

GEOQUÍMICA DE CRUDOS DE LA SUB-CUENCA DE BARINAS, VENEZUELA

GEOCHEMISTRY OF CRUDE OILS FROM BARINAS SUB-BASIN, VENEZUELA

Liliana López^{1,2} y Salvador Lo Mónaco²

RESUMEN

Se presenta el estudio geoquímico de crudos de diez campos (La Victoria, Guafita, Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita Hato, Mingo y Maporal) de la Sub-cuenca de Barinas, Venezuela. El estudio está enfocado a determinar el tipo de crudos, su correlación, el ambiente de sedimentación y la madurez de la roca fuente. Los crudos se clasifican como parafínicos nafténicos (La Victoria y Guafita) y aromáticos intermedios (Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Mingo, Hato y Maporal). Estos fueron probablemente generados por la misma roca fuente con variaciones en las litofacies y el potencial redox. Todos están constituidos por materia orgánica marina con variaciones en el aporte de materia orgánica terrestre. La concentración de azufre y los biomarcadores sugieren que los crudos de La Victoria y Guafita fueron generados a partir de materia orgánica sedimentada en facies siliciclásticas. Los de Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal fueron generados en facies calcáreas. Los indicadores de madurez térmica en los biomarcadores, sugieren una generación en etapa madura de la roca fuente. Sin embargo, los crudos de La Victoria y Guafita, fueron generados a un nivel de maduración relativamente menor en comparación al resto de los campos.

ABSTRACT

The word refers to the geochemical study of crude oils from ten fields (La Victoria, Guafita, Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo and Maporal) in the Barinas Sub-basin, Venezuela. The study focused on oils type, correlation, depositional paleoenvironment and degree of maturation of the source rock. The crude oils can be classified as paraffinic-naphthenic (La Victoria and Guafita) and aromatic intermediate (Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Mingo, Hato and Maporal). These were probably generated from a similar source-rock with variations in lithofacies and redox potential. All crude oils have been sourced from marine organic matter with a variation in terrigenous organic matter input. Sulfur concentration and biomarker suggest that La Victoria and Guafita were generated from organic matter deposited in a more siliciclastic lithofacies. From the Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita Hato, Mingo and Maporal seem to have been generated from a more calcareous lithofacies. Based on interpretation of thermal indicators from saturate and aromatic biomarkers, all crude oils studied were generated during peak levels of maturation of the source rock. However La Victoria and Guafita crude oils seem to have been generated at slightly lower thermal maturities than the other crude oils studied.

Palabras Claves: Sub-cuenca de Barinas, crudos, biomarcadores, madurez, litofacies.

Keywords: Barinas Sub-basin, crude oils, biomarkers, maturity, lithofacies.

INTRODUCCIÓN

Venezuela es un país de grandes recursos de hidrocarburos que están localizados en tres cuen-

cas: Maracaibo, Oriental y Barinas Apure o Sub-cuenca de Barinas. Esta última es la tercera en importancia en Venezuela debido al menor número de campos y a la cantidad de hidrocarburos que pueden ser recuperados de estos. Sin embargo, desde el punto de vista de la determinación de las características de los crudos acumulados en esta cuenca su estudio es

1. Miembro Corresponsable Nacional. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales. 2. Centro de Geoquímica. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias UCV, apartado 3895, Caracas 1010-A, Venezuela

interesante debido a que presentan diferencias en cuanto a su origen cuando se les compara con los crudos de las otras cuencas. Estas diferencias sugieren que la Formación La Luna de la cuenca de Maracaibo no es la roca fuente de estos crudos y se ha propuesto a la Formación Navay (Cretácico Tardío), la cual se considera un equivalente lateral de la Formación La Luna (Yoris *et al.*, 1997). Esto indica la posibilidad de la existencia de otras rocas fuente potenciales en Venezuela, o que existan diferencias en las características de las facies (litológicas y orgánicas) de la Formación La Luna que pudieron generar los crudos de la Sub-cuenca. Este trabajo presenta algunos aspectos relacionados al origen de los crudos de la Sub-cuenca de Barinas, como una contribución al entendimiento de los sistemas petroleros de Venezuela.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio

La Sub-cuenca de Barinas está ubicada en los estados Barinas y Apure (Fig. 1), por su volumen de recursos petrolíferos es la tercera en importancia en Venezuela (Kisser, 1992). En el estado Barinas la producción de hidrocarburos se concentra en una sola área de aproximadamente 314 km², que incluye los campos Caipe, Silvan, Palmita, Estero, Hato y Maporal, con extensiones al oeste donde se ubican los campos Mingo, Páez, Silvestre y Sinco (González *et al.*, 1980). Las principales rocas yacimientos son las formaciones Escandalosa, Brugita (Cretácico), Grupo Orocué (Paleoceno), Mirador-Guafita (Miembro Arauca; Eoceno Oligoceno) (Ortega *et al.*, 1987; Yoris *et al.*, 1997).

Experimental

Se analizaron 66 muestras de la Sub-cuenca de Barinas, ubicadas en los campos Guafita (GF = 16), La Victoria (LV = 5), Caipe (CA = 4), Silvestre (SSW = 8), Sinco (SX = 7), Silvan (SNW = 6), Palmita (SPW = 1), Mingo (MI = 5), Hato (SHW = 5), Maporal (SMW = 9) (Fig.

1). En estas muestras se determinó la concentración de S (LECO 132), V y Ni (Plasma ICP, Jobin-Yvon JY-24). La composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) se determinó por precipitación de los asfaltenos (n-heptano en una relación 1/40, crudo/solvente) y separación de los maltenos en hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas por cromatografía de adsorción en columna. Con el objeto de estudiar los biomarcadores, los hidrocarburos saturados fueron analizados por cromatografía de gases (HP 5890) y los hidrocarburos saturados y aromáticos por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (HP 5890). Detalles de la metodología experimental pueden encontrarse en Labrador *et al.* (1995), López *et al.* (1998) y Lo Mónaco *et al.* (1999).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Clasificación de los crudos: La gravedad API, la composición SARA y la concentración de S, permiten clasificar el tipo de crudos (Hunt, 1995; Tissot y Welte, 1984). De acuerdo a la gravedad API los crudos son del tipo livianos (31-32 °API), medianos (20-29 °API) y pesados (12-18 °API). Estos presentan concentraciones de hidrocarburos saturados de 30% a 65%, de aromáticos entre 25% a 41% y de resinas y asfaltenos entre 3% a 11% y 4% a 36% respectivamente. Las concentraciones de S para los crudos de los campos Guafita y La Victoria son <1%, y para el resto de los campos >1%. Sobre la base de la composición SARA y las concentraciones de S, los crudos de los campos La Victoria y Guafita se clasifican como parafínicos-nafténicos. Los de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Mingo, Hato y Maporal como aromáticos intermedios (Fig. 2).

Madurez de los Crudos: La madurez, se refiere a la etapa alcanzada por la roca fuente en el momento de la generación de los hidrocarburos, esto se determina a partir del estudio de biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.

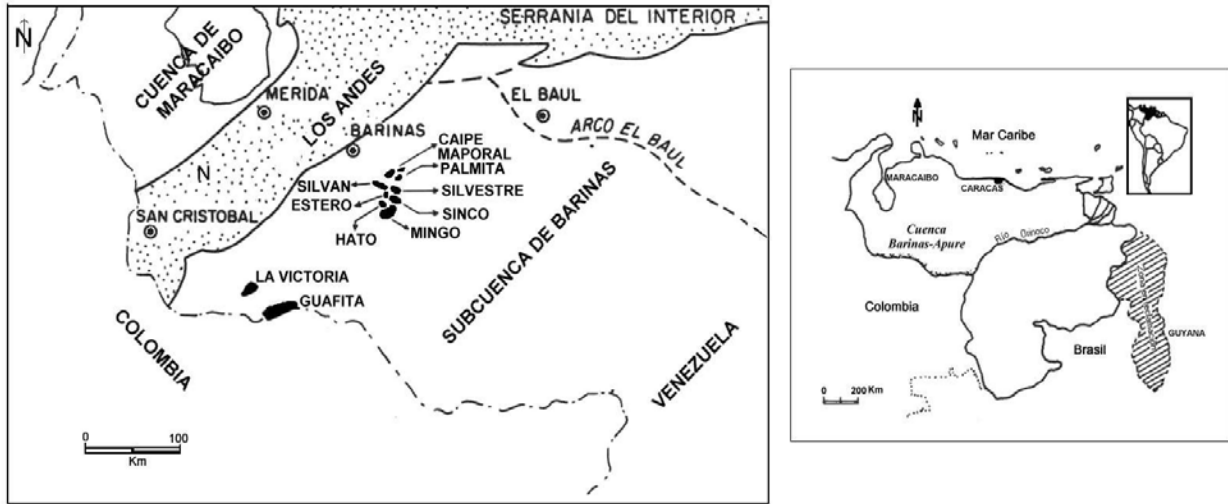


Figura 1. Ubicación de los campos en estudio de la Sub-cuenca de Barinas.

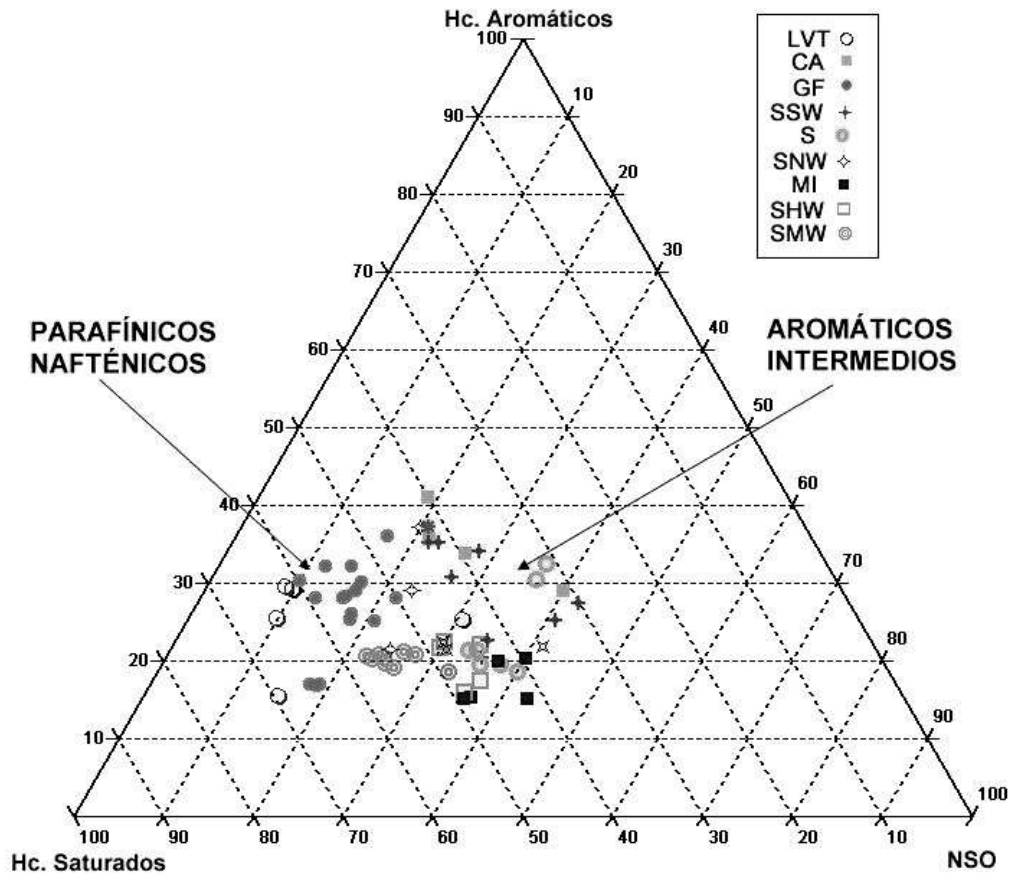


Figura 2. Clasificación de los crudos de acuerdo a su composición SARA.

La distribución de *n*-alcanos determinada por cromatografía de gases (Fig. 3) y la abundancia relativa de *n*-alcanos de número de carbono par o impar, definido por índice preferencial de carbono (CPI; Bray y Evans, 1961), permiten obtener información sobre el tipo de materia orgánica que originó los crudos y su madurez respectivamente. Los crudos analizados presenta valores de CPI entre 0,9 a 1,1 (a excepción de CA-7 y S-13-2X), de acuerdo a lo propuesto por Bray y Evans (1961), se puede considerar que los crudos de la Sub-cuenca de Barinas fueron generados por una roca fuente madura. Sin embargo, este índice por sí solo no permite determinar el máximo de madurez alcanzado por la roca fuente, por lo que se requiere del uso de otros parámetros de madurez, que se describen a continuación.

En función de otros biomarcadores, la determinación de madurez está basada en la conversión de isómeros biológicos a químicos, en la aromatización de algunos compuestos y en la estabilidad térmica de algunos hidrocarburos aromáticos y sus isómeros. Para ello se utiliza el estudio de compuestos del tipo terpanos y esteranos, determinados del análisis por cromatografía acoplado a masas, mediante los iones de relaciones masa carga (*m/z*) 191 (terpanos), 217 y 218 (esteranos). La figuras 4 y 5 presentan los cromatogramas de masas para los iones de *m/z* 191 y 218 para un crudo del campo La Victoria.

El uso de la relación: **17b(H),21a(H)-moretanos/17a(H),21b(H)-hopanos** para determinar madurez (*m/z* 191; Fig. 4), está basado en la conversión de la configuración biológica *17b,21b* de los hopanoides. Esta configuración es inestable durante la maduración de la materia orgánica (para la generación de hidrocarburos) y como consecuencia no se observa en crudos, donde los *bb-hopanos* se transforman a *ba-moretanos* y *ab-hopanos* (Peters *et al.*, 2005). Para las muestras de la Sub-cuenca de Barinas esta relación presenta valores <0,15; que de acuerdo a la literatura representa crudos generados por una roca fuente madura. Por otra

parte, el gráfico de estos compuestos en función de las áreas obtenidas para sus señales (Fig. 6), indica dos líneas de diferente pendiente ($m = 17b(H),21a(H)\text{-moretanos}/17a(H),21b(H)\text{-hopanos}$). Para los crudos de La Victoria y Guafita $m = 0,14$ y para los otros campos analizados es de menor pendiente ($m = 0,08$). De acuerdo a la literatura los crudos maduros presentan valores de $m < 0,15$ alcanzando valores de $m = 0,05$ a mayor madurez (Peters *et al.*, 2005), de acuerdo a estos resultados se propone una mayor madurez para los crudos de los campos ubicados en el estado Barinas respecto a los del estado Apure.

Otra relación obtenida (*m/z* 191), es la isomerización de los homohopanos a partir de la relación homohopano $C_{31} = 22S/(22S + 22R)$, correspondiente a la isomerización del carbono en posición 22 (C-22), valores de esta relación entre 0,57 y 0,62 indican que se alcanzó o se superó la fase principal de generación de hidrocarburos (Peters *et al.*, 2005). Para los crudos analizados los valores de isomerización del homohopano C_{31} están entre 0,55 a 0,59; indicando nuevamente que estos fueron generados por una roca fuente madura.

Algunas relaciones de biomarcadores que pueden dar información sobre madurez, también pueden depender de otro parámetro diferente al efecto de la temperatura. Este es el caso de la relación $Ts/(Ts + Tm)$, que como indicador madurez está basado en la menor estabilidad térmica del C_{27} *17 α -22,29,30-trisnorhopano* (Tm) respecto a C_{27} *18 α -22,29,30-trisnorneo-hopano* (Ts). En los crudos analizados esta relación, presenta valores entre 0,3 a 0,5 y a partir de ella no es posible inferir diferencia en la madurez. Esto puede relacionarse al efecto de la litología de la roca fuente, donde en rocas siliciclásticas, la conversión de Tm a Ts puede ser catalizada por minerales del grupo de las arcillas (van Krevelen, 1984; Peters *et al.*, 2005; Vandembroucke y Largeau, 2007), lo que hace a este parámetro dependiente también de la litología de

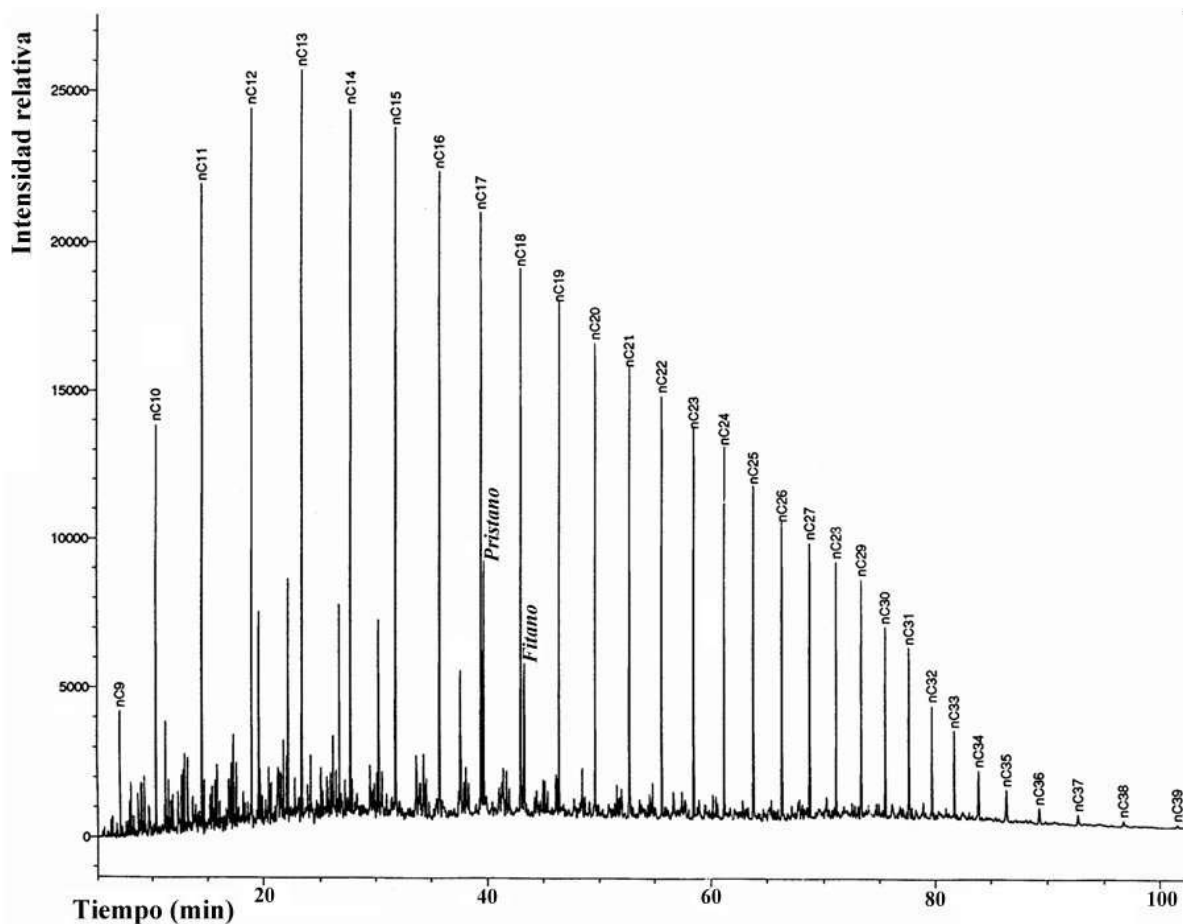


Figura 3. Distribución de *n*-alcanos obtenida por cromatografía de gases.

la roca fuente. Como se discutirá posteriormente para esta relación el efecto de cambios de facies litológicas en la roca fuente impide su uso como indicador de madurez.

Del cromatograma de masas de los esteranos (Fig. 5) se utiliza la isomerización del esterano C_{29} , como índice de madurez térmica. La relación gráfica de los isómeros del esterano C_{29} , correspondiente al $\%C_{29} \text{ 20S}/(20S + 20R)$ vs. $\%C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (Seifer y Moldowan, 1978), indica que los crudos de la cuenca fueron generados por una roca fuente madura (Fig. 7) y se observa un mayor grado de madurez para los crudos de los campos en Barinas respecto a los ubicados en Apure.

Otro parámetro de madurez utilizado en la literatura corresponde a la aromatización de los esteranos, monoaromáticos y triaromáticos, los cuales son detectados mediante los cromatogramas de masas m/z de 253 y 231 respectivamente (Fig. 8 y 9).

En el caso de los esteroides monoaromáticos (MAS) y triaromáticos (TAS) se obtienen tres relaciones indicadoras de madurez. Las dos primeras involucran la pérdida de la cadena alifática (Fig. 8 y 9) y la tercera la conversión de los esteroides mono a triaromáticos. Para estas tres relaciones se obtuvo que con el avance de la madurez de la roca fuente que generó de estos crudos, ocurrió un incremento en

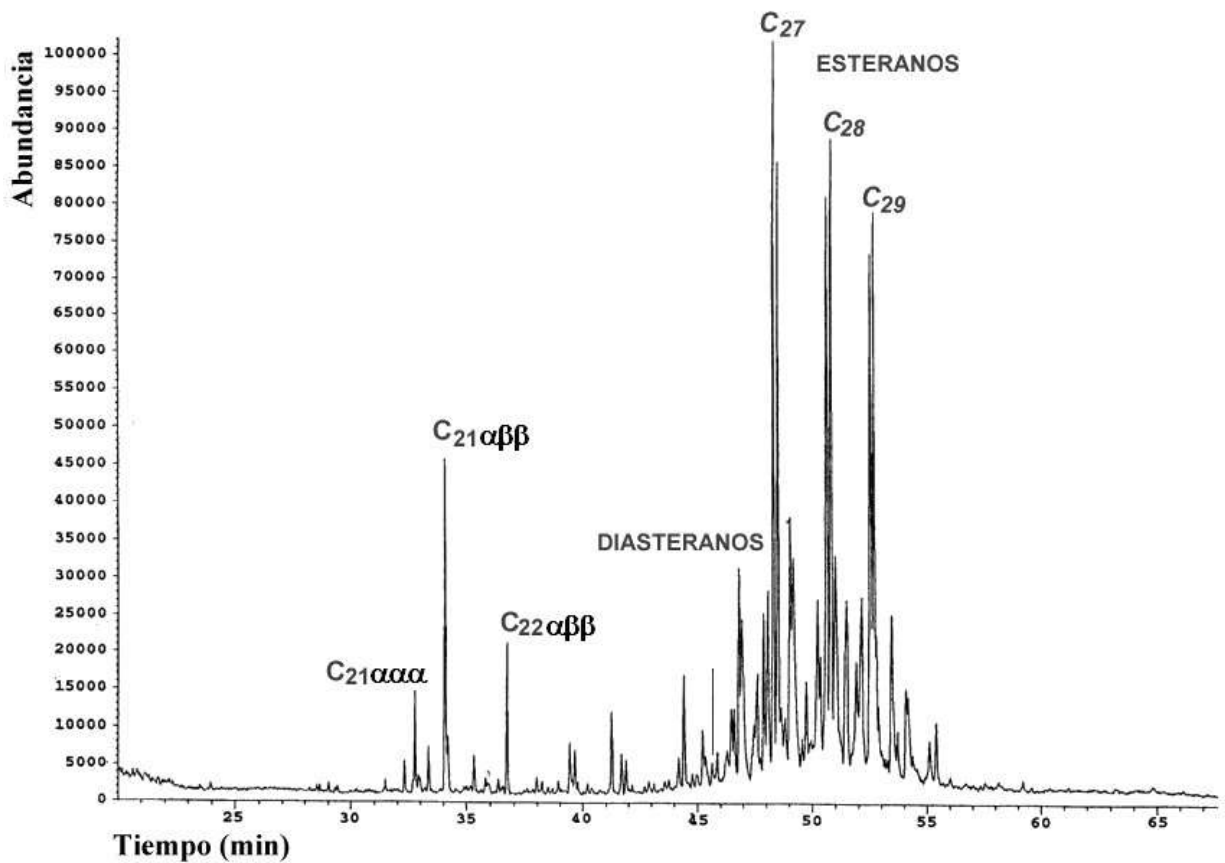


Figura 5. Distribución de esteranos ($m/z = 218$).

C_9 a $n-C_{40}$, del tipo unimodal, con máximos centrados hacia los n -alcanos livianos (alrededor de $n-C_{13}$ a $n-C_{15}$). Las distribuciones de n -alcanos en el intervalo entre $n-C_{12}$ a $n-C_{20}$ con predominio de n -alcanos entre $n-C_{15}$ a $n-C_{17}$ son típicas de materia orgánica marina. Sin embargo, la presencia de n -alcanos con un número de átomos de carbono $> n-C_{20}$, específicamente entre $n-C_{25}$ a $n-C_{40}$, es indicativo de contribución de materia orgánica terrestre (Tissot y Welte, 1984). Lo anterior sugiere que los crudos analizados provienen de una roca fuente compuesta por materia orgánica de origen mixto (marina con aportes terrestres).

Por otra parte, el cromatograma de masas de los terpanos (Fig. 4) indica la presencia del $18\alpha(H)$ -Oleanano, el cual se relaciona al aporte de materia orgánica de origen terrestre (Tissot y

Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). El $18\alpha(H)$ -Oleanano es derivado de triterpanos pentacíclicos presentes en plantas angiospermas, las cuales predominaron en el Cretáceo tardío (< 100 ma). Otra característica que indica el aporte de materia orgánica terrestre, es la presencia (en bajas proporciones) del C_{27} -diahopano, 18α -norneo-hopano y 17α -diahopano (Killops *et al.*, 1994). Sin embargo, la mayor abundancia relativa en los cromatogramas de masas de los terpanos tricíclico C_{23} - C_{30} (Fig. 4) indican la contribución de materia orgánica marina (Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005). Otro indicador del predominio de materia orgánica de origen marino se obtiene a partir de los esteranos (Fig. 5), donde la mayor abundancia relativa de los esteranos regulares C_{27} y C_{28} (más abundante en organismos marinos) respecto a C_{29} (más abundante en plantas terrestres). La presencia de los

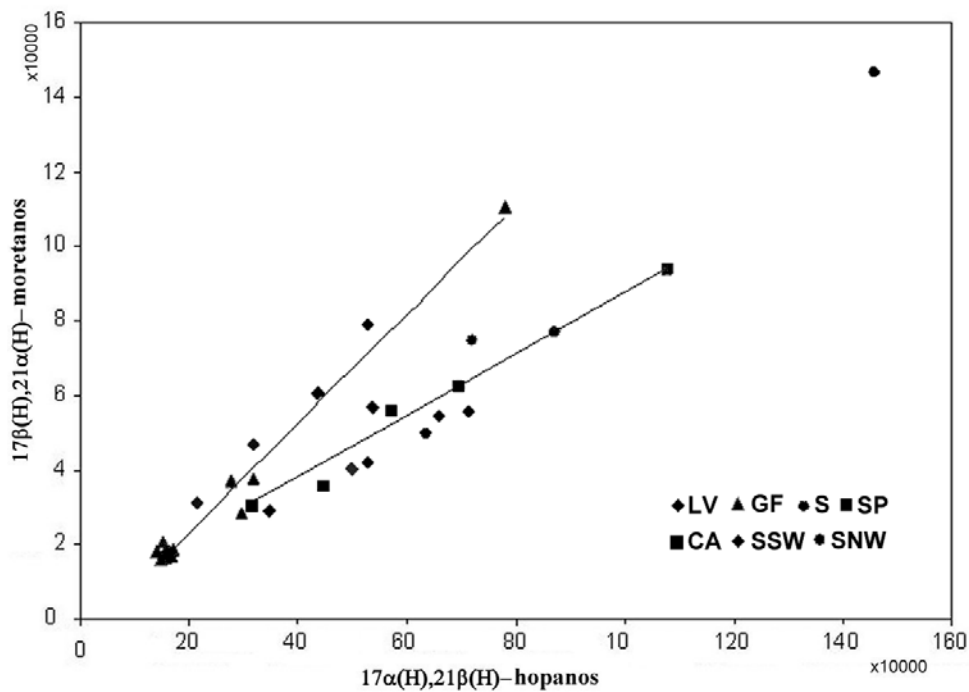


Figura 6. Grafica de moretanos vs. hopanos para los crudos analizados.

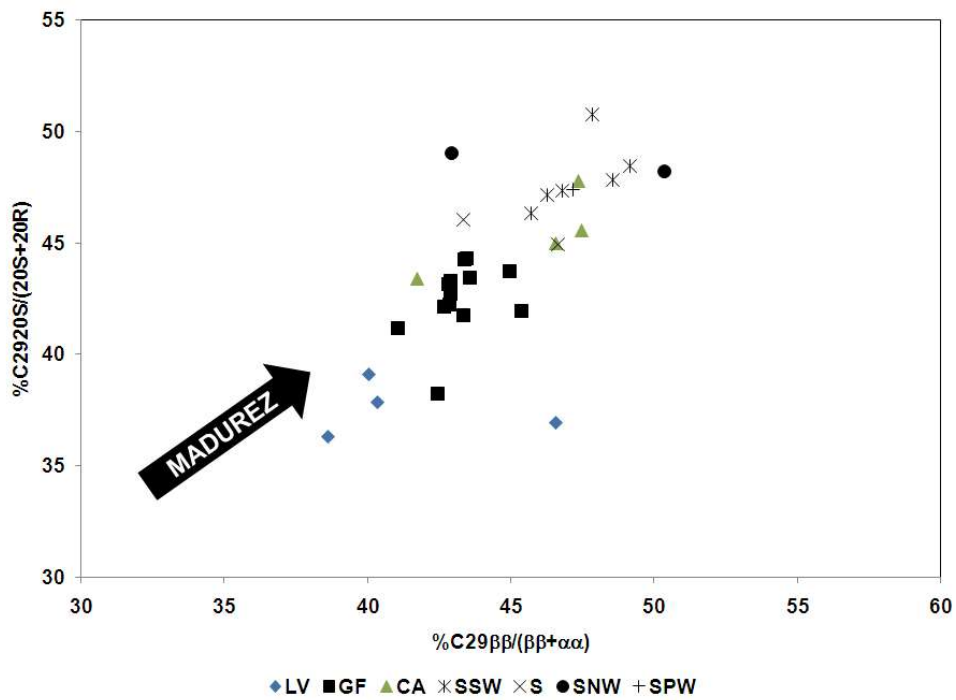


Figura 7. Madurez de los crudos basada en la isomerización del esterano C_{29} .

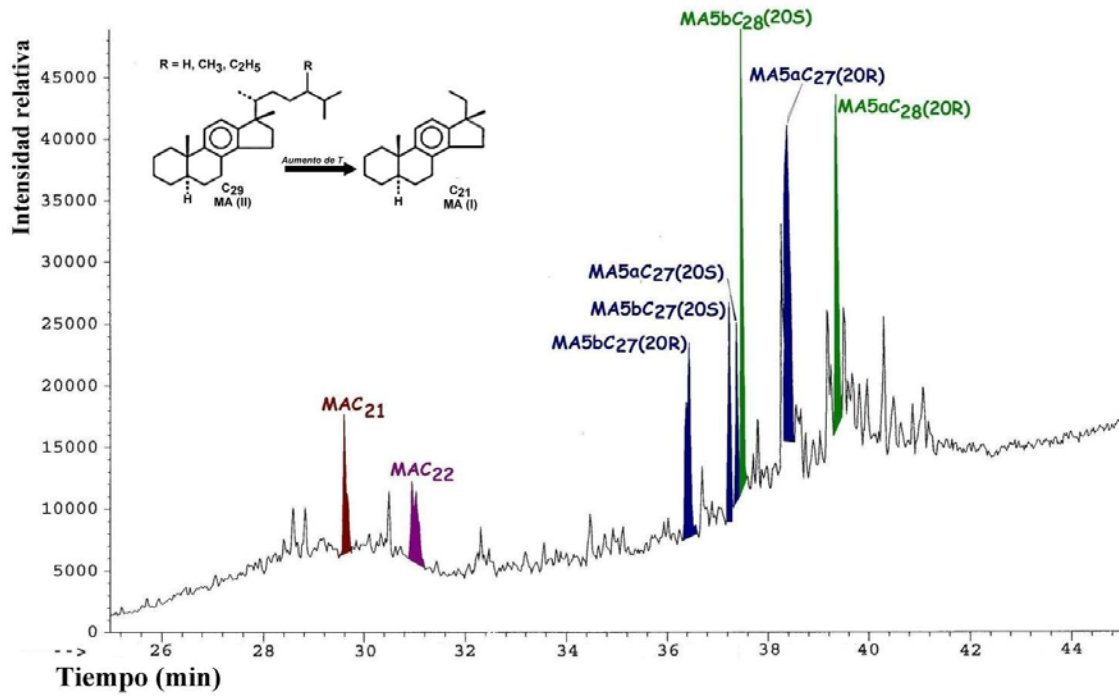


Figura 8. Patrón de distribución de los esteranos monoaromáticos (m/z = 253).

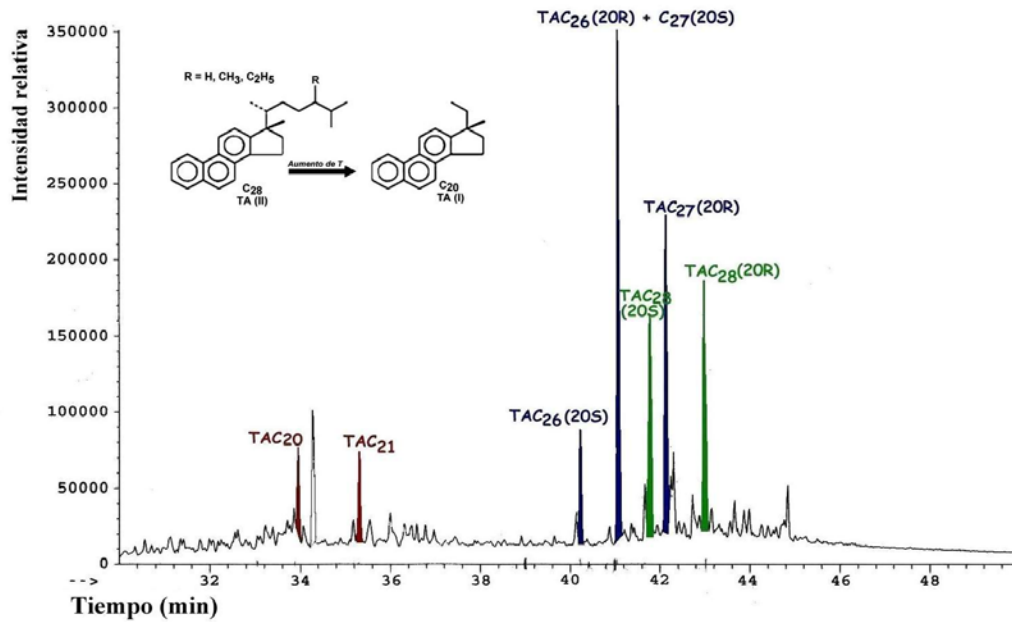


Figura 9. Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos (m/z = 231).

compuestos anteriormente mencionados corrobora que los crudos de la Sub-cuenca de Barinas fueron generados por una roca fuente constituida por materia orgánica del tipo mixta (marino-terrestre).

II. Condiciones redox del ambiente de sedimentación: Por condiciones redox del ambiente de sedimentación, se entiende la disponibilidad de oxígeno presente en las aguas cuando la materia orgánica es sedimentada. La disponibilidad de oxígeno regula la presencia de organismos aeróbicos que pueden descomponer parte de la materia orgánica que es usada como fuente de energía; adicionalmente en estas condiciones la materia orgánica es oxidada (CO_2 y H_2O). A menor disponibilidad de oxígeno en las aguas la preservación de materia orgánica es mayor, ya que disminuye la oxidación, y las bacterias anaeróbicas presentes descomponen una menor proporción de los constituyentes orgánicos

aportados. Ambientes donde la concentración de oxígeno disuelto en las aguas es cero se denominan ambientes anóxicos, y son los adecuados para una alta preservación y acumulación de materia orgánica. Bajo estas condiciones, si están presentes las bacterias sulfatoreductoras, ocurre la generación de H_2S (especies presentes en las aguas: H_2S , HS^-), de esta se establecen ambientes anóxicos-euxínico y corresponde a las condiciones óptimas para la preservación de la materia orgánica. Este último tipo es característico de la materia orgánica sedimentada en ambientes marinos, donde la presencia de SO_4^- en el agua de mar es la fuente utilizada por las bacterias para generar H_2S .

De este proceso de oxidación-reducción durante la sedimentación de la materia orgánica, ocurren cambios en una serie de compuestos de origen biológico. Algunos cambios incluyen la reducción o descarboxilación de n-ácidos grasos, la propor-

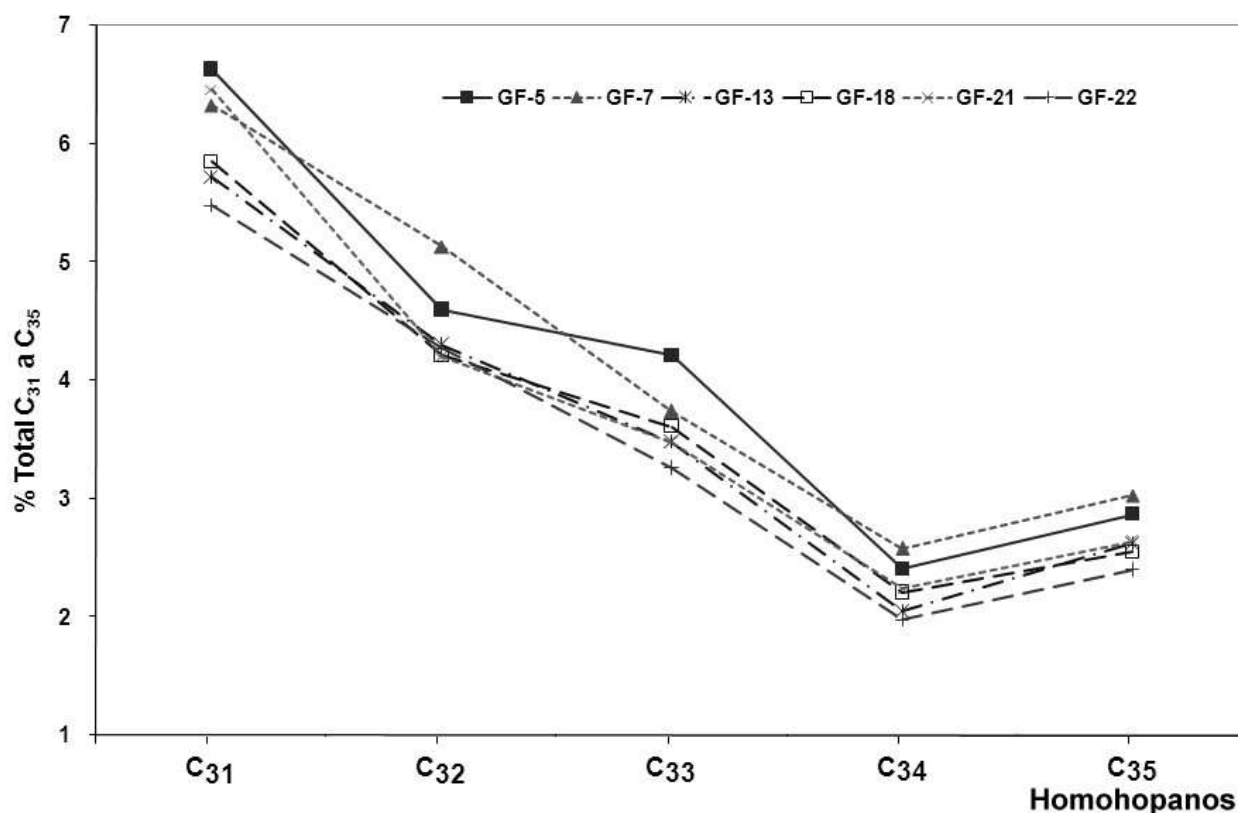


Figura 10. Ejemplo de la distribución de homohopanos (crudos del campo Guafita).

ción de los isoprenoides fitano y pristano generados principalmente de la cadena fitol de la clorofila, la abundancia relativa de la serie de los homohopanos, presencia de bisnorhopanos, y también va a determinar la proporcionalidad de V y Ni que pueden sustituir al magnesio en la estructura de la clorofila, para la formación de porfirinas de V y Ni. A continuación se describe el uso de algunos de estos parámetros como indicadores de las condiciones redox del ambiente de sedimentación para los crudos de la Subcuenca de Barinas.

La relación pristano/fitano (P/F) es utilizada en la literatura como indicadora de condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca fuente (Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005), relaciones pristano/fitano menores de 1 indican condiciones anóxicas, mientras que relaciones mayores que 1 son indicativas de condiciones óxicas o moderadamente reductoras. Los crudos bajo estudio pueden dividirse en dos grupos, un primer grupo con P/F entre 1,2 y 1,5 (promedio de 1,3), correspondiente a los campos La Victoria y Guafita y un segundo grupo con P/F de 0,9 a 1,3 (promedio de 1,1), correspondiente al resto de los campos, lo que sugiere condiciones de sedimentación moderadamente reductoras para la roca fuente. Al comparar P/F entre las diferentes muestras analizadas, existen dos tendencias aquellas con de P/F de 1,3; asociadas a facies de sedimentación en un paleoambiente relativamente menos reductor que la facies que generó el resto de los crudos con P/F de 1,1.

La distribución de homohopanos, también se utiliza como indicador de condiciones redox del ambiente de sedimentación. Valores altos de este índice indican condiciones altamente reductoras en ambientes marinos (Peters *et al.*, 2005). Los valores del índice de homohopanos para las muestras bajo estudio se encuentran entre 0,45% y 0,75%. Por otra parte, las distribuciones de homohopanos (Fig. 10), son similares para todas las muestras bajo estudio, indicando una mayor proporción de los homohopanos C_{31} y C_{32}

respecto a sus homólogos C_{33} , C_{34} y C_{35} y a la vez una mayor proporción de C_{35} respecto a C_{34} . Esto confirma las condiciones moderadamente reductoras propuestas anteriormente para el ambiente de sedimentación de la roca fuente que generó estos crudos.

Otras condiciones del ambiente de sedimentación pueden determinarse a partir de la presencia de compuestos como el gammacerano, un triterpano utilizado como indicador de condiciones de estratificación de la columna de agua, ya sea por salinidad o gradientes de temperatura (Ten Haven *et al.*, 1986; Peters *et al.*, 2005). El índice de gammacerano (IG) definido como (gammacerano C_{30} /hopano C_{30})x100, presenta valores entre 1,5% y 4%. De acuerdo a la literatura IG de 8% a 11% se asocian a episodios hipersalinos y de 0,6% a 3% a ambientes de salinidad normal (del agua de mar). Esto sugiere que para los crudos analizados, la roca que los generó proviene de la sedimentación en un ambiente de salinidad normal.

III. Tipo de roca fuente: Respecto a la determinación del tipo de roca fuente (siliciclástica o carbonática) que origina un grupo de crudos dentro de una cuenca sedimentaria, existen una serie de parámetros utilizados para tal fin, como son las concentraciones de S, V y Ni (Tissot y Welte, 1984; Lewan, 1984), patrones de distribución de los isómeros del dibenzotiofeno y la gravedad API.

Generalmente todos los crudos contienen compuestos de azufre, pero es más frecuente que los crudos generados por rocas fuente carbonáticas tengan una mayor concentración de este elemento (promedio de 0,86%), respecto a las rocas fuentes siliciclásticas (0,5% en promedio) (Tissot y Welte, 1984). Esto se explica considerando que **en rocas fuente siliciclásticas el S como $S^{=}$ puede reaccionar con el Fe^{2+} para formar sulfuros de Fe y Ni (minerales como piritita y esfalerita).** Por otra parte, en rocas fuente carbonáticas donde el Fe^{2+} es menos abundante, pueden también formarse sulfuros de Fe y Ni (Lo Mónaco *et al.*,

2007; López et al., 2009), pero el exceso de S⁼ reacciona con la materia orgánica, dando como consecuencia crudos con una mayor concentración de S (Tissot y Welte, 1984). Para los crudos de la Sub-cuenca de Barinas las concentraciones de S se encuentran entre 0,4% y 2,0% y permiten dividir a los crudos en dos grupos. Con contadas excepciones, para los campos La Victoria y Guafita S es menor a 0,6%, mientras que para los campos Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Mingo, Hato y Maporal es superior a 0,6%; incluso alcanzando concentraciones de casi 2%. Esto puede atribuirse a diferencias en la litología de la roca fuente, y se propone una roca fuente con litología siliciclástica para los crudos de La Victoria y Guafita, mientras que el resto de los campo pudieron ser generados por una roca de litología carbonática. Otro parámetro utilizado como indicador de la litología de la roca fuente es la relación entre las concentraciones de hidrocarburos saturados y aromáticos (saturados/aromáticos) (Hughes, 1984; Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Se considera que esta relación es mayor para crudos generados por rocas fuentes siliciclásticas (lutitas) en compa-

ración a los generados por rocas carbonáticas. Al comparar el valor de esta relación entre los diferentes campos, se encuentra que para La Victoria y Guafita están alrededor de 2 y para los campos Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita alrededor de 1, lo que nuevamente sugiere diferencias de la litología de la roca generadora.

En la literatura se han propuesto una serie de gráficos entre diferentes biomarcadores analizados en crudos que pueden ser utilizados para distinguir rocas fuente del tipo lutitas marinas, carbonatos y margas (Peters *et al.*, 2005). Estos gráficos se basan en el análisis de muestras de crudos y rocas y su representación de forma empírica, pero permite discernir entre diferentes litologías. Una de estas relaciones es C₃₁R homohopano/C₃₀ hopano vs. terpanos tricíclicos C₂₆₋₃/C₂₅₋₃, en este caso los crudos de origen marino tienen bajas relaciones C₂₆₋₃/C₂₅₋₃, y para lutitas son menores en comparación a los carbonatos, pero con valores similares para C₃₁R homohopano/C₃₀ hopano. La figura 11 presenta la relación antes descrita para los crudos analizados, en ella se puede observar que los crudos de La

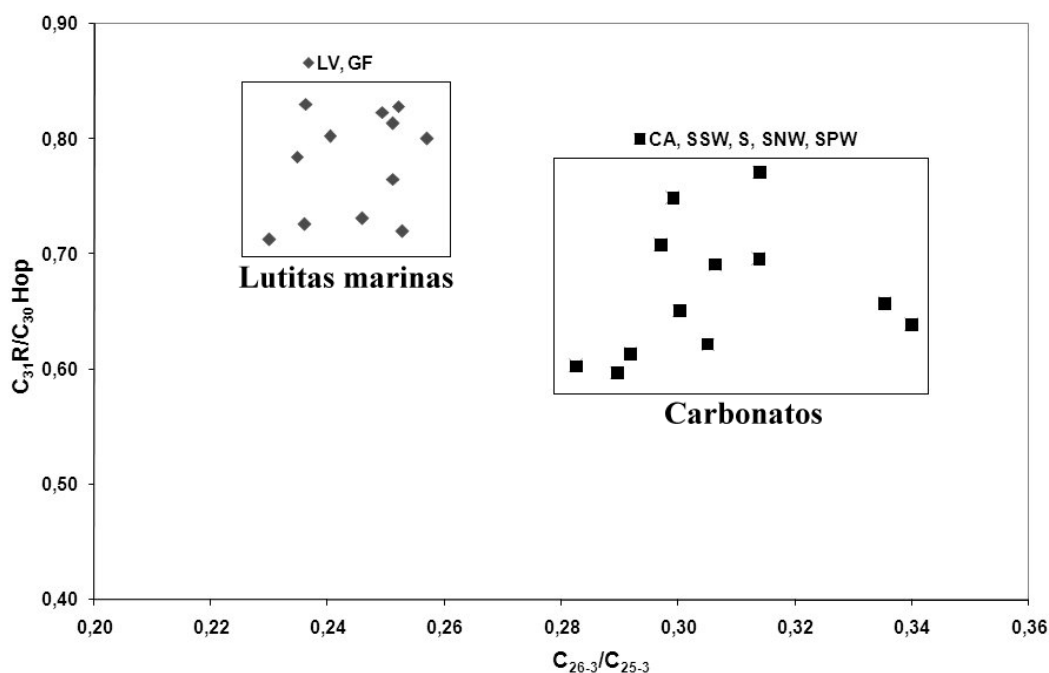


Figura 11. C₃₁R homohopano/C₃₀ hopano vs. los terpanos tricíclicos C₂₆₋₃/C₂₅₋₃.

Victoria y Guafita se asocian a rocas fuente del tipo lutitas marinas y los del resto de los campos a rocas fuente carbonáticas.

Con el fin de corroborar las posibles diferencias en la litología de la roca fuente que generó los crudos de la Sub-cuenca de Barinas se estudiaron las relaciones diasteranos/esteranos y los patrones de distribución de los isómeros del dibenzotiofeno (4-metil-, 1,2-metil- y 1-metil-dibenzotiofeno).

La relación diasteranos/esteranos, es utilizada para diferenciar la litología de la roca fuente. Esto se fundamenta en que durante la diagénesis la conversión de esteroides a diasteranos es catalizada por los sitios ácidos en las arcillas (Sieskind *et al.*, 1979), las cuales son más abundantes en las rocas fuente siliciclásticas. Esto origina altas relaciones diasteranos/esteranos para crudos generados por rocas fuente siliciclásticas y bajas relaciones en rocas carbonáticas, pobres en arcillas (Peters *et al.*, 2005; Rulkötter *et al.*, 1985). En los crudos de la Sub-cuenca de Barinas las relaciones diasteranos/

esteranos obtenidas por se encuentran entre 0,42 y 0,56, y no permiten observar diferencias entre la litología de la roca fuente de estos crudos. Sin embargo, se observa una diferencia en los cromatogramas de masas de los esteranos, correspondiente al pico de mayor intensidad relativa correspondiente al esterano C_{27} , para las muestras de La Victoria y Guafita mientras que para el resto de los campos, corresponde a una mezcla del diasterano C_{29} + $\alpha\alpha\beta$ esterano C_{29} , lo que puede estar indicando diferencias en las facies litológicas de la roca fuente.

Otro parámetro utilizado para distinguir la litología de la roca fuente es el patrón de distribución de los isómeros del metil-dibenzotiofeno. En los crudos de La Victoria y Guafita este patrón corresponde a 4-metil- > 2,3-metil- < 1-metil- (Fig. 12A), lo que se asocia con rocas fuente siliciclásticas (Hughes, 1984). Para los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita el patrón de distribución corresponde a 4-metil- > 2,3-metil- > 1-metil- (Fig. 12B), lo que se asocia a rocas fuente del tipo carbonáticas (Hughes, 1984). Este resultado también apoya litología

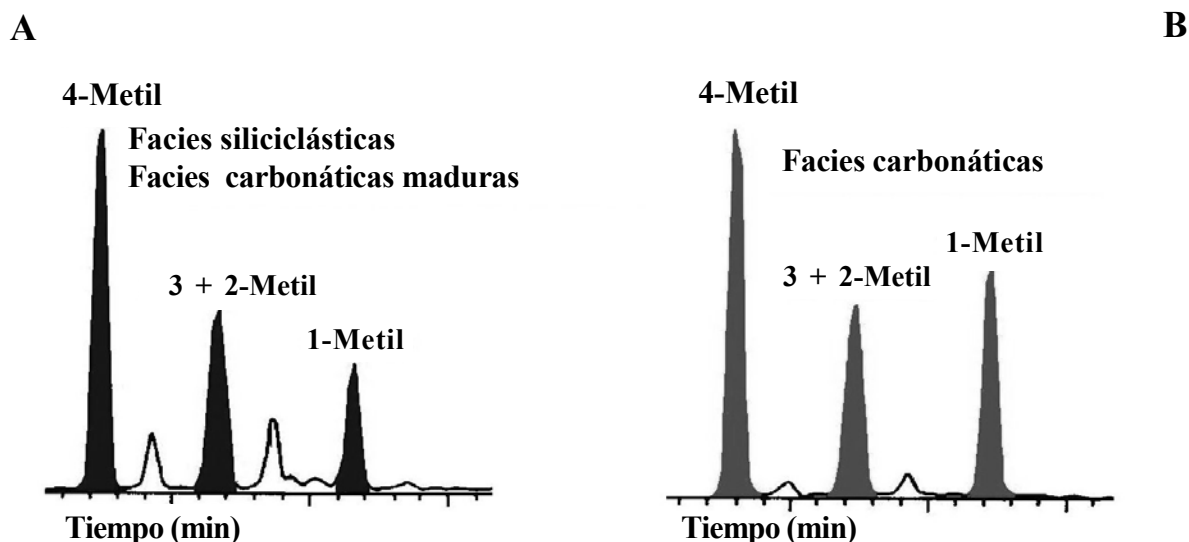


Figura 12. Isómeros del dibenzotiofeno como indicadores de la litología de la roca fuente.

siliciclástica para la roca fuente que generó los crudos de La Victoria y Guafita y carbonática para la que generó los crudos de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal. Aunque este patrón cambia con la madurez debido a la menor estabilidad térmica del 1-metil-dibenzotiofeno, este no es el caso para los crudos analizados ya que el patrón: 4-metil- > 2,3-metil- < 1-metil- (Fig. 12A), se observa para los crudos de los campos La Victoria y Guafita, que como se discutió anteriormente son menos maduros.

Correlaciones Crudo-crudo

Las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente, relacionan o diferencian crudos, asumiendo una misma fuente del material precursor y un mismo ambiente de sedimentación. La identificación de familias de crudos es equivalente a definir un número de sistemas petrolíferos, con la identificación de las rocas fuente que le dieron origen a los crudos. Los mejores parámetros de correlación son aquellos que no son alterados por procesos post-generación (migración, alteración en el yacimiento) y representan compuestos que están asociados a la materia orgánica desde su origen o durante la formación de la roca fuente, los cuales pueden ser analizados en crudos y bitúmenes. Para las correlaciones se debe establecer la relación entre dos o más componentes, de los cuales su información química, geoquímica y geológica debe estar bien establecida. Toda la información química (composición elemental, molecular e isotópica) utilizada para correlación debe ser comparable, al igual que toda la información geológica de que se disponga debe ser concordante con lo obtenido de la interpretaciones geoquímicas (Curiale, 2008). Para los crudos en estudio las correlaciones se determinaron a partir de la composición SARA, concentraciones de S, biomarcadores y las relaciones V/Ni.

El gráfico ternario de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} (Fig. 13), representa uno de los parámetros de biomarcadores utilizados para correlación, se basa en la misma fuente de materia orgánica, en función de los esteranos de 27, 28 y 29 átomos

de carbono en el cual los crudos se agrupan. De acuerdo a este gráfico todos los crudos analizados se ubican en el mismo campo en función del tipo de materia orgánica que indica un origen común.

El diagrama propuesto por Lewan (1984) es un indicador de condiciones redox del ambiente de sedimentación y litología de la roca fuente que puede ser utilizado como parámetro de correlación. En este diagrama se ubican los crudos analizados en tres regímenes (Fig. 14) los cuales permiten proponer condiciones de sedimentación de la roca generadora:

Régimen II con relaciones $V/(V + Ni) < 0,5$: Observado para las muestras de los campos La Victoria y Guafita, se asocia a una baja disponibilidad de $S^=$, lo que inhibe que este reaccione con la materia orgánica. En estas condiciones el Ni^{2+} reacciona con la materia orgánica. La baja disponibilidad de $S^=$ puede asociarse con la presencia de Fe^{2+} y la formación de pirita. Esto se relaciona con facies más siliciclástica de la roca fuente que generó los crudos de estos dos campos.

Régimen II con relaciones $V/(V + Ni) > 0,5$: Observado para los crudos de los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, y Maporal. Existe una disponibilidad relativamente mayor de $S^=$ y no debe existir Fe^{2+} libre para la formación de pirita, y el Ni^{2+} se combina con el $S^=$, para formar sulfuros de Ni acuosos estables.

Régimen III: Observado para algunas de las muestras de los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Maporal y Mingo, se considera que existe una alta disponibilidad de $S^=$, parte de este puede combinarse con el Ni^{2+} para formar sulfuros de Ni acuosos estables y parte se combina con la materia orgánica generando crudos ricos en S. Bajo este régimen también se considera que el Fe^{2+} disponible para la formación de pirita es bajo. Sobre la base de lo anterior los crudos ubicados en este régimen fueron generados por facies más carbonáticas (baja disponibilidad de Fe^{2+}) de la roca fuente.

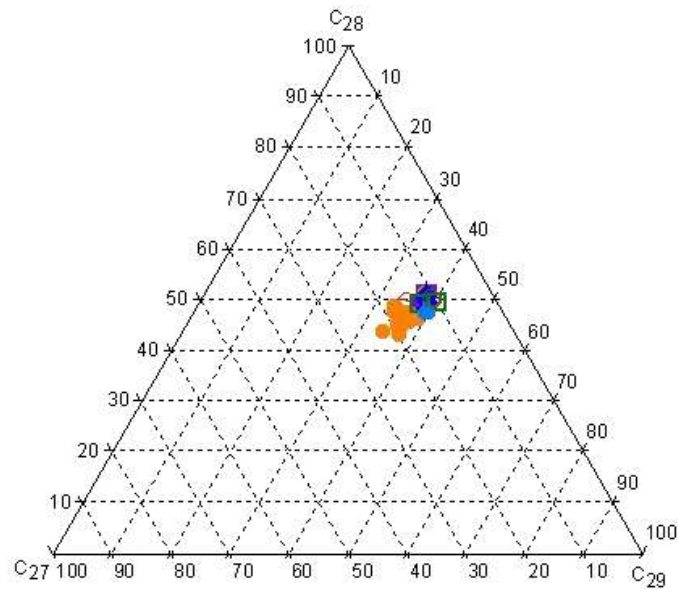


Figura 13. Diagrama triangular de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} .

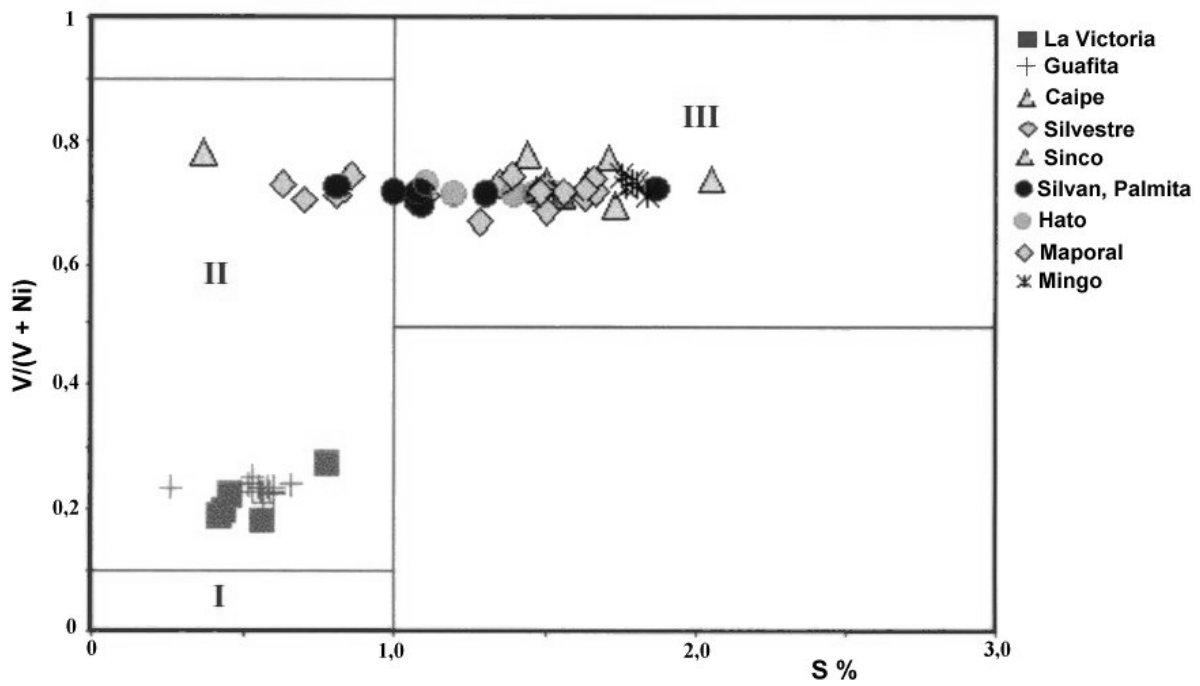


Figura 14. Diagrama de Lewan (1984) aplicado a crudos de la Sub-cuenca de Barinas.

De la aplicación del diagrama de Lewan (1984) y la correlación observada con otros parámetros, se puede concluir que los crudos de la Sub-cuenca de Barinas provienen de la misma roca fuente con cambios de facies litológicas (siliciclástica-carbonática). Los crudos de los campos La Victoria y Guafita fueron generados por facies más siliciclásticas de la roca fuente y los crudos de Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal por facies más carbonáticas. Lo anterior coincide con los otros parámetros geoquímicos utilizados para definir la litología de la roca fuente.

Otro parámetro de correlación crudo-crudo es la relación V/Ni. En los crudos analizados, las relaciones V/Ni son menores para los crudos de La Victoria y Guafita ($0,30 \pm 0,03$) respecto a los de Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal ($2,7 \pm 0,4$) (Fig. 15). La diferencia en la relación V/Ni entre los crudos de los campos del estado Apure y los ubicados en

el estado Barinas no se asocia a la presencia de dos familias de crudos provenientes de rocas fuente diferentes, se considera como una consecuencia de las variaciones en las facies litológicas de la roca y las condiciones del ambiente de sedimentación (condiciones redox) y variaciones en el aporte del tipo de materia orgánica (marino-terrestre).

Con el objeto de considerar la posibilidad de que los crudos de la Sub-cuenca de Barinas pudieron ser generados por la Formación La Luna (principal roca fuente de la cuenca de Maracaibo), se compararon los cromatogramas de masas de terpanos reportados en la literatura para la Formación La Luna y la relación V/Ni para crudos de la cuenca de Maracaibo que se consideran generados por la Formación La Luna.

Los cromatogramas de masas de terpanos para extractos de bitumen de la Formación La Luna indican una fuerte predominancia de ma-

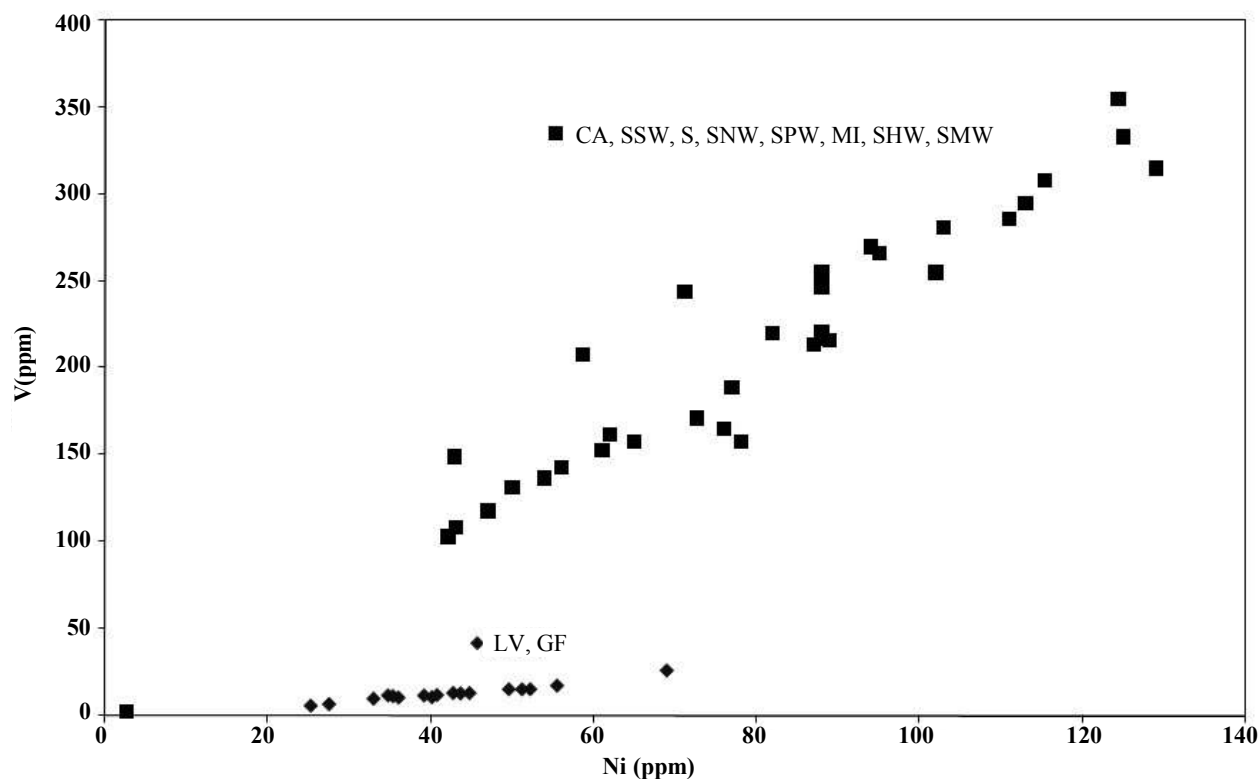


Figura 15. Concentraciones de V vs. Ni para los crudos de la Sub-cuenca de Barinas.

teria orgánica de origen marino, reflejado en la baja proporción o ausencia de $18\alpha(H)$ -Oleanano (Talukdar *et al.*, 1986), mientras que las distribuciones de terpanos para los crudos de la Sub-cuenca de Barinas, indican el aporte de materia orgánica de origen terrestre basado en la presencia de este último compuesto. Talukdar *et al.* (1986) determinan la presencia de crudos de origen marino, no marino y mixto (marino-terrestre) hacia la zona sur occidental de la cuenca de Maracaibo. Los autores no identifican la roca fuente de los crudos no marinos, pero apuntan que:

“los extractos de lutitas de la Formación Lisure, analizados en Alturitas presentan una distribución de n-alcanos similar a la observada para los crudos terrestres, pero en los fragmentogramas de terpanos de esta formación no se observa el $18\alpha(H)$ -Oleanano”.

De igual manera Tocco *et al.* (1996) consideran que las lutitas de Lisure, del Paleoceno y los carbones de la zona sureste de la cuenca podrían ser posibles rocas fuente de los crudos mixtos y terrestres de esta área.

Por otra parte, al comparar las relaciones V/Ni para crudos de la cuenca de Maracaibo que se consideran generados por la Formación La Luna, estos resultan superiores a los encontrados para la Sub-cuenca de Barinas. Por ejemplo, para el campo La Paz, las relaciones V/Ni se encuentran entre 11 a 16 (Escobar *et al.*, 1985), mientras que para los campos Mara y Mara Oeste entre 10 y 12 (López *et al.*, 1995). Las relaciones V/Ni de los crudos de la Sub-cuenca de Barinas, solo son comparables con las obtenidas para crudos del campo Los Manueles (V/Ni $0,88 \pm 0,02$), que se caracterizan por la presencia de materia orgánica de origen terrestre sedimentada por una roca fuente siliciclástica (López y Lo Mónaco, 2000). Por lo tanto, los resultados discutidos para las distribuciones de terpanos y las relaciones V/Ni de la Formación La Luna, sugieren que los crudos de la Sub-

cuenca de Barinas no fueron generados por dicha formación.

Origen de los crudos de la Sub-cuenca de Barinas.

Basado en los parámetros geoquímicos analizados y el uso de los mismos como indicadores del ambiente de sedimentación (tipo de materia orgánica, condiciones redox y tipo de roca fuente) se presenta un resumen sobre el posible origen de los crudos de la Sub-cuenca de Barinas.

Los crudos de la Sub-cuenca de Barinas fueron originados a partir de materia orgánica sedimentada en un ambiente marino. Este ambiente tuvo aportes de materia orgánica terrestre, que pudo ser mayor para la facies de la roca fuente que originó los crudos de los campos La Victoria y Guafita, mientras que los crudos de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal fueron generados por una facies más marina, relativamente más alejada del aporte de materia orgánica terrestre. Este ambiente puede considerarse marino abierto, debido a que los parámetros de salinidad analizados, basados en el índice de gammacerano, indican condiciones salinas normales. Las variaciones en las condiciones de sedimentación respecto al aporte de materia orgánica, condiciones redox y litología de la roca fuente, marcaron la diferencia en los crudos generados. De esta manera, las facies de la roca fuente que generó los crudos de La Victoria y Guafita, se caracterizaron por una litología siliciclástica, con un mayor aporte de materia orgánica terrestre, en condiciones relativamente más oxigenadas o relativamente menos reductoras (ambiente subóxico). Para crudos de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal se puede considerar la zona del ambiente marino más alejada del continente, con un menor aporte de materia orgánica terrestre, de litología carbonática, en condiciones relativamente más reductoras (ambiente anóxico).

LITERATURA CITADA

- BRAY, E. E. y E. D. EVANS
1961. Distribution of n-paraffins a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22: 2-15.
- CURIALE, J. A.
2008. Oil-source rock correlations. Limitations and recommendations. *Organic Geochemistry*, 39(8): 1150-1161.
- DIDYK, B. M., B. R. SIMONEIT y S. C. EGLINTON
1978. Organic geochemistry indicators of paleoenvironmental of sedimentation. *Nature*, 27: 216-222.
- ESCOBAR, M., L. MILLÁN, F. GALARRAGA, L. LÓPEZ y M. MARTÍNEZ
1985. Geoquímica orgánica de crudos de campo La Paz: Memorias VII Congreso Geológico Venezolano, Barquisimeto, estado Lara, Venezuela, 1146-1170.
- GONZÁLEZ DE J. C., J. ITURRALDE y X. PICARD
1980. *Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas*. Ediciones Foninves, Caracas, 1031p.
- HUGHES, B. H.
1984. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources. A.A.P.G Studies in Geology N° 18. Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. Edited by J.G. Palacas.
- HUNT, J. M.
1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman. New York, Second Edition, 743 p.
- KILLOPS, S. D., A. D. WOOLHOUSE, R. J. WESTON y R. A. COOK
1994. A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zeland. *Bulletin American Association of Petroleum Geology*, 78: 1560-1585.
- KISER, D. G.
1992. Cuencas sedimentarias de Venezuela. *Boletín Sociedad Venezolana de Geólogos*, 45: 7-27.
- LABRADOR, H., L. LÓPEZ y F. GALARRAGA
1995. Estudio Geoquímico de crudos de Campo Guafita, Estado Apure, Venezuela. *Interciencia*, 20(1): 30-36.
- LEWAN, M.D.
1984. Factor controlling the proportionality of vanadium and nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2231-2238.
- LO MÓNACO, S., L. LÓPEZ y E. LABASTIDA
1999. Correlación de crudos de la sub-cuenca de Barinas. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*, 5: 47-54.
- LO MÓNACO, S., L. LÓPEZ, H. ROJAS, P. LUGO, D. GARCÍA y J. GASTIEL
2007. Applications of electron microprobe analysis (EPMA) in the study of Venezuelan source rocks: La Luna and Querecual Formations. *Fuel*, 86: 641-648.
- LÓPEZ, L., S. LO MÓNACO, F. GALARRAGA, A. LIRA y C. CRUZ
1995. V/Ni ratio in maltene fractions of crude oils from West Venezuela Basin: Correlation studies. *Chemical Geology*, 119: 255-262.
- LÓPEZ, L., S. LO MÓNACO y M. RICHARDSON
1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Advances in Organic Geochemistry*, 29(1-3): 613-629.
- LÓPEZ, L. y LO MÓNACO S
2000. Geoquímica de crudos y su aplicación en la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación de rocas fuente. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*, 23(2): 29-33.
- LÓPEZ, L., S. LO MÓNACO, G. ESCOBAR, C. CAMARGO, P. LUGO, H. ROJAS y C. GONZÁLEZ C
2009. Estudio de nódulos de pirita provenientes de la formación Querecual, estado Anzoátegui (Venezuela) mediante microanálisis con sonda de electrones. *Acta Microscópica*, 18: 333-334.
- MOLDOWAN, J. M., W. K. SEIFERT, AND E. J. GALLEGOS
1985. Relationship between petroleum composition and deposition environment of petroleum source rocks. *Bulletin American Association of Petroleum Geologist*, 69: 1255-1268.
- ORTEGA, J., A. VANERVE y Z. MONROY
1987. Formación Guafita: Nueva Unidad Litoestratigráfica del Terciario en el Subsuelo de la Cuenca Barinas-Apure, Venezuela Sur occidental. *Boletín Sociedad Venezolana de Geólogos*, 31: 9-35.
- PETERS, K. E., C. C. WALTERS y J. M. MOLDOWAN
2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, 471 p.
- RULLKÖTTER, J., B. SPIRO y A. NISSENBAUM
1985. Biological marker characteristics of oil and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1357-1370.
- SEIFERT, K. W. y J. M. MOLDOWAN
1978. Peleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmichimica Acta*, 43: 783-794.

SIESKIND, O., G. JULY y P. ALBRECH

1979. Simulation of the geochemical transformation of steroids: Super acid effect of clay minerals: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1675-1679.

VANKREVELEN, D. W.

1984. Organic Geochemistry-Old and new. *Organic Geochemistry*. 6: 1-10.

VANDEBROUCKE, M. y C. LARGEAU

2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*. 38, 719-834.

TALUKDAR, S., O. GALLANGO y T. CHIN-A-LIEN

1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin, Venezuela. In: Leythaeuser, D Rulkötter J. *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon, Oxford 216-279.

TEN HAVEN, H. L., J. W. DE LEEUW y J. R. MAXWELL

1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 853-855.

TISSOT, B.P. y D.H. WELTE

1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, New York. Second Edition, 699 p.

TOCCO, R., O. GALLANGO y F. PARNAUD

1996. Geochemical modeling of the principal source rocks of the Barinas and Maracaibo basins, western Venezuela. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 80(8): 1340.

YORIS, F., M. OSTOS y L. ZAMORA

1997. Geología de Venezuela: Geología general, historia de la exploración petrolera y cuencas petrolíferas. Schlumberger Oils field Services. Caracas, Venezuela, pp 1-44.