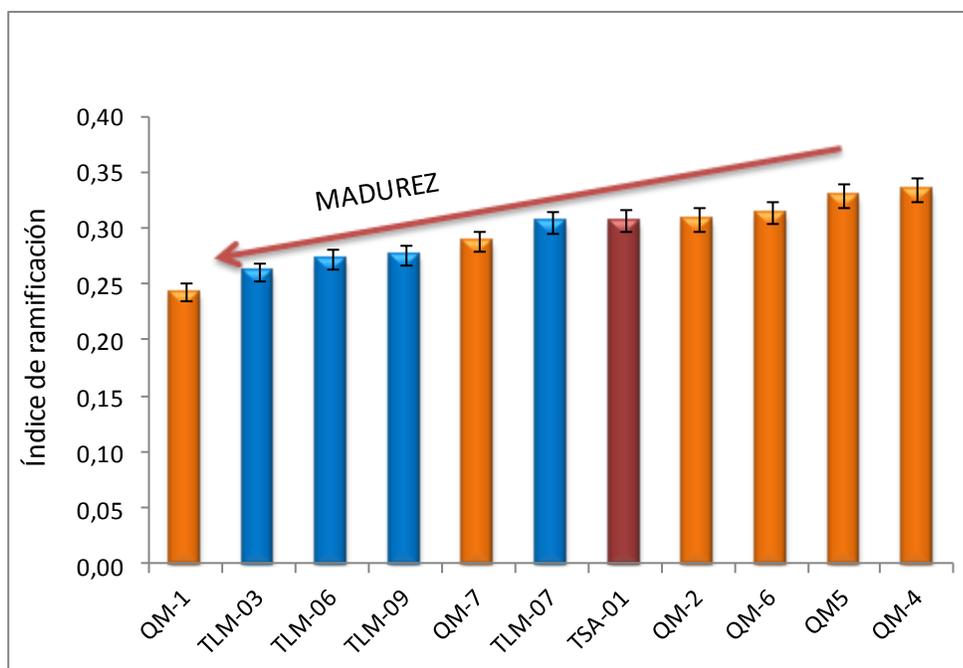


Figura 50. Índice de ramificación para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

Al igual que los índices de aromaticidad y alifaticidad, el incremento del índice de ramificación puede sugerirse como un orden de madurez; y nuevamente se observa que las muestras TLM se encuentran en una mayor etapa de madurez, en contraste con las muestras QM que se ubican en las menores etapas. La muestra TSA-01 es de madurez intermedia entre los otros dos grupos de muestras.

d) Índice de carbonilo

Quintero (2011) describe este índice como representativo de la proporción de grupos funcionales que posean el enlace C=O (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, anhídridos, amidas), obtenido cuantificando el área en la región de 1700 cm^{-1} .

Con el avance de la madurez, los grupos funcionales se pierden por encontrarse en la periferia de los núcleos poliaromáticos, siendo craqueados con facilidad (Vandenbroucke y Largeau, 2007). De manera que una disminución en el valor del índice (figura 51) representaría un nivel de madurez inferior.

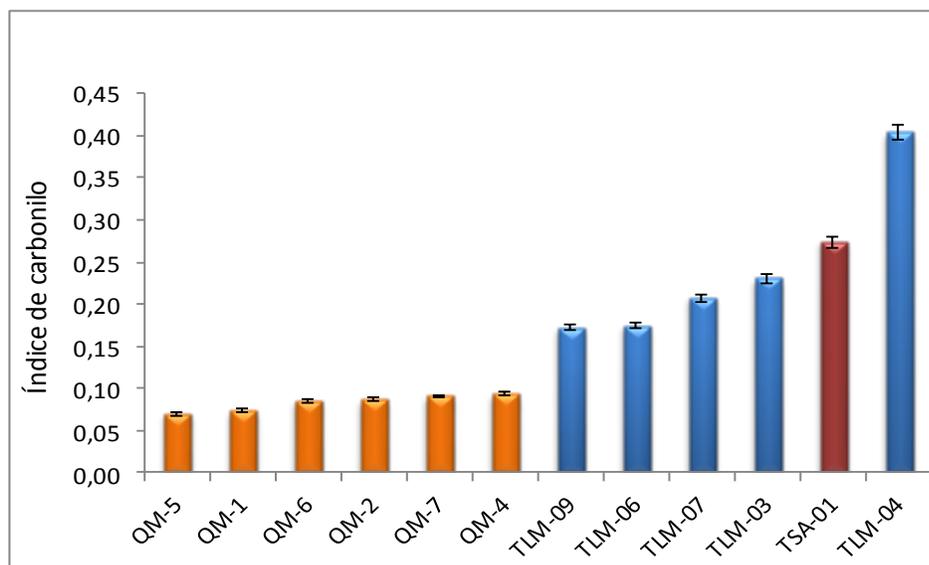


Figura 51. Índice de carbonilo para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

Sin embargo, este gráfico presenta una tendencia contraria a la esperada, esto se debe a la diferencia en la cantidad original de grupos funcionales oxigenados en las muestras de querógeno. En la sección de facies orgánicas se explicó que a pesar de que todas las muestras pertenecen a una misma facies, existen diferencias en la cantidad de oxígeno en la materia orgánica que les dio origen, siendo este mayor en las muestras TLM y TSA-01 en comparación con las muestras QM; por ello aun con diferencias de madurez, el índice de carbonilo sigue aumentando desde las muestras QM a las TLM y TSA-01. Entonces, puede considerarse que el índice de carbonilo es el más susceptible a cambios composicionales debidos a facies orgánicas.

De acuerdo con los resultados obtenidos para cada índice propuesto por Lamontagne *et al.* (2001), sólo es posible obtener correlaciones que sugieren madurez térmica con los índices de aromaticidad, alifaticidad y ramificación (figuras 52, 53 y 54).

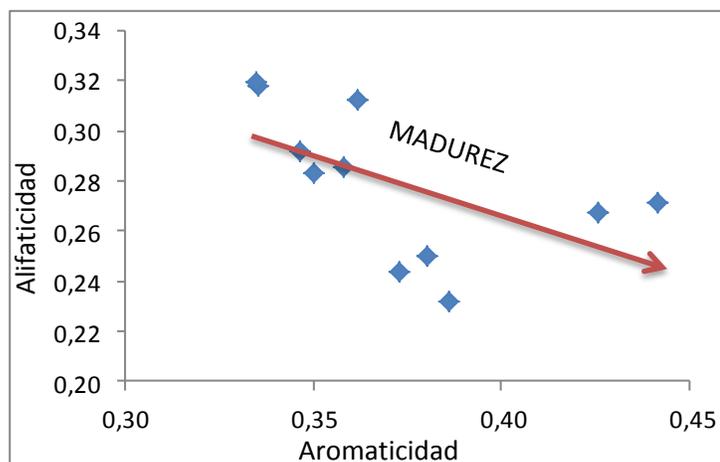


Figura 52. Correlación entre los índices alifaticidad y aromaticidad.

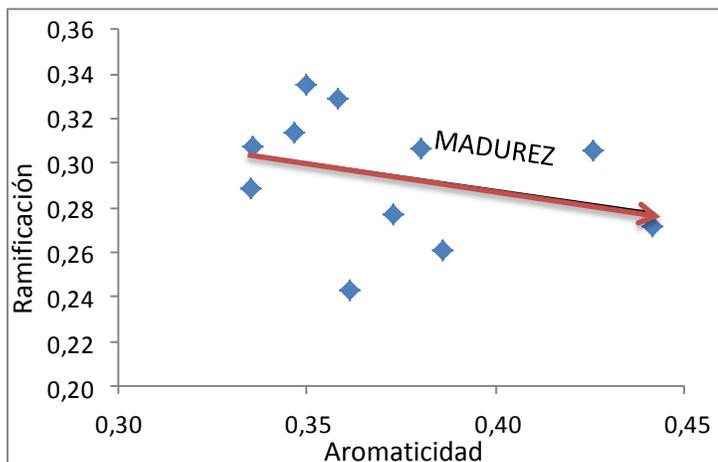


Figura 53. Correlación entre los índices ramificación y aromaticidad.

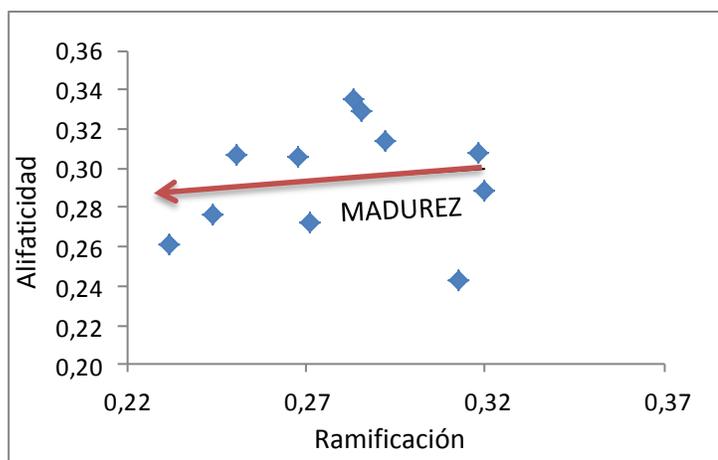


Figura 54. Correlación entre los índices alifaticidad y ramificación.

Es clara la tendencia de que los índices de aromaticidad, alifaticidad y ramificación pueden describir el proceso de madurez térmica. Sin embargo no se alcanza una perfecta correlación entre los índices ya que existen diferencias en la definición e intensidad de las señales alifáticas en las muestras de mayor madurez (TLM y TSA-01), lo que puede estar reflejando en la determinación de los índices. Además, una correlación de mayor comportamiento lineal probablemente se conseguiría sólo si se

tratará de una misma muestra sometida a madurez artificial con parámetros controlados, ya que en los casos estudiados son muchas las variables involucradas.

5.3.2.2.2 Índices de Lis *et al.* (2005)

La tabla 9 muestra los resultados obtenidos para los índices de aromaticidad propuestos por Lis *et al.* (2005).

Tabla 9. Índices de Lis *et al.* (2005).

| Muestra | Índice | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | AR1.1 | U | % U | AR1.2 | U | % U | AR1.3 | U | % U | AR2.1 | U | % U | AR2.2 | U | % U |
| QM-1 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,836 | 0,038 | 2,057 | 1,529 | 0,011 | 0,733 |
| QM-2 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,910 | 0,084 | 4,389 | 1,525 | 0,074 | 4,849 |
| QM-4 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,680 | 0,089 | 5,284 | 1,859 | 0,065 | 3,478 |
| QM-5 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,708 | 0,059 | 3,439 | 1,870 | 0,043 | 2,274 |
| QM-6 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,765 | 0,125 | 7,107 | 1,730 | 0,074 | 4,281 |
| QM-7 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 1,886 | 0,021 | 1,099 | 1,473 | 0,014 | 0,941 |
| TLM-03 | 0,357 | 0,105 | 29,544 | 0,052 | 0,014 | 27,482 | 0,146 | 0,040 | 27,589 | 15,591 | 1,716 | 11,008 | 2,253 | 0,043 | 1,902 |
| TLM-06 | 0,290 | 0,016 | 5,387 | 0,069 | 0,004 | 5,590 | 0,186 | 0,012 | 6,621 | 9,341 | 0,231 | 2,470 | 2,238 | 0,065 | 2,887 |
| TLM-07 | 0,216 | 0,028 | 13,149 | 0,045 | 0,006 | 12,567 | 0,102 | 0,013 | 12,639 | 10,961 | 0,451 | 4,111 | 2,292 | 0,032 | 1,392 |
| TLM-09 | 0,209 | 0,032 | 15,413 | 0,070 | 0,011 | 14,988 | 0,183 | 0,027 | 14,995 | 6,294 | 0,230 | 3,660 | 2,115 | 0,015 | 0,692 |
| TSA-01 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd | 3,637 | 0,136 | 3,753 | 2,191 | 0,045 | 2,068 |
| % U promedio | | | 15,873 | | | 15,157 | | | 15,461 | | | 4,398 | | | 2,318 |
| Muestra | Índice | | | | | | | | | | | | | | |
| | AR2.3 | U | % U | AR3.1 | U | % U | AR3.2 | U | % U | AR3.3 | U | % U | | | |
| QM-1 | 4,764 | 0,048 | 1,005 | 0,279 | 0,016 | 5,623 | 0,233 | 0,012 | 4,956 | 0,724 | 0,039 | 5,329 | | | |
| QM-2 | 3,429 | 0,229 | 6,670 | 0,476 | 0,033 | 7,019 | 0,380 | 0,024 | 6,280 | 0,855 | 0,074 | 8,630 | | | |
| QM-4 | 3,692 | 0,161 | 4,351 | 0,313 | 0,017 | 5,420 | 0,346 | 0,012 | 3,430 | 0,688 | 0,031 | 4,515 | | | |
| QM-5 | 3,815 | 0,113 | 2,955 | 0,368 | 0,020 | 5,402 | 0,402 | 0,018 | 4,512 | 0,821 | 0,042 | 5,108 | | | |
| QM-6 | 3,779 | 0,212 | 5,599 | 0,406 | 0,031 | 7,741 | 0,398 | 0,019 | 4,804 | 0,870 | 0,056 | 6,384 | | | |
| QM-7 | 3,637 | 0,038 | 1,034 | 0,433 | 0,017 | 3,960 | 0,338 | 0,011 | 3,108 | 0,835 | 0,033 | 3,942 | | | |
| TLM-03 | 6,374 | 0,197 | 3,086 | 3,366 | 0,379 | 11,258 | 0,486 | 0,014 | 2,922 | 1,376 | 0,053 | 3,886 | | | |
| TLM-06 | 5,988 | 0,274 | 4,575 | 1,378 | 0,140 | 10,166 | 0,330 | 0,032 | 9,604 | 0,883 | 0,096 | 10,871 | | | |
| TLM-07 | 5,205 | 0,101 | 1,940 | 1,560 | 0,244 | 15,647 | 0,326 | 0,049 | 14,948 | 0,741 | 0,113 | 15,221 | | | |
| TLM-09 | 5,528 | 0,047 | 0,841 | 2,567 | 0,185 | 7,200 | 0,863 | 0,047 | 5,419 | 2,255 | 0,141 | 6,257 | | | |
| TSA-01 | 4,958 | 0,148 | 2,993 | 0,326 | 0,029 | 8,780 | 0,196 | 0,015 | 7,859 | 0,444 | 0,038 | 8,483 | | | |
| % U promedio | | | 3,186 | | | 8,020 | | | 6,167 | | | 7,148 | | | |

nd: no detectado.

Como se ha justificado en el apartado de tratamiento de errores, sólo se han planteado interpretaciones sobre los índices de aromaticidad 2, a partir de las figuras 55, 56 y 57.

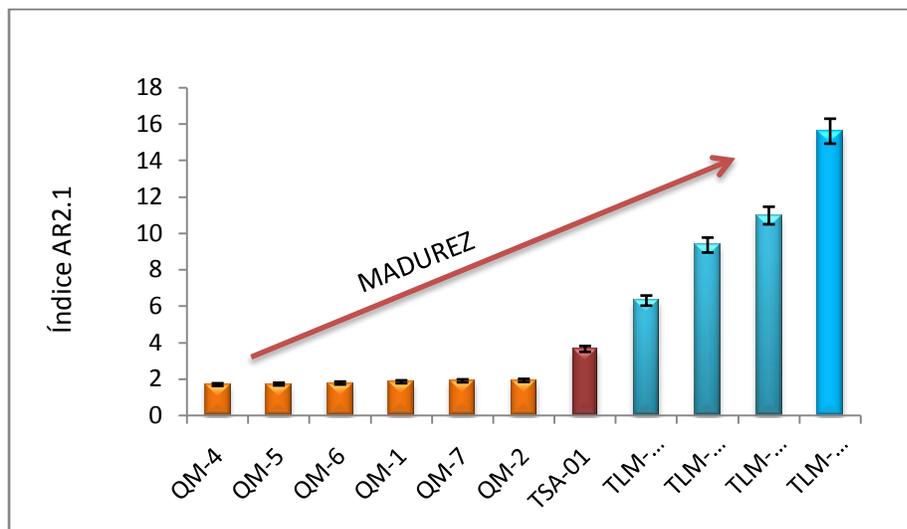


Figura 55. Índices de aromaticidad AR2.1 para muestras de querógeno QM. TLM y TSA-01.

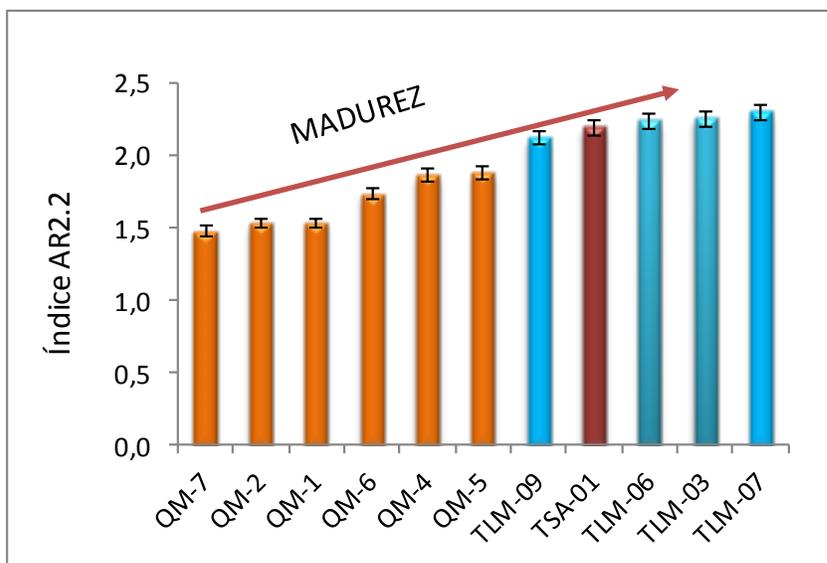


Figura 56. Índices de aromaticidad AR2.2 para muestras de querógeno QM. TLM y TSA-01.

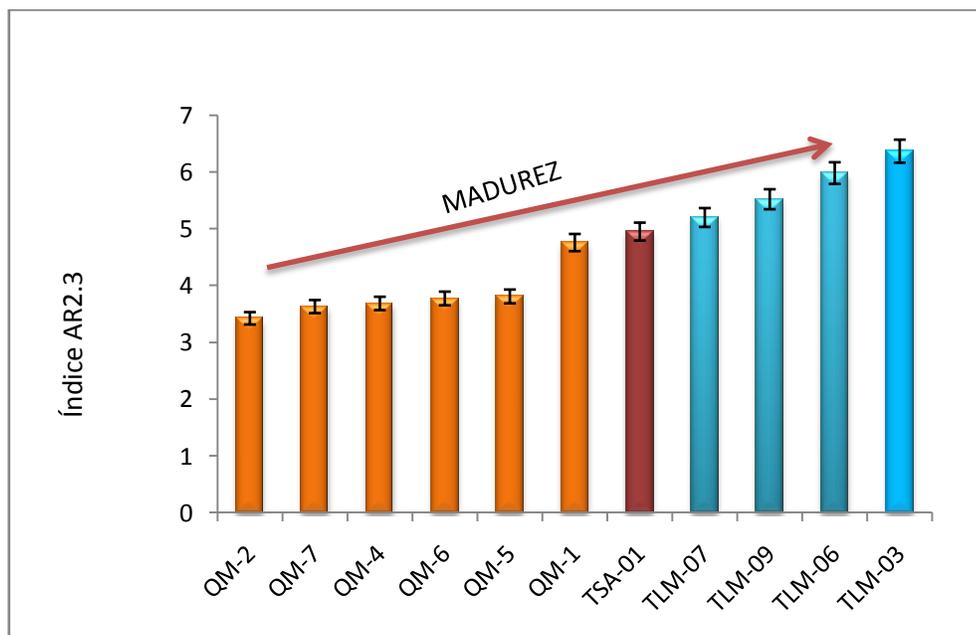


Figura 57. Índices de aromaticidad AR2.3 para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

Estos tres índices describen muy bien las diferencias en madurez de las muestras y al igual que los índices de aromaticidad, alifaticidad y ramificación propuestos por Lamontagne *et al.* (2001), dejan claro que el querógeno de Quebrada Maraca presenta un menor nivel de madurez respecto a las muestras de la Quebrada La Molina, mientras que la muestra Táchira-San Antonio presenta madurez intermedia entre los dos extremos.

Las correlaciones entre los índices son mostradas en las figuras 58, 59 y 60.

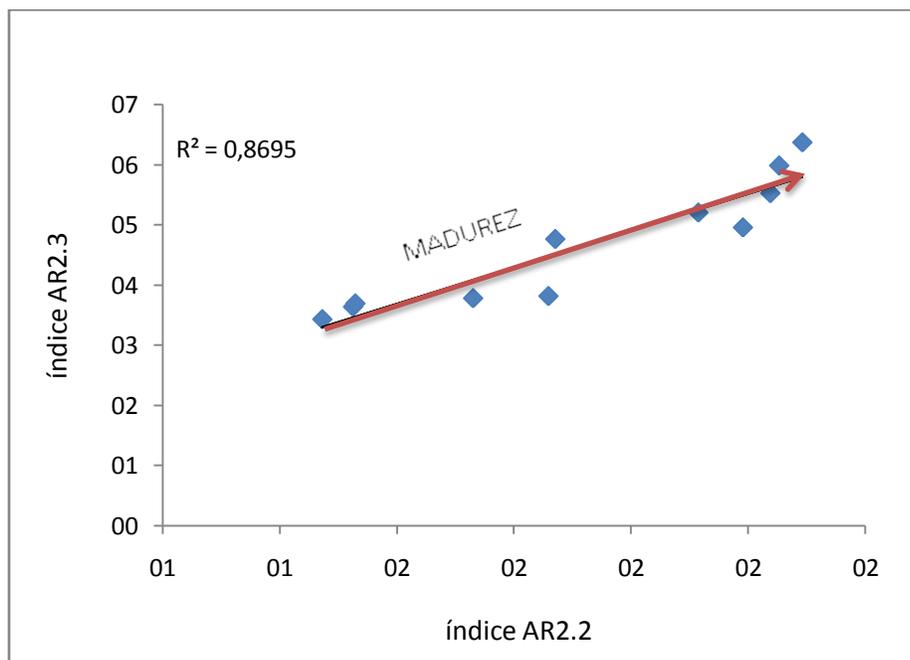


Figura 58. Correlación entre los índices de aromaticidad AR 2.3 y AR2.2

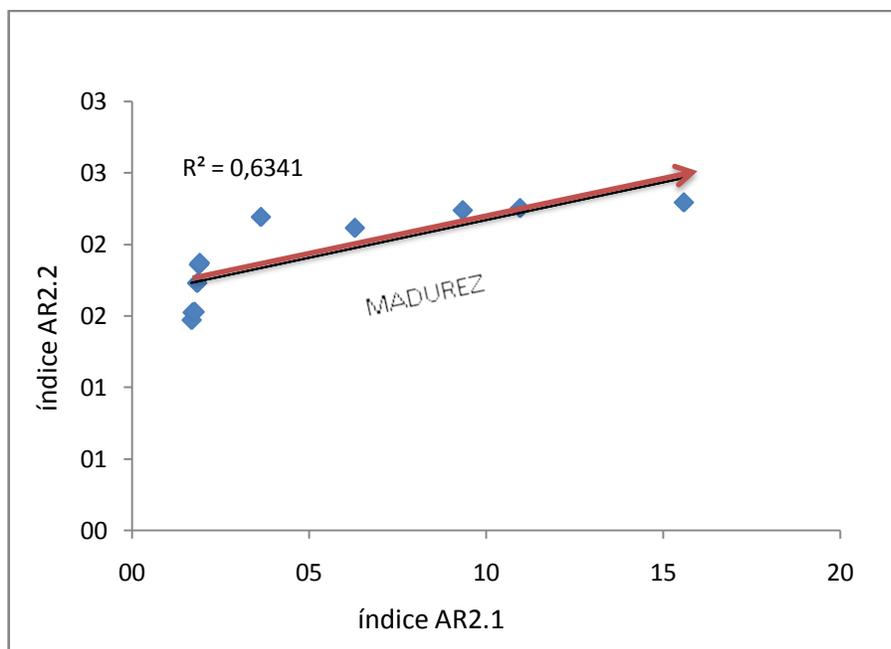


Figura 59. Correlación entre los índices de aromaticidad AR2.2 y AR2.3

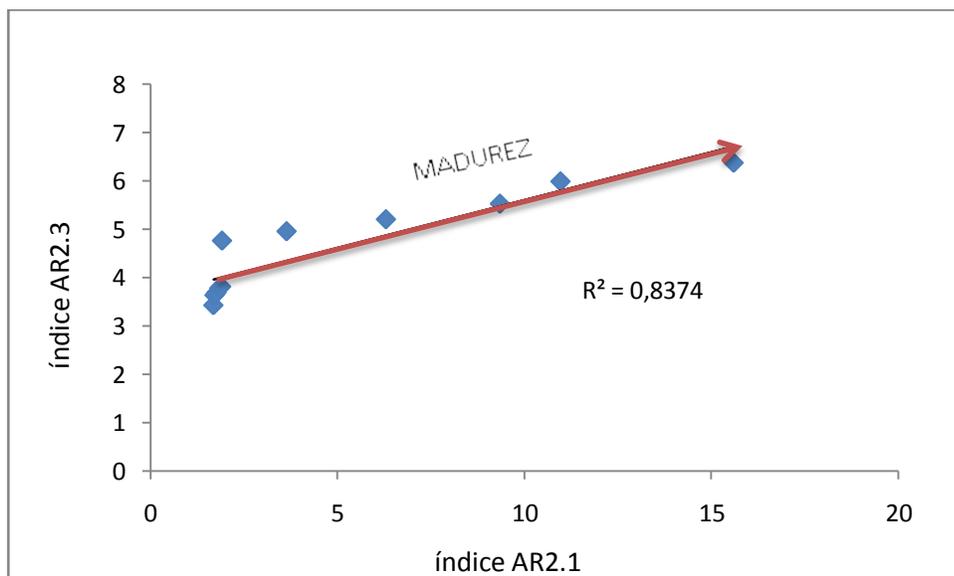


Figura 60. Correlación entre los índices de aromaticidad AR2.3 y AR2.1

En este caso, se observa que los tres índices guardan buena correlación (coeficientes de correlación que alcanzan valores de 0,85); de hecho, puede considerarse que la estimación de cualquiera de ellos es útil para establecer ordenes de madurez de una serie de muestras de querógeno.

5.3.2.2.3 Índice de oxigenación

A diferencia del índice de carbonilo, los valores obtenidos para este índice (tabla 10) aumentan con el avance de la madurez, ya que al perderse los grupos funcionales oxigenados, el oxígeno remanente permanece en estructuras cíclicas constituyendo compuestos tipo éteres, por lo que la proporción relativa de este tipo de enlace (C-O-C) aumenta, mientras que las señales debidas a compuestos alifáticos disminuyen su intensidad por la pérdida de estos compuestos, que fácilmente salen expulsados por craqueo térmico del querógeno (Killops y Killops, 2005). Esta misma tendencia se ve reflejada en la figura 61.

Tabla 10. Índice de oxigenación.

| Muestra | Índice | | |
|-------------------|-------------|-------|--------|
| | Oxigenación | U | % U |
| QM-1 | 1,662 | 0,035 | 2,128 |
| QM-2 | 1,473 | 0,078 | 5,270 |
| QM-4 | 1,265 | 0,072 | 5,692 |
| QM-5 | 1,171 | 0,043 | 3,633 |
| QM-6 | 1,639 | 0,118 | 7,194 |
| QM-7 | 1,796 | 0,025 | 1,415 |
| TLM-03 | 7,988 | 0,888 | 11,119 |
| TLM-06 | 3,832 | 0,144 | 3,767 |
| TLM-07 | 5,869 | 0,250 | 4,267 |
| TLM-09 | 4,265 | 0,156 | 3,656 |
| TSA-01 | 2,446 | 0,100 | 4,109 |
| U promedio | | | 4,750 |

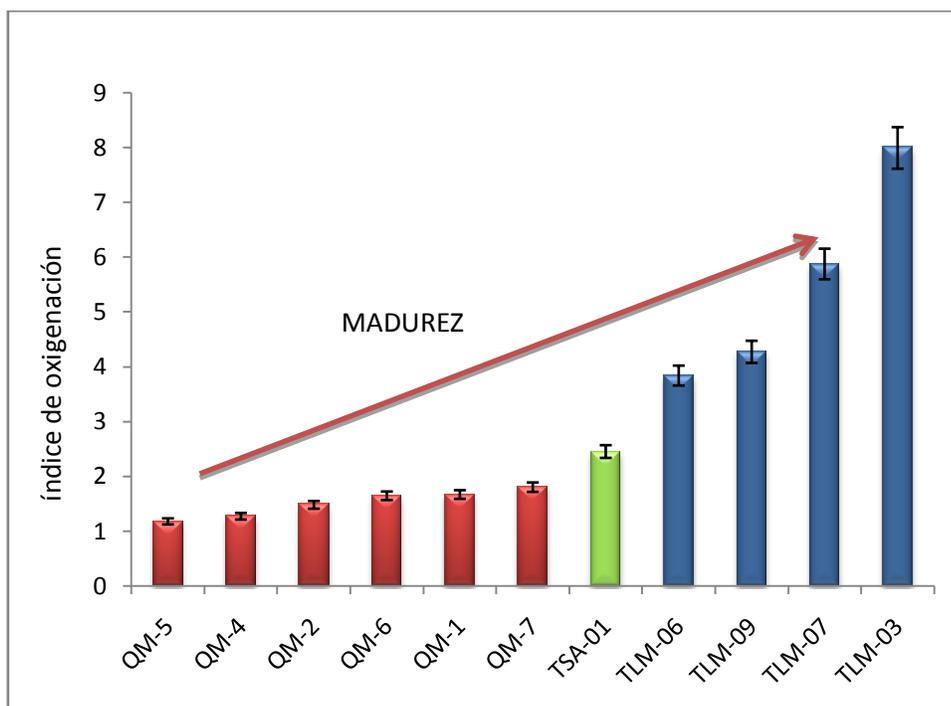


Figura 61. Índice de oxigenación para muestras de querógeno QM, TLM y TSA-01.

En principio, a partir del índice de oxigenación propuesto también se observa como las muestras TLM son las que poseen el mayor nivel de madurez en contraste con las muestras QM, mientras que TSA-01 presenta madurez intermedia-entre QM y TLM. Sin embargo, no es sencillo comprender la persistencia de grupos funcionales oxigenados aun en madurez avanzada, los enlaces C-O y C=O son lo suficientemente débiles para romperse por craqueo térmico durante la maduración del querógeno y así causar la pérdida de oxígeno.

Aunque la tendencia en madurez es coherente con la obtenida por los demás indicadores, es necesario mejorar en el espectro las señales de infrarrojo de grupos funcionales oxigenados así como su análisis, para generar resultados correspondientes con el proceso geoquímico estudiado e independientes de las características de las facies orgánicas.

5.3.2.3 Correlación de los resultados obtenidos por IRTF-RD con parámetros obtenidos a partir de técnicas rutinarias de análisis en geoquímica orgánica.

Los índices de Lamontagne *et al.* (2001), Lis *et al.* (2005) y de oxigenación se han correlacionado con la temperatura máxima de pirólisis, obtenida por pirólisis Rock-eval (Cabrera, 1985; García, 2003 y Quero, 2006) (figura 62), a manera de verificar su efectividad como indicadores de madurez térmica relativa para un grupo de muestras de querógeno.

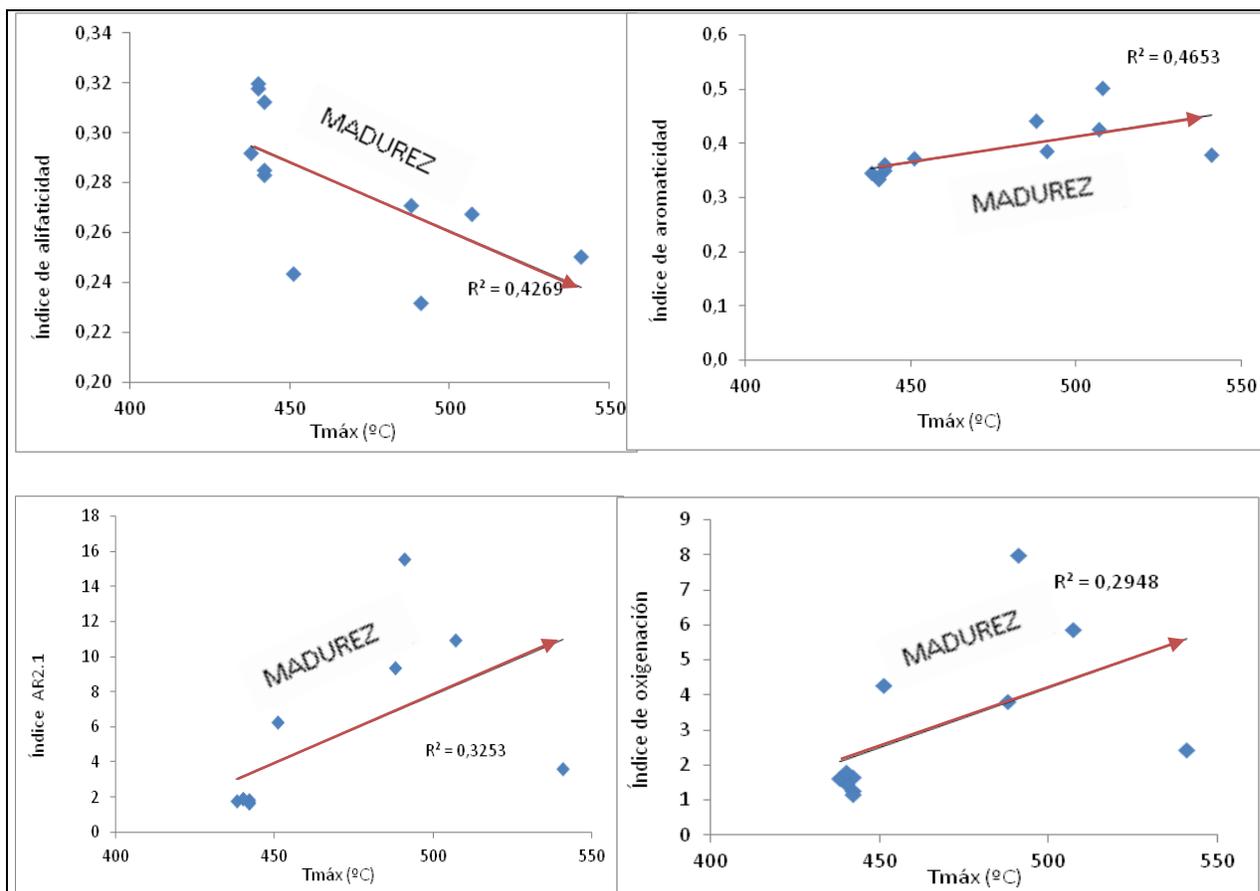


Figura 62. Correlación de los índices de aromaticidad, alifaticidad, AR2.1 y oxigenación, con la temperatura máxima de pirólisis (datos de $T_{máx}$ de Cabrera, 1985; García, 2003 y Quero, 2006).

El aumento en la temperatura máxima de pirólisis es un reflejo del aumento de la madurez en una muestra de querógeno (Killops y Killops, 2005) entonces se confirma que este proceso para la estructura del querógeno va acompañado de enriquecimiento de estructuras aromáticas (aumento de la aromaticidad), y pérdida de componentes alifáticos (disminución de la alifaticidad). El índice de oxigenación no está muy bien correlacionado con la $T_{máx}$, reafirmando la necesidad de profundizar en el análisis de la región del espectro representada en este indicador (grupos funcionales oxigenados).

Por otra parte, a continuación se correlaciona el índice de carbonilo con otros parámetros disponibles por grupo de muestras (biomarcadores) (figura 63), para probar

si dentro de un mismo grupo de muestras con características más similares, puede utilizarse este índice obtenido a partir de IRTF-RD como indicador de madurez.

Es importante resaltar que los terpanos tricíclicos son aquellos biomarcadores saturados cuya estructura se conforma a partir de seis unidades de isopreno. Se emplean las relaciones C_{23-3}/C_{24-3} y C_{23-3}/C_{21-3} para obtener información sobre la madurez térmica. Con el incremento de la madurez del crudo o bitumen, C_{23-3} disminuye respecto a C_{21-3} y aumenta respecto a C_{24-3} (Peters *et al.*, 2005). Por su parte los esteranos constituyen una clase de biomarcadores saturados tetracíclicos construido a partir de seis unidades de isopreno que se deriva de los esteroides; típicamente se utilizan para determinar el tipo de materia orgánica que originó los hidrocarburos, en este caso se utiliza la isomerización de esteranos, dado que los isómeros S y $\beta\beta$ son más estables térmicamente respecto a los isómeros R y $\alpha\alpha$, de manera con el avance de la madurez la relación $C_{29}20S/(C_{29}20S+C_{29}20R)$ aumenta, alcanzando el equilibrio en los valores 0,52-0,55 en ventana de petróleo (Peters *et al.*, 2005).

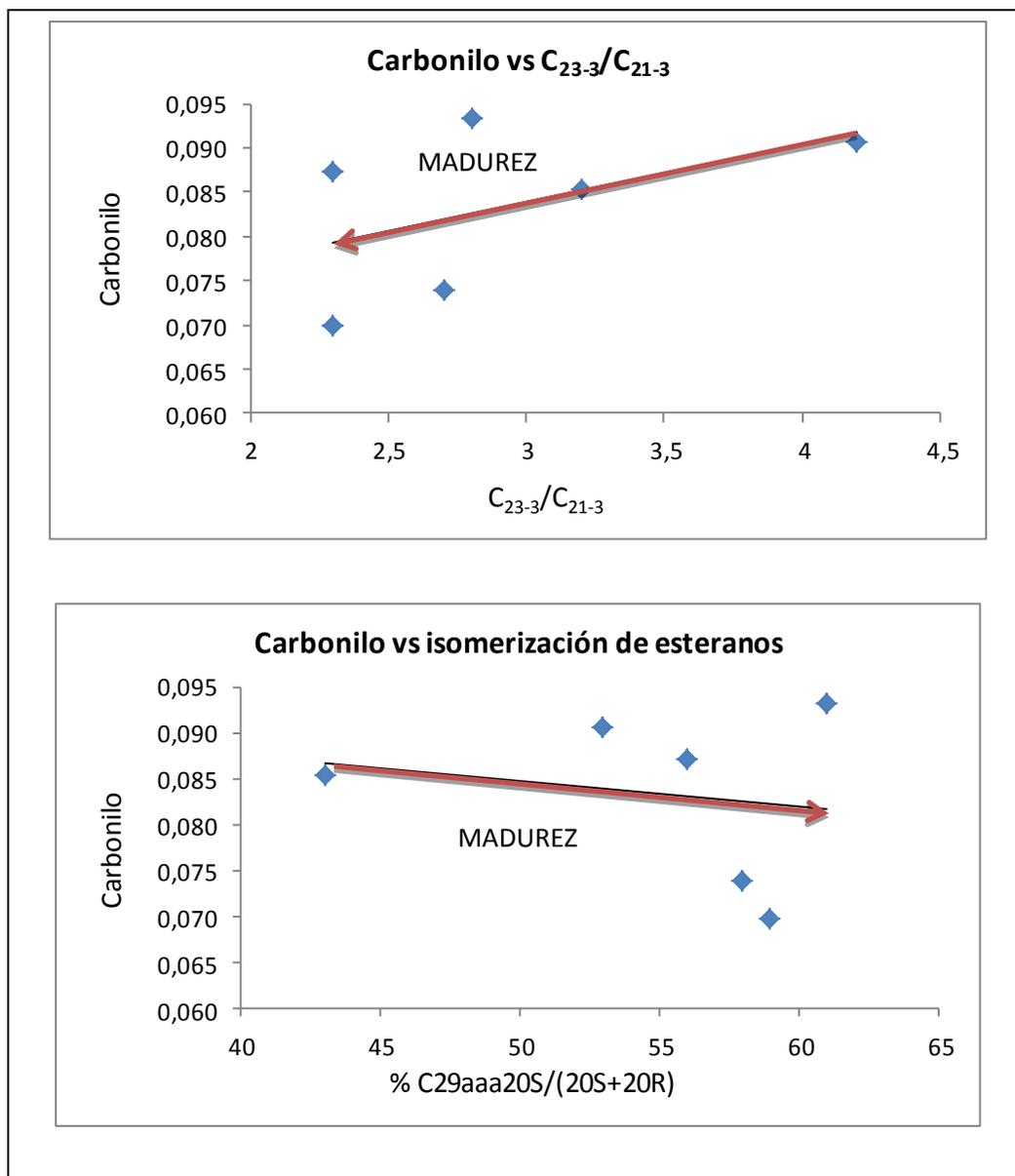


Figura 63. Correlación del índice de carbonilo con parámetros geoquímicos de las muestras QM (datos geoquímicos de García, 2003).

De acuerdo con la figura 63, el índice de carbonilo puede describir características de madurez térmica para muestras con características prácticamente idénticas. Con el avance de la madurez, la relación C_{23-3}/C_{21-3} (determinada en bitumen) disminuye por la generación de compuestos estructuralmente cada vez más sencillos, mientras que la proporción de enlaces C=O disminuye por la pérdida de grupos funcionales. Por otro

lado, en este mismo proceso la isomerización de esteranos(C_{29}) aumenta hasta alcanzar el equilibrio, siendo inversamente proporcional al índice de carbonilo. Sin embargo, con los análisis llevados a cabo no es posible calificar al índice de carbonilo como un parámetro útil para caracterizar querógenos.

6.- CONCLUSIONES

- La proporción de 5% de querógeno en KBr se considera la relación optimizada para el análisis, ya que genera espectros bien definidos en ausencia de inversión de señales y con la menor influencia de agua por humedad absorbida en el KBr. Estos dos fenómenos se favorecen a medida que disminuye el contenido de querógeno en la mezcla, mientras que la intensidad de las señales es inversamente proporcional a la cantidad de querógeno en la misma.
- Las señales características en espectros de IRTF-RD obtenidas para querógenos corresponden a las bandas centradas en las frecuencias 3430, 3050, 2953, 2923, 2856, 1600, 1700, 1453, 1375 cm^{-1} , junto con las regiones más complejas de 1315-1122, 900-700 y 682-641 cm^{-1} . Registrando señales en los intervalos 3800-2800 cm^{-1} y 1800-600 cm^{-1} para las QM y en los intervalos 3800-2800 cm^{-1} y 1850-600 cm^{-1} para las muestras TLM y TSA-01.
- La superior intensidad relativa de las señales en la región 1315-1122 y las características de la señal en 1700 de las muestras TLM y TSA-01 en comparación con las QM, evidencian que el querógeno constituyente de las primeras posee un mayor contenido original de grupos funcionales oxigenados. Este comportamiento se ajusta al hecho de que en la zona del Táchira, las condiciones en el ambiente de sedimentación presentaron un mayor carácter de ambiente terrestre.
- Las señales que mejor describen cualitativamente el proceso de madurez térmica corresponden a estiramiento y doblamiento alifático (2953, 2923, 2856, 1453 y 1375 cm^{-1}) que pierden intensidad relativa con el aumento de la madurez, hasta volverse casi imperceptibles en muestras sobremaduras (TLM); y las señales de

estiramiento y doblamiento aromático (1604, 900-700 y 682-641 cm^{-1}) que ganan intensidad relativa con el aumento de la madurez.

- La presencia de señales intensas, correspondientes a grupos funcionales oxigenados en muestras maduras y sobremaduras puede relacionarse con el contenido de oxígeno remanente en el querógeno, difícil de eliminar y asociado principalmente a compuestos tipo éter.
- Aunque acarrea mayor complejidad en la preparación de la muestra, la técnica IRTF por transmisión genera espectros con comportamiento muy similar al de los obtenidos por reflectancia difusa. Las señales permiten identificar cambios debidos a los procesos de madurez térmica y características de las facies orgánicas.
- El error asociado a los espectros está íntimamente relacionado con la repetibilidad de los criterios establecidos para el proceso de preparación de la muestra y para el procesamiento de los espectros, más no con las características composicionales y estructurales de los componentes de la muestra.
- Los índices que mejor describen las características de las facies orgánicas son ACSI_1 , ACSI_2 , ACSI_3 y ACSI_5 , con errores alrededor de 5%. Los criterios no han permitido identificar la facies pero han descrito un comportamiento coherente en las muestras, indicando que hacia la zona del Táchira (TLM y TSA-01) aumenta el carácter de ambiente terrestre en comparación con la zona de Perijá (QM).
- Los índices que mejor describen el proceso de madurez térmica son los índices de aromaticidad, alifaticidad y ramificación, con errores inferiores al 5%. La aromaticidad aumenta con la madurez, mientras que la alifaticidad y ramificación disminuyen con el avance de este proceso. Adicionalmente se encuentran los

índices de aromaticidad AR2, con errores inferiores al 5%. El valor de estos índices muestra un aumento a medida que incrementa el nivel de madurez.

- El índice de oxigenación propuesto en esta investigación arrojó un error inferior al 5% y muestra un aumento directamente proporcional al nivel de madurez del querógeno. Este índice reflejó una tendencia en madurez similar a la obtenida por los demás indicadores pero su independencia de las características de las facies orgánicas debe ser verificada.
- Los índices característicos de madurez y facies orgánicas pueden ser correlacionados con otros parámetros obtenidos mediante técnicas rutinarias de análisis en geoquímica orgánica, como temperatura máxima de pirolisis.

7.- RECOMENDACIONES

- Diseñar un mecanismo para automatizar o semiautomatizar la preparación de las muestras y de la matriz de KBr (pulverizado y tamizado), con el fin de mejorar la repetibilidad del método y conseguir varianzas espectrales más similares para todas las muestras de querógeno.
- Crear un mecanismo para cuantificar o eliminar el contenido de agua absorbida por humedad y de esta manera poder utilizar las señales de la región 3800-3000 cm^{-1} para definir índices composicionales adicionales, que describan especialmente el contenido de compuestos como ácidos carboxílicos en el querógeno. También para mejorar la discriminación entre las proporciones de 3% y 5% querógeno/KBr para su uso en el análisis de querógeno por IRTF-RD.
- Diseñar una herramienta que permita establecer un valor numérico relativo del error de muestreo y error del método de análisis.
- Desarrollar la optimización para muestras de querógeno tipo I y III, también en diferentes niveles de madurez para evaluar la variación de la aplicabilidad de los índices aquí utilizados.
- Emplear los índices de Chen *et al.* (1998) para diferentes facies orgánicas y así verificar y diseñar posibles modificaciones, necesarias para que la utilización de estos índices conduzca a la identificación acertada del tipo de facies orgánica.
- Diseñar un método de deconvolución que admita la determinación de cualquiera de los índices utilizados en esta investigación.
- Emplear mayor número de muestras para reforzar el tratamiento estadístico de los índices.

8.-BIBLIOGRAFÍA

- African Development Bank and the African Union (2009). Oil and gas in Africa. *Supplement to the African Development Report*. New York: Autor, 233 p.
- Béhar, F. y Vandembroucke M. (1986). Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **41** (2), 173-188.
- Bushnev, D.; Burdel'naya, N.; Monkeev, M. y Gibranov, A. (2009). Chemical structure and ^{13}C NMR spectra of the kerogen of carbonaceous rock masses. *Doklady Akademii Nauk* **430** (5), 667-670.
- Cabrera, L. (1985). Estudio de las características generadoras de hidrocarburos de la Formación La Luna mediante hidropirólisis. Tesis de maestría no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 137 p.
- Charles, J.; Kuncheva, L.; Wells, B. y Lim I. (2009). Stability of kerogen classification with regard to image segmentation. *Mathematical Geosciences* **41**, 475-486.
- Chen, J.; Luo, P. y Li, J. (1998). Using kerogen FTIR parameters for determination of organic facies. *Chinese Science Bulletin* **43** (8), 681-684.
- Christy, A.; Kvalheim, O. y Velapoldi R. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: a modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy* **9**, 19-27.
- Dieudonné, J. (1987). Panorama de las matemáticas puras, la elección bourbakista. Bordas, Paris. Reverté SA., 271 p.
- Durand, B. (1980). Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks. Paris. Éditions Technip, 519 p.
- Garbán, G. (2010). Geoquímica y estratigrafía del Miembro Ftanita de Táchira (Cretácico tardío), Formación La Luna, Venezuela Occidental: implicaciones paleoceanográficas y paleoambientales. Tesis de doctorado no publicada. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 305 p.

- García, J. (2003). Correlación entre parámetros fisicoquímicos de asfaltenos y parámetros clásicos indicadores de madures de rocas fuente: formación La Luna, sección Quebrada Maraca, Cuenca de Maracaibo. Tesis no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 55 p.
- Gonzalez, C.; Iturralde, J. y Picard, J. (1980). Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Caracas, Venezuela. Ediciones FONINVES. vol I, 405 p.
- Google (2011). Google maps [software en línea]. California: Google Inc.
- Harvey, D. (2000). Modern Analytical Chemistry. USA. Mc Graw Hill, 798 p.
- International Energy Agency (2011). Key world energy statistics. Paris: Autor, 82 p.
- Itriago, C. (1999). Características paleoambientales en la formación La Luna Quebrada Maraca, estado Zulia, Venezuela. Tesis no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 74 p.
- Kiefer, W. y Long, D. (1982). Non-linear raman spectroscopy and its chemical applications. Dordrcht, Holland. D. Reidel Publishing Company, 643 p.
- Killops, S. y Killops, V. (2005). Introduction to organic geochemistry. 2^{da} edición. United Kingdom. Blackwell publishing, 393 p.
- Kister, J. y Pieri, N. (1996). Effects of preheating and oxidation on two bituminous coals assessed by synchronous UV fluorescence and FTIR spectroscopy. *Energy y Fuels*, **10**, 948-957.
- Lamontagne, J.; Dumas P.; Mouillet, V. y Kister, J. (2001). Comparison by Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, **80**, 483 – 488.
- Lis, G.; Mastalerz, M.; Schimmelmann, A.; Lewan, M. y Stankiewicz, A. (2005). FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite

reflectance R_0 in type-II kerogens from Devonian black shales. *Organic Geochemistry* **36**, 1533-1552.

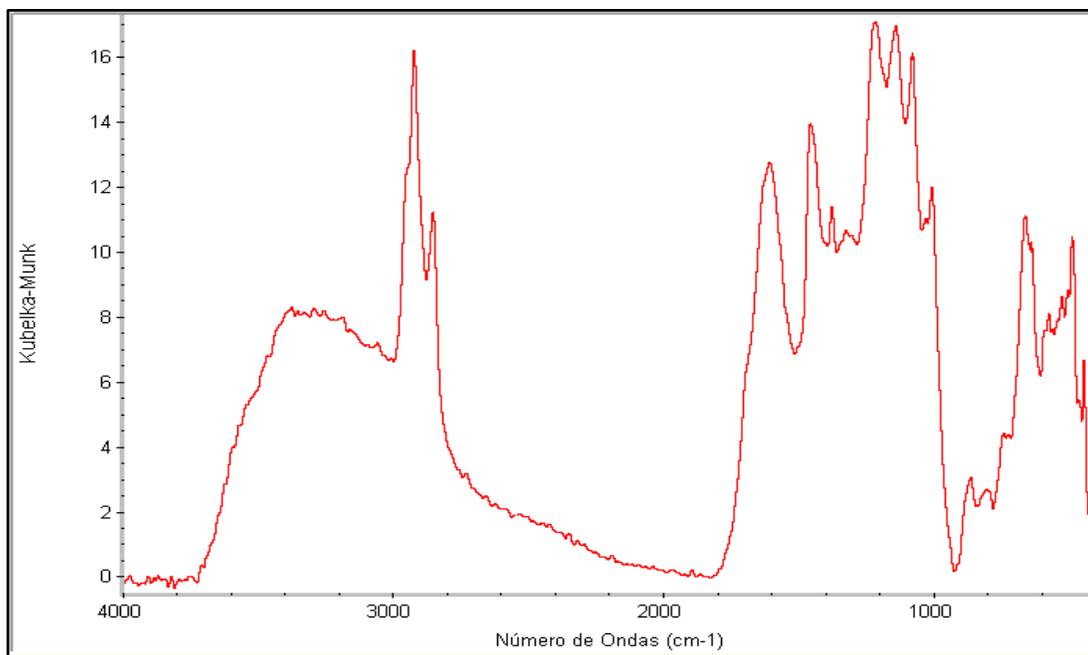
- Lo Mónaco, S.; López, L.; Rojas, H.; García, D.; Premovic, P. y Briceño, H. (2002). Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, southwestern Venezuelan basin. *Organic Geochemistry* **33**, 1593-1608.
- López, L. (2006). Guía de geoquímica orgánica. Trabajo no publicado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Lugo, P. (2008). Cuantificación y caracterización de la materia orgánica en rocas pre-cretácicas de Los Andes venezolanos. Tesis de doctorado no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 136 p.
- Macarulla, J. y Goñi, F. (2002). Biomoléculas, lecciones de bioquímica estructural. 3^{ra} edición. Barcelona, España. Reverté SA. 191 p.
- Mackenzie, F. (2005) Sediments, diagenesis and sedimentary rocks. Oxford, United Kingdom. Elsevier Ltd., 446 p.
- Márquez, M. (2009). Caracterización geoquímica y petrográfica de rocas fosfáticas cretácicas, de la Formación La Luna, estado Táchira, Venezuela. Tesis no publicada. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 126p.
- Microsoft Office (2010). Microsoft Excel (versión 14.0.6023.1000 SP1) [software de cómputo]. United States of America: Microsoft Corporation.
- Omnic, Versión 7.3 [Programa de computación en CD]. (2001). Disponible: Thermo Electron Corporation.
- Palmer, C.; Bibb, S.; Jarvis, J. y Mrachek, L. (2003). Matemáticas prácticas. 2^{da} edición. Barcelona, España. Reverté SA., 622 p.
- Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G. y Vyvyan R. (2009). Introduction to spectroscopy. 4^{ta} edición. United States of America. Brooks/Cole Cengage Learning, 727 p.

- Permanyer, A.; Douifi, L.; Dupuy, N.; Lahcini, A. y Kister, J. (2004). FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies. Application to western Mediterranean oils. *Fuel* **84**, 159-168.
- Peters, K.; Clifford, C.; Walters, C. y Moldowan, J. (2005). The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in the environment and human history, Cambridge University Press. vol 1, 402 p.
- Pike Technologies Inc., 2004. EasiDiff diffuse reflectance accessory for IRTF spectrometers. Installation and user guide. Madison: Autor. (Part Number. 350-042003).
- Quero, V. (2006). Estudio de biomarcadores en bitúmenes de la formación La Luna, en las secciones de las quebradas La Chirirí y La Molina, estado Táchira. Tesis no publicada, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 63 p.
- Quero, V. (2007). Petroleum source rock evaluation of the La Luna formation at Táchira state sections, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* **30**, 326-335.
- Quintero, K. (2011). Caracterización de crudos venezolanos a través de la técnica de infrarrojo con transformadas de Fourier. Trabajo de ascenso no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, 138 p.
- Raymond, K. y Corkill, J. (1994). The microscale laboratory. Diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Education* **71** (8), A204.
- Resolution ProTM., Versión 5.1.0.8.22. [Programa de computación en CD]. Disponible: Varian, Inc.
- Robin, S. (2008). Infrared spectroscopy [Enciclopedia en línea]. AccessScience: editorial Mc Graw-Hill Companies. Disponible: <http://www.accessscience.com.htm> [Consulta: 2011, octubre 24].

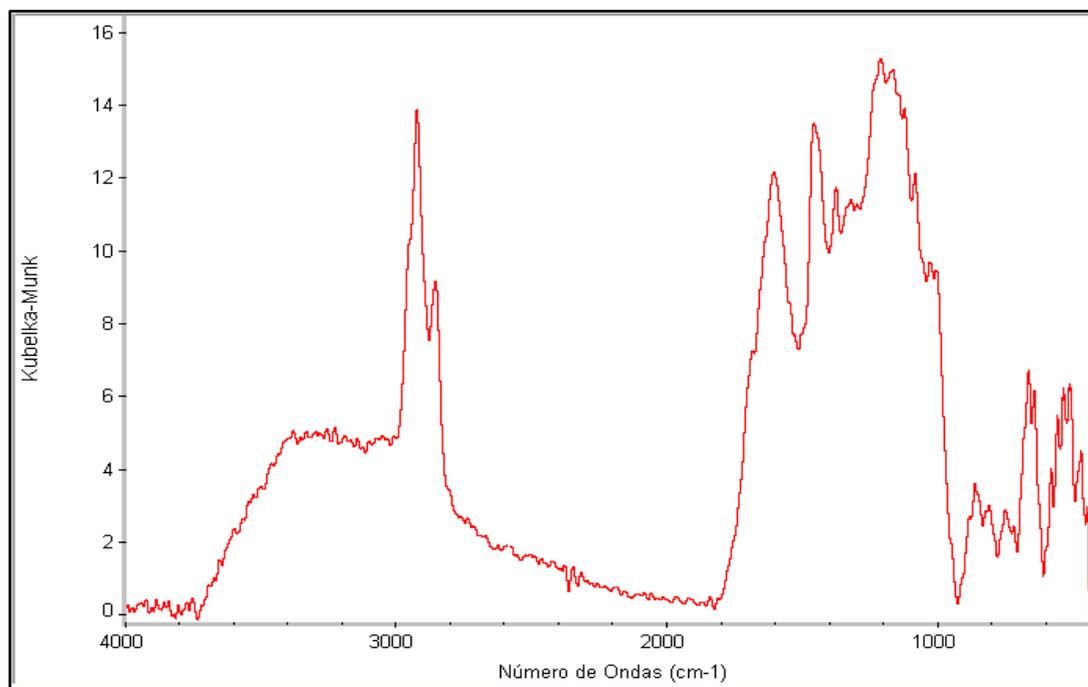
- Rouxhet, P.; Robin, P. y Nicaise, G. (1980). Characterization of kerogens and their evolution by infrared spectroscopy. En Durand, B. (Comp). Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks. Paris. Éditions Technip, 519 p.
- Rubinson, K. y Rubinson J. (2001). Análisis instrumental. Madrid. Prentice Hall, 872 p.
- Scherer, W. (1997). [Formación La Luna]. *Código estratigráfico de las cuencas petroleras de Venezuela* [Reseña en línea]. Disponible: <http://www.pdv.com/lexico/l170w.htm>. [Consulta: 2011, diciembre 4].
- Schwartz, M. (2005). Encyclopedia of coastal science. Dordrecht, Netherlands. Springer. 1211 p.
- Serway, R. y Jewett, J. (2005). Física para ciencias e ingeniería. 6^{ta} edición, México. Cengage Learning Editores. Vol. 2, 848 p.
- Silverstein, R.; Webster, F. y Kiemle, D. (2005). Spectrometric identification of organic compounds. 7^{ma} edición. New York. John Wiley & Sons, INC. 502 p.
- Smith, B. (2011). Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. 2^{da} edición. United States of America. CRC Press Taylor & Francis Group, 207 p.
- Talukdar, S.; Gallango, O. y Chin-A-Lien, M. (1986). Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin, Venezuela: an integrated basin study. *Organic Geochemistry* **10**, 261-279.
- Tissot, B. y Welte, D. (1984). Petroleum formation and occurrence. 2^{da} edición. Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 719 p.
- Vandenbroucke, M. y Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719-833.
- Whelan, J. y Farrington, J. (1992). Organic matter. Productivity, accumulation, and preservation in recent and ancient sediments. New York. Columbian University Press, 533 p.

ANEXOS

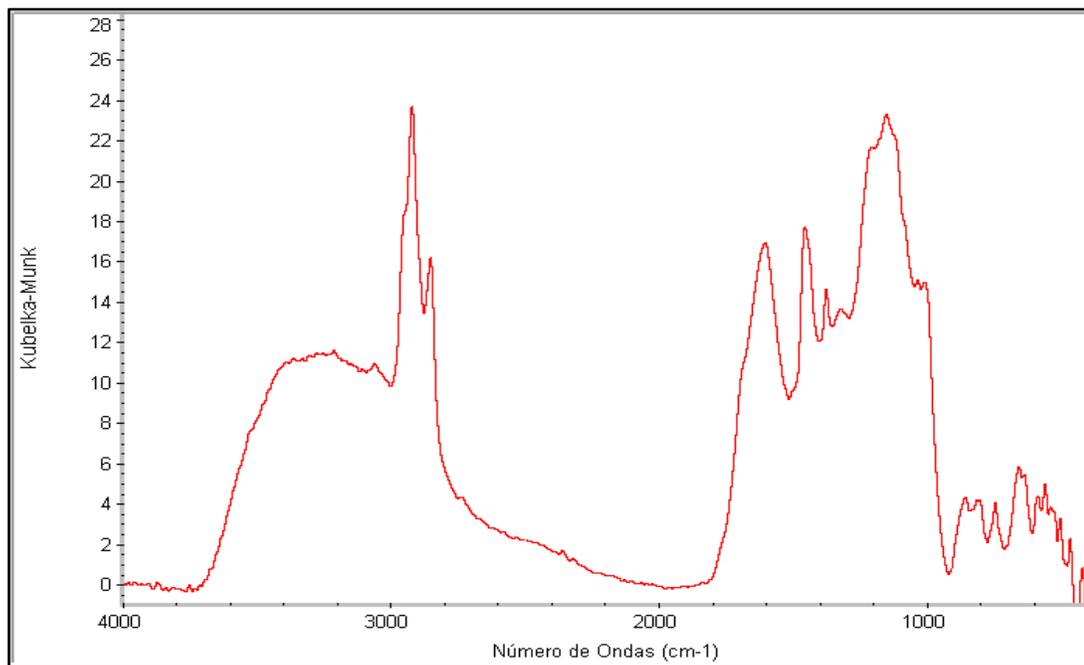
Anexo 1. Espectros IRTF-RD promedio para las diferentes muestras.



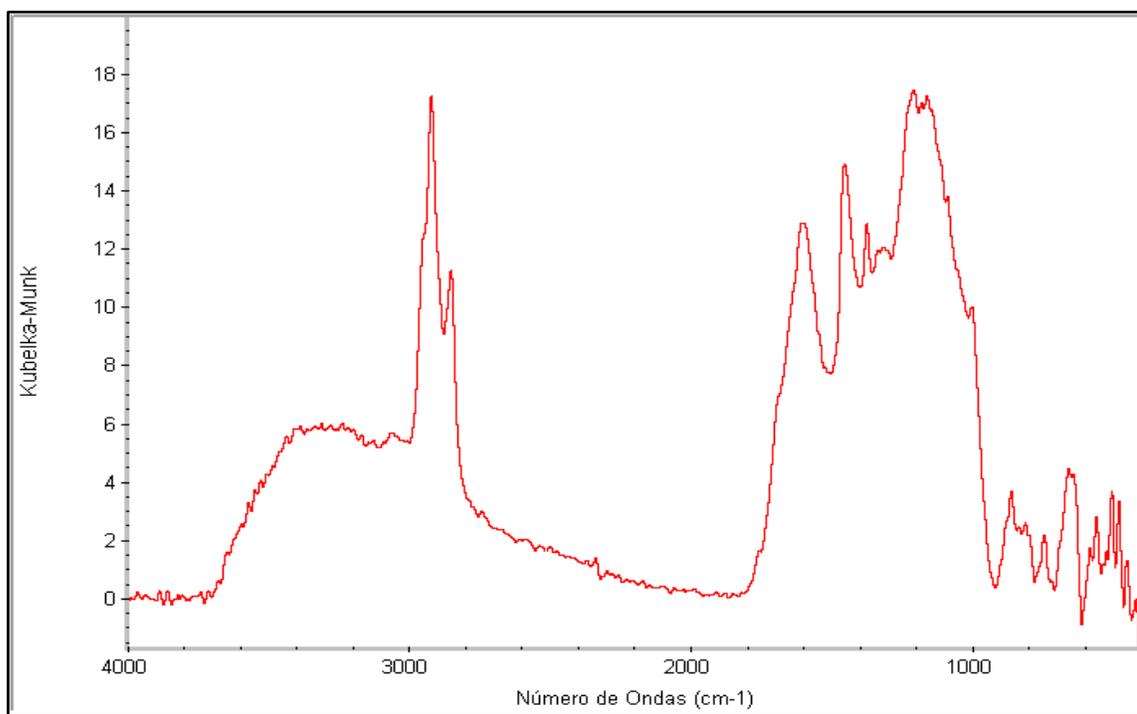
QM-1



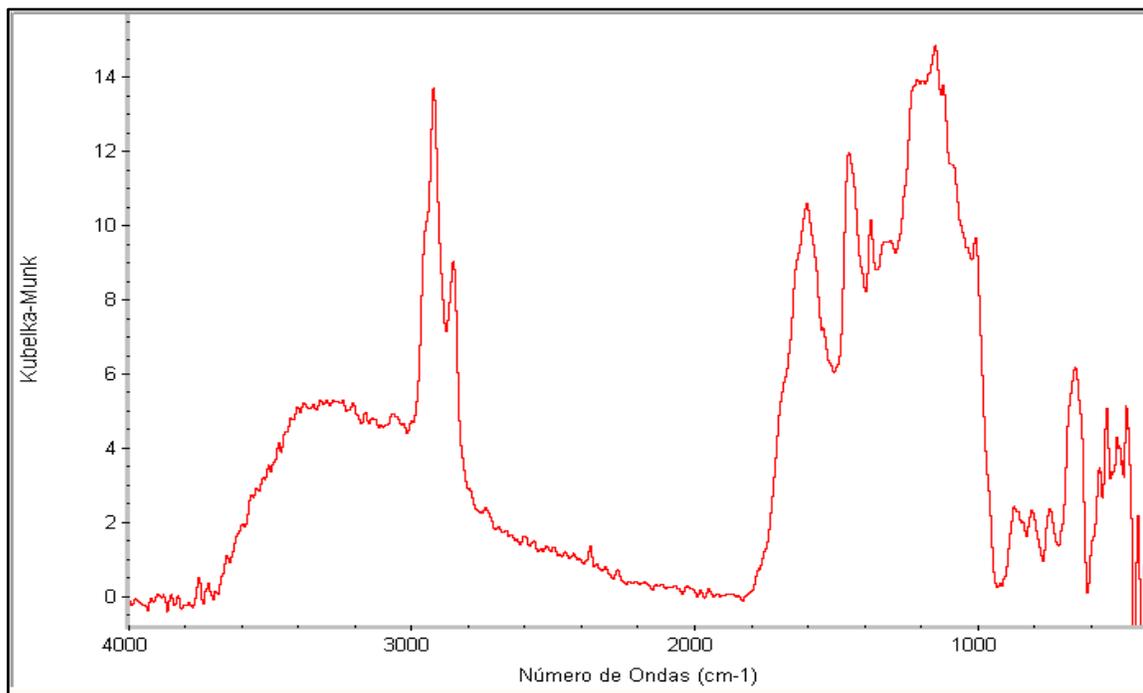
QM-2



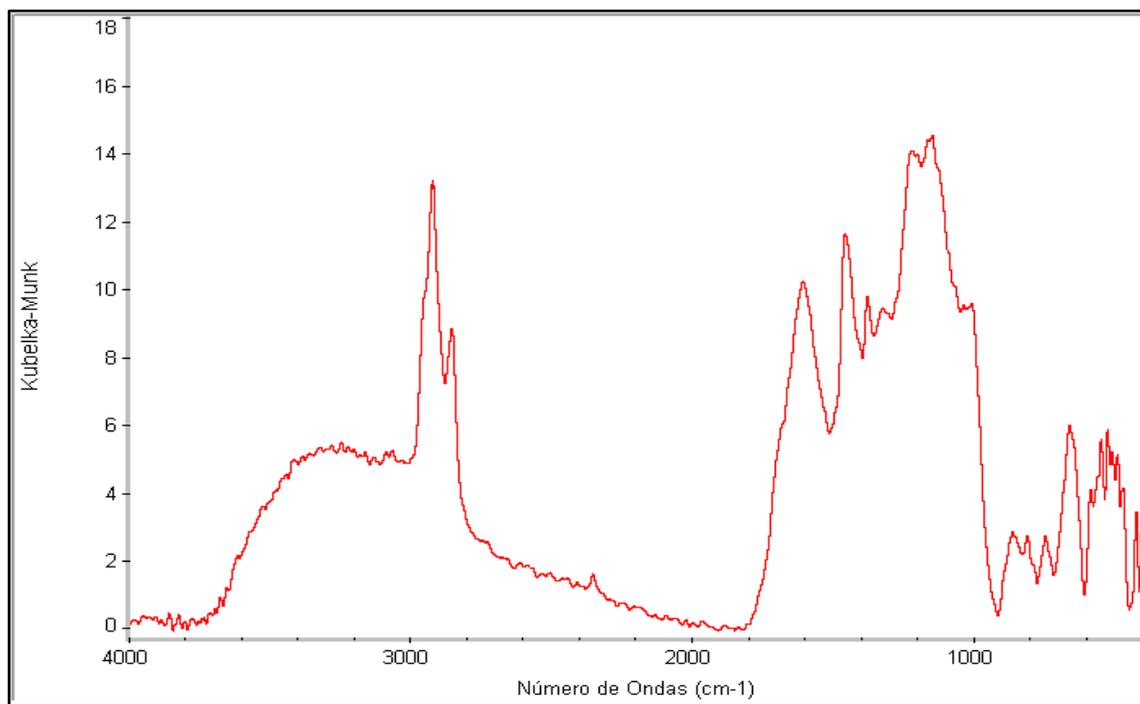
QM-4



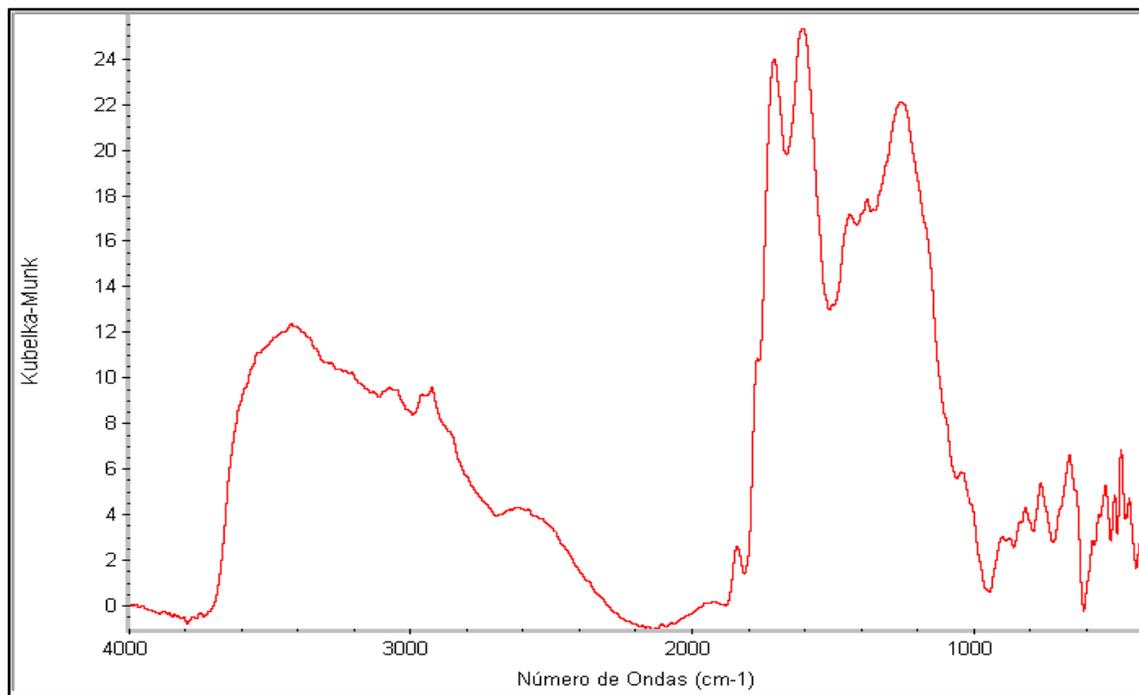
QM-5



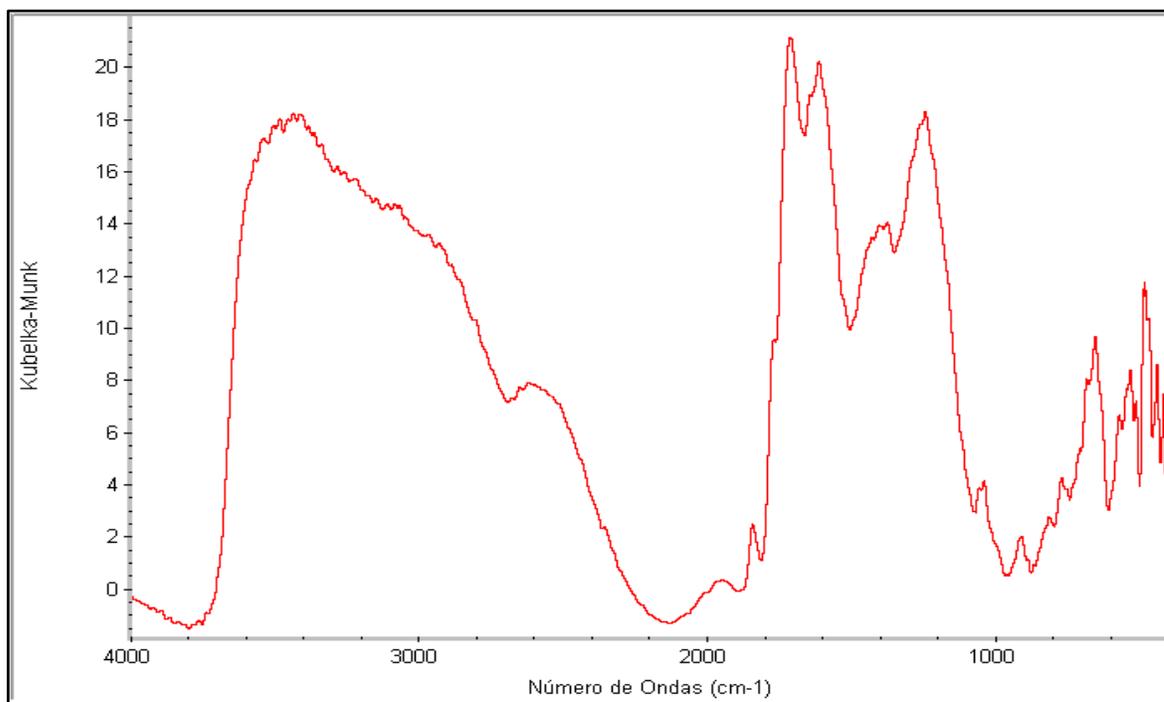
QM-6



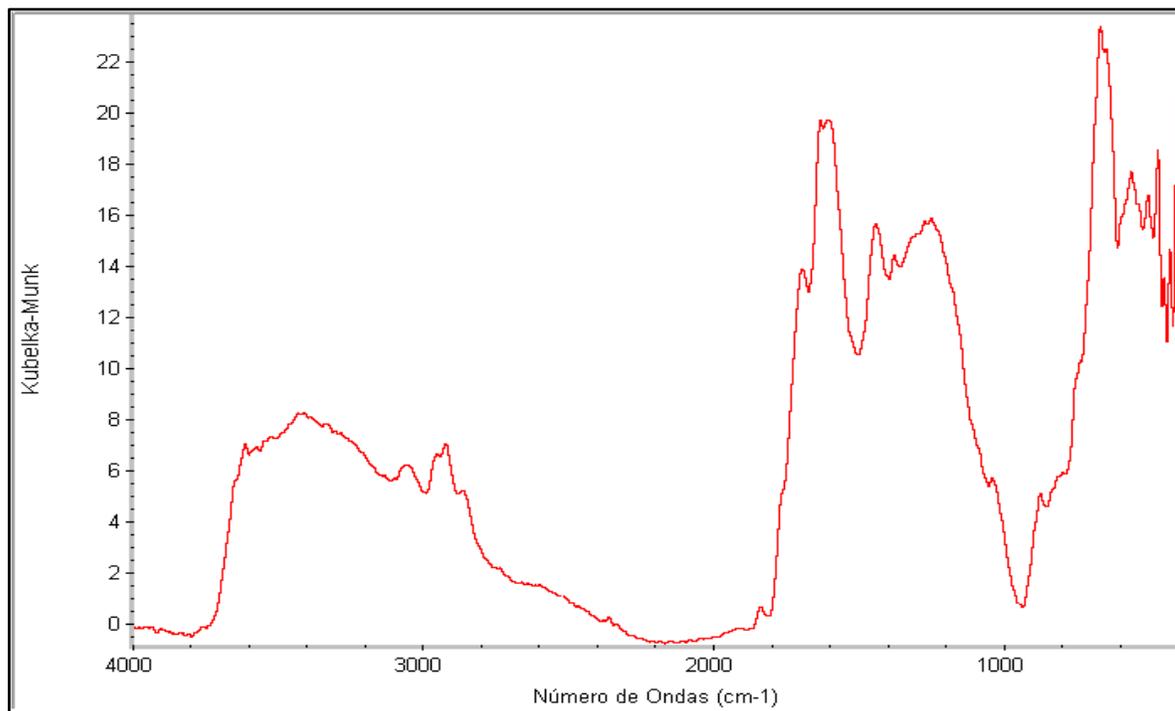
QM-7



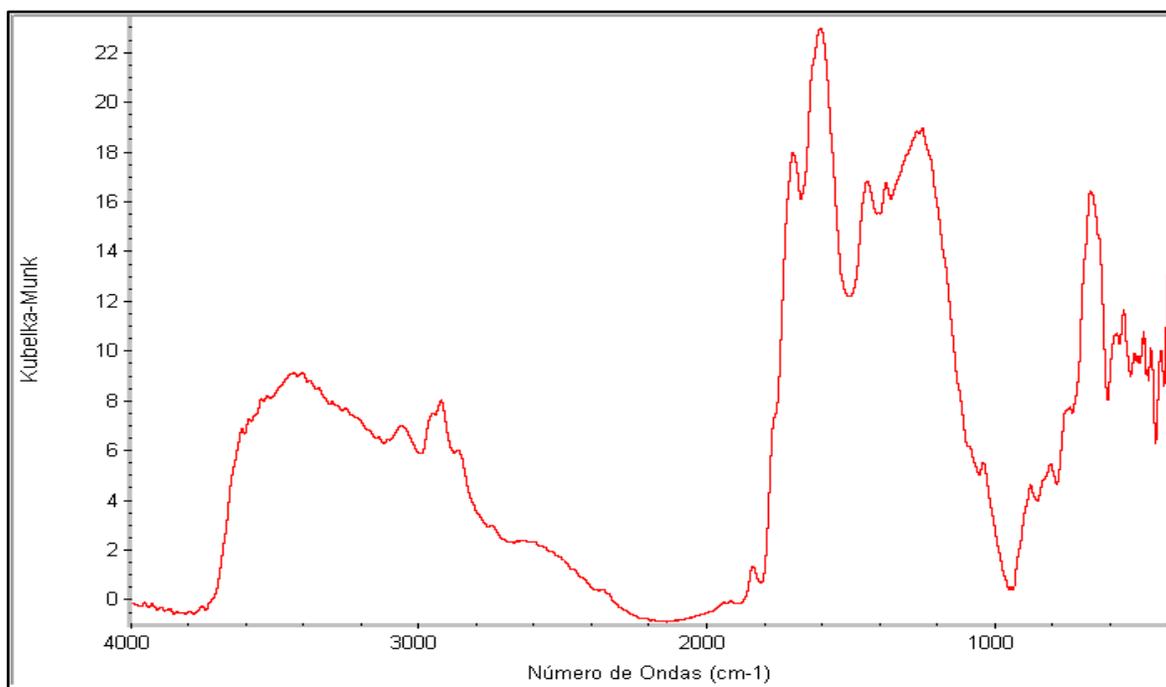
TLM-03



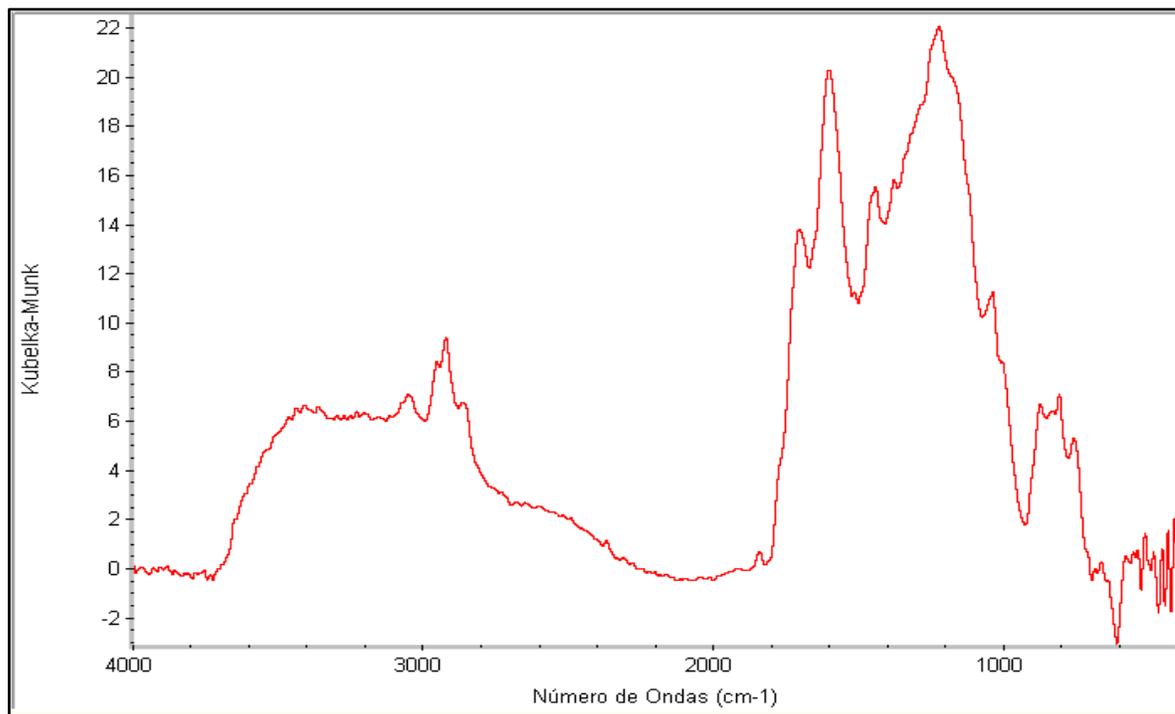
TLM-04



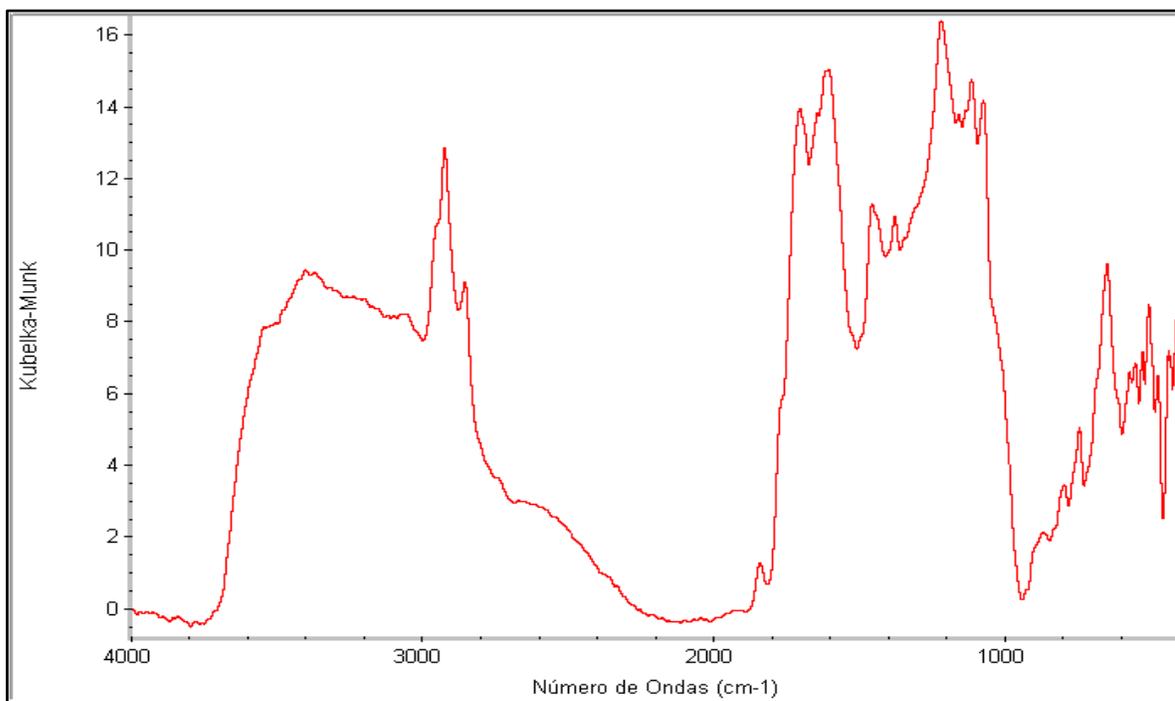
TLM-06



TLM-07

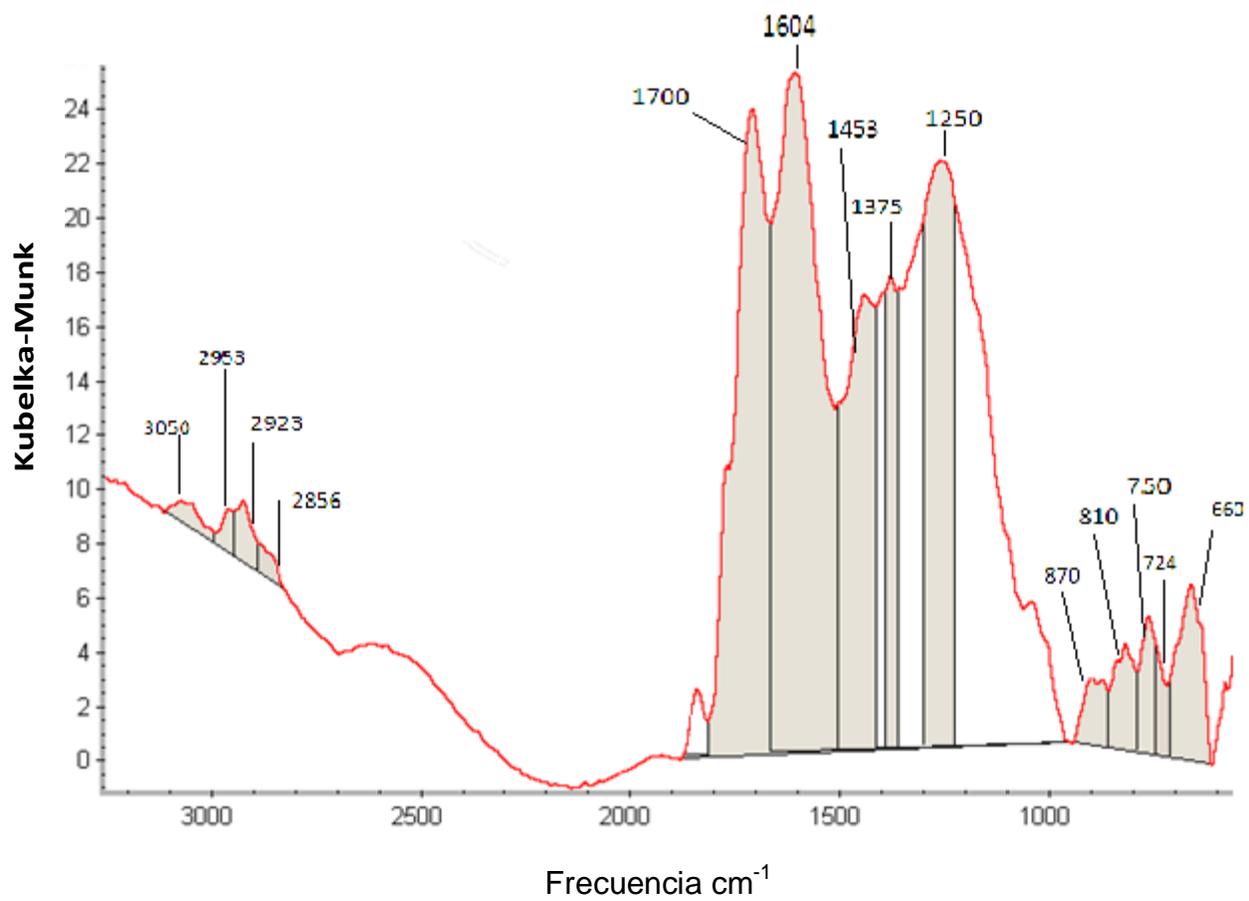


TLM-09



TSA-01

Anexo 2. Regiones de área cuantificada.



Anexo 3. Áreas cuantificadas.

| Señal (cm ⁻¹) | QM-1 | U | QM-2 | U | QM-4 | U | QM-5 | U | QM-6 | U | QM-7 | U |
|------------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| 2953 | 186,164 | 8,639 | 156,394 | 12,143 | 260,800 | 30,874 | 203,733 | 14,115 | 158,349 | 25,114 | 179,237 | 3,490 |
| 2923 | 460,998 | 13,324 | 432,463 | 19,686 | 712,023 | 47,202 | 555,906 | 25,351 | 421,279 | 37,574 | 389,585 | 4,535 |
| 2856 | 260,360 | 8,645 | 213,847 | 12,245 | 347,458 | 29,651 | 279,420 | 15,149 | 213,035 | 26,567 | 123,803 | 2,868 |
| 1840 | nd | nd |
| 1700 | 340,490 | 5,587 | 398,595 | 16,080 | 591,132 | 13,872 | 346,254 | 7,046 | 344,730 | 10,849 | 353,526 | 2,645 |
| 1604 | 1665,913 | 8,501 | 1533,199 | 45,040 | 2218,609 | 47,718 | 1775,174 | 24,477 | 1398,997 | 36,394 | 1306,473 | 7,772 |
| 1453 | 1089,509 | 5,737 | 1005,331 | 38,780 | 1193,597 | 32,622 | 949,082 | 17,158 | 808,610 | 27,495 | 887,175 | 6,464 |
| 1375 | 349,696 | 3,027 | 447,106 | 26,772 | 600,992 | 22,731 | 465,370 | 12,163 | 370,225 | 18,354 | 359,258 | 3,037 |
| 1250 | 1507,947 | 11,297 | 1182,493 | 48,953 | 1670,106 | 50,395 | 1216,993 | 22,023 | 1298,880 | 36,772 | 1243,629 | 13,329 |
| 870 | 89,552 | 4,642 | 166,119 | 14,345 | 159,925 | 5,528 | 135,749 | 5,627 | 118,643 | 6,948 | 125,943 | 7,159 |
| 810 | 61,697 | 6,001 | 102,590 | 13,636 | 162,830 | 7,319 | 140,685 | 8,096 | 92,715 | 8,584 | 89,387 | 6,325 |
| 750 | 59,850 | 9,298 | 73,429 | 9,952 | 77,554 | 2,666 | 76,110 | 9,437 | 69,752 | 4,374 | 58,989 | 4,500 |
| 724 | 42,254 | 5,783 | 40,310 | 8,618 | 12,940 | 3,553 | 29,325 | 9,726 | 40,917 | 5,163 | 25,553 | 4,674 |
| 682-641 | 544,193 | 22,006 | 323,371 | 26,899 | 223,228 | 11,345 | 318,069 | 21,206 | 361,099 | 13,159 | 309,549 | 12,174 |
| 3060 | nd | nd |

nd: no detectado.

U: incertidumbre asociada al cálculo de área, interpretada como desviación estándar de la medida.

| Señal (cm ⁻¹) | TLM-03 | U | TLM-04 | U | TLM-06 | U | TLM-07 | U | TLM-09 | U | TSA-01 | U |
|------------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|----------|---------|----------|--------|----------|--------|
| 2953 | 52,890 | 12,627 | nd | nd | 82,438 | 3,595 | 77,274 | 7,339 | 112,228 | 7,832 | 107,574 | 10,014 |
| 2923 | 104,394 | 13,225 | nd | nd | 134,370 | 3,658 | 124,913 | 5,942 | 172,528 | 9,160 | 294,836 | 14,074 |
| 2856 | 45,980 | 12,661 | nd | nd | 74,169 | 2,110 | 78,677 | 6,172 | 109,715 | 7,842 | 141,654 | 8,752 |
| 1840 | 95,546 | 2,671 | 89,632 | 4,853 | 29,756 | 1,171 | 56,982 | 3,059 | 17,764 | 2,348 | 51,765 | 2,352 |
| 1700 | 2244,133 | 24,110 | 2039,774 | 29,125 | 1073,725 | 16,450 | 1498,929 | 41,046 | 1144,714 | 4,391 | 1197,711 | 13,454 |
| 1604 | 3169,000 | 38,109 | 2537,172 | 35,268 | 2718,036 | 42,722 | 3078,594 | 27,029 | 2482,672 | 8,312 | 1978,681 | 23,560 |
| 1453 | 1406,707 | 20,730 | nd | 0,000 | 1214,605 | 29,415 | 1342,912 | 14,505 | 1173,957 | 7,110 | 903,105 | 15,270 |
| 1375 | 497,193 | 14,133 | nd | 0,000 | 453,932 | 19,501 | 591,434 | 10,229 | 449,148 | 3,466 | 399,117 | 10,958 |
| 1250 | 1623,592 | 32,092 | 1616,455 | 31,555 | 1115,142 | 36,228 | 1648,454 | 23,727 | 1682,433 | 4,865 | 1330,558 | 27,323 |
| 870 | 158,262 | 5,511 | 50,357 | 6,965 | 114,611 | 14,649 | 151,319 | 11,094 | 260,470 | 31,314 | 49,465 | 4,161 |
| 810 | 226,367 | 10,881 | 102,665 | 9,495 | 67,618 | 18,213 | 112,850 | 20,726 | 414,793 | 33,106 | 48,799 | 6,810 |
| 750 | 185,075 | 11,205 | 170,619 | 11,298 | 58,833 | 17,347 | 86,987 | 28,264 | 265,401 | 31,498 | 64,044 | 9,111 |
| 724 | 114,570 | 7,365 | 146,927 | 6,100 | 159,864 | 27,491 | 86,916 | 55,111 | 72,138 | 29,767 | 14,856 | 7,449 |
| 682-641 | 452,601 | 23,981 | 632,582 | 17,381 | 1015,104 | 81,212 | 664,936 | 177,026 | 142,825 | 46,440 | 298,931 | 32,426 |
| 3060 | 72,584 | 19,919 | nd | nd | 84,251 | 4,245 | 60,601 | 7,587 | 82,297 | 12,324 | nd | nd |

nd: no detectado.

U: incertidumbre asociada al cálculo de área, interpretada como desviación estándar de la medida.

Anexo 4. Desviación estándar promedio de los espectros.

| Muestra | Desviación estándar (Kubelka-Munk) |
|----------------|---|
| QM-1 | 0,431 |
| QM-2 | 0,825 |
| QM-4 | 1,018 |
| QM-5 | 0,649 |
| QM-6 | 0,940 |
| QM-7 | 0,213 |
| TLM-03 | 0,804 |
| TLM-04 | 0,683 |
| TLM-06 | 0,821 |
| TLM-07 | 1,247 |
| TLM-09 | 0,721 |
| TSA-01 | 0,605 |