

Investigación en geoquímica orgánica

Liliana López



ACADEMIA DE CIENCIAS
FÍSICAS, MATEMÁTICAS Y NATURALES

Investigación en geoquímica orgánica



Liliana López

Investigación en geoquímica orgánica

Trabajo de incorporación a la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales
Caracas, abril de 2015





© Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, 2025
Rif: J-002485728

Publicado por la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales
Palacio de las Academias, av. Universidad, apartado postal 1421, Caracas 1010-A,
Venezuela

Colección de Trabajos de Incorporación

Hecho el depósito de ley

Depósito Legal (digital): DC2025000880
ISBN (digital): 978-980-6195-96-7

Comisión Editora:

Deanna Marcano (coordinadora)
Ismardo Bonalde
Gioconda San Blas

Coordinación de edición:

Pamela Navarro

Corrección de texto:

Pamela Navarro y Deanna Marcano

Diagramación y diseño gráfico:

María Alejandra Ramírez

Diseño de portada:

María Alejandra Ramírez

Ninguna parte de esta obra puede ser modificada, pero es de libre acceso para su reproducción y transmisión en cualquier forma o por cualquier medio, siempre que ello vaya precedido con el nombre del autor y de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.

Índice general

Mis inicios en el campo de la docencia e investigación	7
Introducción	9
Breve reseña del trabajo hecho y del trabajo en curso	11
1. Vanadio, níquel y azufre en crudos y rocas generadoras de petróleo	13
2. La biodegradación del petróleo	25
3. La identificación de rocas fuente y la migración del petróleo	37
4. La geoquímica orgánica en suelos y sedimentos	49
5. Los asfaltenos	61
Consideraciones finales. De mi incorporación en el año 2015 a esta publicación en el año 2025	67
Referencias	69

Mis inicios en el campo de la docencia e investigación

En el año 1975, comencé mis estudios en química en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (UCV), época en la cual ya la Facultad tenía su propia sede en la antigua Escuela Técnica Industrial de Los Chaguaramos, sin embargo, aun las oficinas de profesores y los laboratorios de investigación permanecían fuera del área de la Facultad. Fueron años agradables, de mucho aprender y por aprender, que se mezclaban con una Caracas tranquila, donde era fácil, a diferentes horas del día, transitar por la Facultad, nuestra universidad y, por supuesto, por nuestra ciudad. Esto hacía más sencillo las horas de estudio y el compartir con los compañeros. Luego de algunos semestres de mi carrera, los estudios se acompañaron con el trabajo de preparadora en la Escuela de Física, en los laboratorios de Física I y II de la Licenciatura en Química.

Una vez que había cursado la mayoría de las asignaturas, llegó la hora de pensar en qué área, y a qué grupo de investigación solicitar un tema para mi Trabajo Especial de Grado. Tenía interés por la química orgánica, y por ello me dirigí a la Dra. Maritza Calzadilla, que junto con el Dr. Jean Baumrucker y el Prof. Alberto Malpica, me ofrecieron un tema de tesis relacionado con la fisicoquímica orgánica. Fue un trabajo largo, pero en el cual aprendí no solo sobre cinética química en el campo de compuestos orgánicos, sino que compartí momentos de aprendizaje profesional bajo la guía de la Dra. Calzadilla. Este trabajo formó parte de un grupo de Trabajos Especiales de Grado cuyos resultados se publicaron en el *Journal of Organic Chemistry* [1].

Paralelo al inicio de mi Trabajo Especial de Grado, había surgido interés por la bioquímica, como un área en la cual podría cursar mis estudios de posgrado. Por ello, antes de obtener el título de pregrado, cursé asignaturas de este campo en la Escuela de Biología, que incluyeron Bioquímica General, Laboratorio de Bioquímica e Instrumentación en Bioquímica. Me enamoré de la bioquímica, se hicieron planes, lugares para hacer el postgrado, pero también tenía interés por la docencia y soñaba con ser profesora de la UCV.

Fue así que una vez obtenido el título de Lic. en Química en marzo de 1982, se iniciaron planes entre la búsqueda de empleo y la continuación de mis estudios. La posibilidad de cumplir el sueño de ser profesora de la UCV llegó en junio de 1982, con la apertura de concursos de oposición para optar al cargo de instructor y desarrollar líneas de investigación en la geoquímica orgánica en el Instituto de Geoquímica (actual Instituto de Ciencias

de la Tierra) de la Facultad de Ciencias. Para ese momento no conocía el significado de la geoquímica y mucho menos de la geoquímica orgánica, ya que durante mis estudios la opción de mi escogencia fue la química básica, no la opción geoquímica.

Una vez presentado el concurso, había que comenzar a entender qué era la geoquímica y para ello fue necesario, ir a otra Escuela, en este caso la de Geología, Minas y Geofísica de la Facultad de Ingeniería, para entender qué era la geología, y de allí cómo para un químico básico nuestro planeta se convertía en un inmenso laboratorio donde había que entender los procesos en sistemas naturales. Fue así, como siempre digo, cambié la *bio-* por la *geo-* sin dejar la *química* y allí comenzó una historia de más de treinta años.

Introducción

La geoquímica orgánica es una de las tantas áreas de estudio de la geoquímica que no puede desvincularse del concepto de biosfera, basado en el conocimiento de la relación entre la composición de la materia orgánica de ambientes recientes y antiguos y la composición de los organismos vivos. Su principal objetivo es el estudio de la abundancia, migración, distribución y transformación de los componentes orgánicos en la Tierra. Por otra parte, la materia orgánica en los ambientes naturales reacciona con elementos metálicos y no metálicos, bajo diferentes condiciones de pH, Eh, temperatura y presión, y por ello juega un papel importante en la migración, acumulación y distribución de las especies químicas en las distintas geosferas que conforman la corteza terrestre.

Si la geoquímica orgánica se relaciona a los organismos vivos y sus productos de degradación, sus áreas de estudio pueden incluir desde el origen de la vida hasta su control en la contaminación ambiental. El estudio de la materia orgánica puede dividirse en lo relacionado a ambientes recientes que incluye las sustancias húmicas y no húmicas en aguas, suelos y sedimentos. En estos ambientes, los factores que determinan los cambios son el pH y el Eh, y ocurren a poca profundidad, bajas presiones o a presión atmosférica y a temperaturas que no superan los 50 °C. Su estudio incluye el origen y transformación de la materia orgánica, junto con los estudios ambientales relacionados con la contaminación por compuestos orgánicos, la interacción metales contaminantes con la materia orgánica y en la prospección geoquímica, mediante la relación entre metales de interés económico con las sustancias húmicas.

Lo correspondiente a las transformaciones de la materia orgánica en el tiempo geológico incluye la materia orgánica en rocas sedimentarias, y por lo tanto, el estudio de los combustibles fósiles (petróleo y carbón), estos procesos ocurren a temperaturas entre 50 a 200 °C y presiones entre 300 a 1500 bars [2–4]. Adicionalmente, en el campo de la arqueología, se llevan a cabo investigaciones sobre piezas arqueológicas construidas utilizando material de combustibles fósiles del tipo bitumen [5].

En cuanto a la geoquímica del petróleo, podría considerarse como el estudio de la materia orgánica en las rocas sedimentarias [6], otros autores la definen como el estudio de la geología del petróleo junto con la caracterización de la materia orgánica utilizando para ello los principios y métodos de la química orgánica [7]. Una definición más amplia debe incluir la aplicación de los principios químicos al estudio del origen, migración,

acumulación y alteración del petróleo (crudo y gas), y el uso de estos conocimientos en la exploración y producción del petróleo [3]. Sin embargo, aunque la geoquímica orgánica, debe sus inicios al avance tanto en las investigaciones en geología del petróleo como en la química orgánica, es ahora reconocida como un área interdisciplinaria dentro de las geociencias [8,9]. Por lo tanto, una visión más amplia de la geoquímica del petróleo debe incluir el estudio del origen, migración, acumulación y alteración del petróleo (crudo y gas), junto con el estudio de las características geológicas y geoquímicas del ambiente de formación y acumulación, y su uso en la exploración y producción de hidrocarburos.

En Venezuela, los estudios de geoquímica orgánica se iniciaron casi simultáneamente en dos instituciones. En el Instituto de Geoquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV (actualmente Instituto de Ciencias de la Tierra), en 1974 se creó la Sección de Geoquímica Orgánica y en 1976 el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (Intevep) creó la Gerencia Técnica de Ciencias de la Tierra. Fue un hecho afortunado que los inicios de los estudios de geoquímica orgánica en el país ocurrieran de esta manera, ya que en el Instituto de Ciencias de la Tierra el enfoque fue, como era de esperarse, orientado al conocimiento básico y en el Intevep a la aplicación de la geoquímica del petróleo a la industria, en cuanto a la exploración y producción de hidrocarburos. De este modo, aunque no se planificó, pudieron combinarse de manera armoniosa los intereses académicos y los del sector productivo [10].

A lo largo de muchos años, el desarrollo de la geoquímica orgánica en nuestro país ha tenido como base al Instituto de Ciencias de la Tierra y al Intevep, al punto que no resulta fácil desligar las respectivas contribuciones. El haber concurrido los intereses académicos de un Instituto pionero en el país y en América Latina en estudios sobre esta materia y los de la primera industria nacional, resultó sumamente importante para orientar la investigación y formar profesionales muy bien preparados. Al respecto, hubo trabajos en conjunto por ambos grupos de investigación [10].

Dentro de la geoquímica orgánica, las líneas de investigación en las que he participado a lo largo de mi desarrollo profesional incluyen la geoquímica de la materia orgánica en sedimentos recientes y la geoquímica orgánica del petróleo, esta última mi principal línea de investigación.

Durante mi formación como geoquímico orgánico, muchas han sido las personas que han contribuido a mi desarrollo profesional. También son muchos los estudiantes de pre y postgrado que decidieron tomar el camino de la geoquímica orgánica y a los cuales dirigí sus trabajos de grado. Todos forman parte de este trabajo a través de nuestras vivencias y sus contribuciones a la investigación desarrollada.

En los siguientes capítulos se presentan las contribuciones realizadas a la investigación sobre la geoquímica del petróleo y la geoquímica de la materia orgánica en sedimentos recientes. El trabajo no sigue un orden cronológico, debido a que estudios de la biodegradación de crudos y sobre metales (V y Ni) y azufre en crudos y rocas fuente, que marcaron el inicio de mis trabajos de investigación, aún continúan siendo temas de mi interés.

Breve reseña del trabajo hecho y del trabajo en curso

Los trabajos más importantes o destacados en las investigaciones de la geoquímica del petróleo se pueden dividir en cuatro grupos, relacionados con: 1) la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación y correlaciones basados en el estudio de vanadio, níquel y azufre en crudos y rocas generadoras de petróleo; 2) la biodegradación del petróleo; 3) la identificación de rocas generadoras de petróleo y la migración primaria, y 4) el estudio de los asfaltenos con énfasis en interpretaciones geoquímicas de origen y madurez de crudos y rocas generadoras de petróleo.

La investigación desarrollada correspondiente la geoquímica orgánica en suelos y sedimentos puede dividirse en tres grupos: 1) el estudio de la materia orgánica en la contaminación en sedimentos fluviales y lacustres, 2) la caracterización de las sustancias húmicas en suelos de diferentes regiones de Venezuela, y 3) el estudio de la materia orgánica en ambientes recientes y su relación a condiciones paleoambientales de sedimentación.

A continuación, se presenta una breve reseña del trabajo de investigación que incluye los estudios de V, Ni y S en crudos y rocas generadoras de petróleo, de la biodegradación de crudos, la caracterización de rocas fuente y la migración del petróleo, la geoquímica orgánica para la materia orgánica en suelos y sedimentos y los asfaltenos.

1. Vanadio, níquel y azufre en crudos y rocas generadoras de petróleo

Ni

Desde la década de los 70, surgió un gran interés entre los geoquímicos del petróleo en el estudio de los metales asociados a crudos y a la materia orgánica (bitumen y querógeno) en rocas generadoras de petróleo (rocas fuente), V y Ni fueron los primeros elementos estudiados por presentar la mayor concentración en estos sistemas. Esto permitió determinar su asociación con la materia orgánica en complejos organometálicos del tipo estructuras porfirínicas, aunque también se determinó su asociación a especies no porfirínicas [11–17]. Se estudió su abundancia y distribución para establecer de manera cierta su aplicación en la interpretación de los procesos geoquímicos asociados a la formación de rocas fuente y condiciones paleoambientales de sedimentación [18–23], así como también en los procesos de generación del petróleo y el efecto de la madurez en la distribución de los elementos metálicos [24–26], en los procesos de migración del petróleo [27] y en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente [14, 28–38].

Los estudios sobre las concentraciones de V y Ni en crudos y su uso en interpretaciones geoquímicas se iniciaron en Venezuela en la década de los 80, los primeros trabajos fueron realizados por el Dr. Carlos López Eyzaguirre de la Sección de Geoquímica Orgánica del Instituto de Geoquímica (actual Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT)). Estos trabajos se realizaron en crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela con el objeto de realizar correlaciones crudo-crudo [34]. Este tipo de estudios fue de mi interés y en el año 1988 y junto con el Prof. Salvador Lo Mónaco, iniciamos investigaciones relacionadas con el contenido de V, Ni y S en crudos con dos objetivos: el montaje de métodos para su análisis y su aplicación para interpretaciones geoquímicas. Estas aplicaciones incluían

determinar condiciones paleoambientales de sedimentación, las correlaciones crudo-crudo, y la distribución de estos metales y del S en las fracciones del crudo (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y en la materia orgánica contenida en las rocas fuente (bitumen y querógeno). Esto se realizó en crudos de las tres cuencas petrolíferas de Venezuela (Oriental, Maracaibo y Barinas-Apure) y las principales rocas fuentes para las cuencas Oriental y de Maracaibo. Cuando iniciamos dichos estudios, en el Instituto de Geoquímica se contaba con dos equipos para análisis por fluorescencia de rayos-X, el Kevex (FRX dispersivo en energía) y el Philips (FRX dispersivo en longitud de onda), en los cuales no se tenía experiencia en el análisis de este tipo de materiales. Posteriormente, se utilizaron otras técnicas analíticas como plasma inductivamente acoplado (ICP) y activación neutrónica (AN).

Como el profesor Salvador Lo Mónaco contaba con los conocimientos sobre técnicas analíticas y su aplicación en muestras geológicas para interpretaciones geoquímicas, y la idea de determinar elementos traza en crudos y rocas fuente, aplicamos ambos conocimientos, esto nos permitió construir en el Instituto de Ciencias de la Tierra, una nueva área de investigación dentro de la línea de geoquímica del petróleo. Nuestras investigaciones en este campo, nos han hecho ser reconocidos como referencia nacional e internacional cuando se habla sobre el estudio de elementos traza en crudos y rocas generadoras de petróleo en Venezuela. Esto se ve desde dos aspectos: el montaje de técnicas analíticas para su estudio y la interpretación geoquímica de los resultados.

La base para el estudio de estos tres elementos en crudos, bitumen y rocas fuente, se encontraba en las relaciones V/Ni o V/(V+Ni), y lo expuesto en la literatura respecto a su uso para establecer condiciones paleoambientales de sedimentación (redox, presencia de H₂S, tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación, litología de la roca fuente), y su utilidad en estudios de clasificación de crudos. Adicionalmente, el azufre era de interés no solo en la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación, sino en la relación entre su contenido en crudos como un posible indicador de la litología de la roca fuente, madurez y alteración por biodegradación, cuando se compararan crudos de diferentes yacimientos [2–3,15–16, 28, 30, 33–34, 39–42].

En las correlaciones crudo-crudo, los valores similares de las relaciones V/Ni o V/(V+Ni) indican que la sedimentación ocurrió bajo las mismas condiciones redox, y pueden ser utilizadas como evidencia de un origen común de los crudos [18,28,31–34,37,38,43]. El uso de la relación V/Ni como parámetro de correlación es de gran importancia en crudos que han sido sometidos a procesos de biodegradación, donde no es posible determinar su origen a partir de parámetros moleculares tales como los biomarcadores, ya que estos se ven afectados por el ataque de bacterias, como es el caso de la Faja Petrolífera del Orinoco [34,37]. Las concentraciones de V y Ni, también se han determinado en las fracciones del crudo (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y del bitumen, para inferir características de la roca fuente y en estudios de correlación [31–32, 42,44–49].

Los estudios que hemos realizado han incluido muestras de crudos de los campos Mara y Mara Oeste, Boscán, Los Manueles y La Paz (Cuenca de Maracaibo); Socororo, Junín, Ayacucho y Carabobo (Cuenca Oriental) y La Victoria, Guafita, Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal (Cuenca Barinas-Apure). En rocas se han estudiado las formaciones La Luna (Cretácico, Cuenca de Maracaibo), Querecual, San Antonio (Cretácico, Cuenca Oriental) y Naricual (Terciario, Cuenca Oriental) (**Figura 1, Tabla 1**). A continuación, se presentan los resultados obtenidos de estas investigaciones, para ello se interpretan en conjunto las concentraciones de V, Ni y S, junto con la relación V/Ni o V/(V+Ni), en crudos y rocas de las tres principales cuencas petrolíferas de Venezuela, como parámetros para determinar condiciones paleoambientales de sedimentación, litología y madurez de la roca fuente, junto con su aplicación en las correlaciones crudo-crudo.



Figura 1. Ubicación de las zonas de toma de muestras de crudos y rocas para el estudio de V y Ni y S en las cuencas petrolíferas de Venezuela. A: Formación La Luna, quebradas Santa Rosa y Maraca; B: Formaciones Querecual y San Antonio, río Querecual; C: Formación Naricual, pozo La Vieja-1X; 1: Mara Oeste; 2: Mara; 3: La Paz; 4: La Concepción; 5: Boscán; 6: Los Manueles; 7: Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Mingo, Hato, Maporal; 8: La Victoria, Guafita; 9: Junín; 10: Ayacucho; 11: Carabobo; 12: Socororo.

Tabla 1. Muestra de crudos y rocas para el estudio de V, Ni y S en las cuencas petrolíferas de Venezuela.

<i>Tipo de muestras</i>	<i>Cuenca</i>	<i>Muestras de crudos (número de pozos)* y de rocas</i>
Crudos	Barinas-Apure	La Victoria (4) Guafita (16) Caipe (4) Silvestre (8) Sinco (7) Silvan (6) Palmita (1) Mingo (5) Hato (5) Maporal (9)
	Maracaibo	Mara Oeste (5) Mara (10) Los Manueles (7) La Paz (6) Boscán (16)
	Oriental	Junín (20) Carabobo (9) Ayacucho (20) Socororo (11)
Rocas	Maracaibo	Formación La Luna (15 muestras de afloramiento)
	Oriental	Formaciones Querecual (18 muestras de afloramiento) y San Antonio (7 muestras de afloramiento) Formación Naricual (10 muestras de núcleo)

*En paréntesis, números de pozos de toma de muestras.

De manera sistemática y detallada durante más de veinte años se ha demostrado la utilidad de V, Ni y S para la interpretación de la geoquímica orgánica paleoambiental en Venezuela, permitiendo de esta manera comparar las características de los ambientes de formación de las principales rocas generadora y aplicarlo a la formación de personal de relevo que pueda continuar con este tipo de estudios. Por otra parte, aunque no se describe en este trabajo, se ha extendido el estudio a elementos mayoritarios y traza, incluyendo la primera serie de los elementos del grupo de las tierras raras, ampliando así la aplicación del estudio a las interpretaciones paleoambientales [21,37,50].

La **Tabla 2** presenta las concentraciones máximo, mínimo y promedio para vanadio, níquel y azufre; junto con las relaciones V/Ni y V/(V+Ni) para los crudos analizados de las diferentes cuencas petrolíferas de Venezuela. Estos resultados presentan características relacionadas con el origen de los crudos y la alteración en el yacimiento.

Con base en las concentraciones de S, V y Ni, y las relaciones V/Ni y V/(V+Ni), se distinguen tres grupos de crudos:

Grupo 1: representado por los crudos de campo Boscán de la Cuenca de Maracaibo, con altas concentraciones de V, Ni y S.

Grupo 2: con bajas concentraciones de V, Ni y S, representado por los crudos de la Cuenca de Barinas-Apure (La Victoria y Guafita).

Grupo 3: cuyas concentraciones de V, Ni y S son intermedias entre los grupos anteriores y corresponden a crudos de las cuencas de Maracaibo (Mara Oeste, Mara, Los Manueles, La Paz) y Oriental (Junín, Carabobo, Ayacucho y Socororo).

Tabla 2. Concentraciones máximo, mínimo y promedio para azufre (% m/m), vanadio (ppm), níquel (ppm) y relaciones V/Ni y V/(V+Ni) en crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

Campo*	V	Ni	S	V/Ni	V/(V+Ni)
La Victoria (4)	6-26	2-69	0,4-0,8	0,2-0,4	0,186-0,273
Guafita (16)	10-17	33-52	0,3-0,6	0,3	0,210-0,252
Caipe (4)	3-244	3-71	0,4-1,7	1,1-3,5	0,518-0,780
Silvestre (8)	158-355	77-124	0,6-1,5	2,0-2,9	0,669-0,740
Sinco (7)	252-575	95-291	1,5-2,1	2,0-2,8	0,664-0,737
Silvan (6)	132-282	50-109	0,8-1,9	2,3-2,6	0,697-0,725
Palmita (1)	108	43	1,1	2,5	0,716
Mingo (5)	270-333	94-129	1,8	2,4-2,9	0,710-0,743
Hato (5)	158-255	65-102	1,1-1,5	2,4-2,7	0,710-0,728
Maporal (9)	118-286	47-111	1,4-1,7	2,2-2,9	0,685-0,745
Mara Oeste (5)	954-999	90-96	2,5-3,0	10,3-12,6	0,912-0,926
Mara (10)	176-260	14-24	2,5-3,0	10,3-12,6	0,912-0,926
Los Manueles (7)	21-137	2-22	0,4-1,1	6,3-8,5	0,863-0,895
La Paz (6)	157-426	11-34	1,9-3,0	9,5-14,5	0,905-0,936
Boscán (16)	995-1417	93-139	9,3-12,8	9,5-11,0	0,901-0,917
Junín (20)	229-654	65-124	3,4-5,7	3,5-5,8	0,779-0,853
Ayacucho (20)	361-606	53-155	3,3-3,9	3,4-4,8	0,773-0,828
Carabobo (9)	158-639	125-156	0,8-4,1	1,3-5,1	0,556-0,836
Socororo (11)	133-287	33-63	2,0-3,5	3,6-4,6	0,784-0,820

*En paréntesis números de pozos de toma de muestras.

[33,36]: Cuenca Barinas-Apure.

[13]: Campos Mara y Mara Oeste.

[37]: Campos Junín, Ayacucho, Carabobo.

[38]: Campo Socororo.

Si bien estos tres elementos separan a los crudos en tres grupos, de acuerdo a su concentración, esto es independiente de su ubicación en las distintas cuencas petrolíferas de Venezuela. La razón de las diferencias de concentración para V, Ni y S está relacionada con las condiciones de sedimentación de la roca fuente, su litología y a los procesos secundarios en el yacimiento.

La concentración de azufre en crudos, permite obtener información sobre las condiciones redox de sedimentación de la roca fuente [15,16] y de procesos secundarios en el yacimiento como la biodegradación. La correlación inversa entre azufre y la gravedad API se relaciona con la biodegradación, generalmente crudos no biodegradados presentan bajas concentraciones de azufre y altas gravedades API en comparación a crudos biodegradados, los cuales se caracterizan por presentar altas concentraciones de azufre y baja gravedad API [2,3,41]. Esto como consecuencia de la disminución en las concentraciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, donde luego de la biodegradación el crudo residual está enriquecido en compuestos NSO (resinas) y asfaltenos, con la consiguiente disminución en la gravedad API y aumento en la concentración de azufre [51–53].

Para los crudos analizados de las distintas cuencas petrolíferas de Venezuela, la relación entre la concentración de azufre y la gravedad API se representa en la **Figura 2**. De acuerdo a este gráfico, la gravedad API disminuye con el incremento de la concentración de azufre y la ubicación de los distintos crudos se relaciona a la madurez o la alteración por biodegradación. Los crudos inmaduros de campo Boscán presentan altas concentraciones de azufre y baja gravedad API, aquí también se ubican los crudos inmaduros de Mara Oeste, con azufre alrededor del 6 % y API entre 12-17°. Luego se ubican los crudos biodegradados de la Faja Petrolífera del Orinoco [34,37,54,55], con API < 15° y azufre

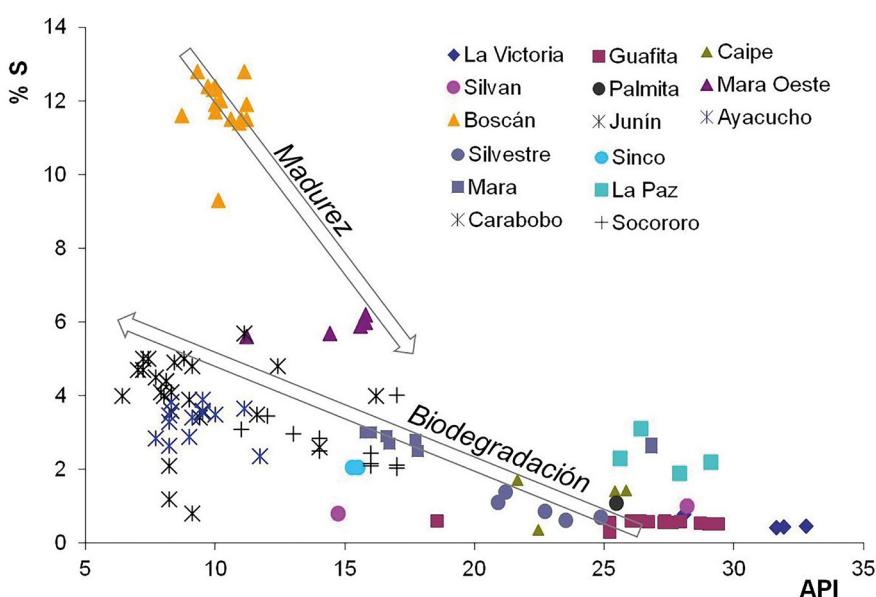


Figura 2. Concentración de azufre (% m/m) vs. gravedad API para crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela. Solo se incluyen los crudos donde se disponía de la concentración de azufre y su respectiva gravedad API.

< 6 %. Otro grupo de crudos que se distingue son los correspondientes a los campos Socororo, Mara y Sinco con API entre 15-20° y azufre < 3 %, e incluye crudos alterados y no alterados por biodegradación [33]. Por último, los crudos cuya API > 20 y azufre < 3 % son los crudos no biodegradados de la Cuenca de Barinas-Apure y los campos La Paz y Mara de la Cuenca de Maracaibo [33]. Las dos tendencias observadas en la **Figura 2**, incluyen: 1) la disminución de la concentración de azufre e incremento de la gravedad API para los crudos inmaduros de los campos Boscán y Mara Oeste, y 2) un aumento en la concentración de azufre y disminución de la gravedad API (API < 17°) como consecuencia de la biodegradación para los crudos de Junín, Ayacucho, Carabobo (Faja Petrolífera del Orinoco), Socororo, Mara, Mara oeste, Sinco y Silvan.

Los gráficos entre las concentraciones de V y Ni con la gravedad API, también agrupan a los crudos de acuerdo a su origen y procesos secundarios en el yacimiento. Crudos inmaduros de Boscán, Mara Oeste y los biodegradados de la Faja Petrolífera del Orinoco y Socororo, presentan altas concentraciones de V y Ni a menor gravedad API. Tendencia a esperarse debido a que V y Ni se encuentran principalmente en las fracciones de resinas y asfaltenos, cuya concentración es mayor en crudos pesados y de allí su baja API, ya sea como resultado de haber sido generados por una roca fuente en una etapa inmadura o sometidos a biodegradación. Por otra parte, a medida que disminuyen las concentraciones de V y Ni, la gravedad API aumenta, lo común en crudos generados por rocas fuente maduras y en crudos no alterados por biodegradación. En estos la proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos es mayor respecto a las resinas y asfaltenos y, por lo tanto, V y Ni estarán en menor concentración. Adicionalmente, la tendencia en concentración de V y Ni en los crudos no alterados por biodegradación, es un reflejo de las condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca generadora de estos crudos y su posible origen común, basado en el uso de las relaciones V/Ni o V/(V+Ni).

Cuando se representa la relación V/Ni en función de la gravedad API, su agrupación indica: 1) V/Ni > 9, en los crudos de la Cuenca de Maracaibo (Mara, Mara Oeste, La Paz y Boscán), generados por la Formación La Luna [56, 57], 2) V/Ni entre 1,3 a 5,8 para crudos de la Cuenca Oriental (Faja Petrolífera y Socororo) generados por la Formación Querecual [37, 38] y los provenientes de la Cuenca Barinas-Apure (campos Caípe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal) y 3) V/Ni < 1 para crudos de la Cuenca Barinas-Apure (campos Guafita y La Victoria) [33]. Estas agrupaciones son el resultado de la dependencia de V/Ni con las condiciones redox durante la sedimentación de la roca fuente, mientras que la gravedad API de un crudo es función de la madurez de la roca fuente o de los procesos de alteración en el yacimiento, como la biodegradación.

Basado en la dependencia de V/Ni con las condiciones redox de sedimentación, el grafico de la **Figura 3**, sirve para representar una primera agrupación de los crudos de acuerdo a las condiciones redox de sedimentación utilizando la clasificación de [58], e inferir la litología de la roca generadora, en este gráfico se observa: 1) crudos de Guafita

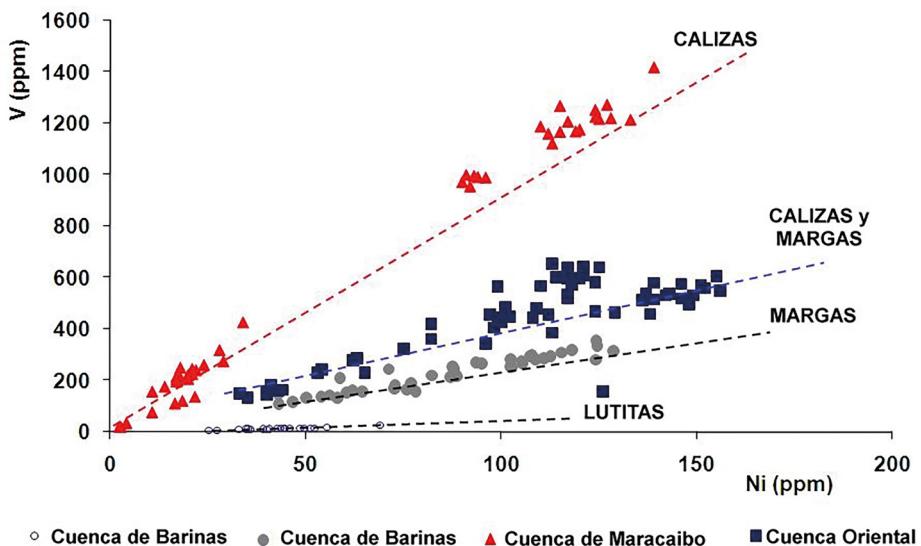


Figura 3. Concentraciones de vanadio vs. níquel en crudos de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

y La Victoria con azufre $< 0,3$ y $V/Ni \leq 0,4$ que sugieren sedimentación en condiciones disóxicas¹ a subóbicas² y una posible roca fuente tipo lutitas de ambientes marinos; 2) crudos de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal con azufre 0,4-2,1 y V/Ni entre 2,0-2,9 relacionado con la sedimentación en condiciones subóbicas a anóxicas³ de una roca de litología correspondiente a margas sedimentadas en ambiente marino; 3) crudos de la Junín, Ayacucho, Carabobo y Socororo, con V/Ni 1,3-5,8, asociados a condiciones de sedimentación subóbicas a anóxicas con litología tipo margas y calizas y originados de las formaciones Querecual y San Antonio; 4) crudos de Los Manueles, con azufre 0,4-1,1 y V/Ni entre 6,3-8,5, de ambientes anóxicos y de litología tipo margas y calizas, y 5) crudos de Mara, La Paz, Mara Oeste y Boscán, con azufre muy variable por distintas razones (madurez y biodegradación) y V/Ni entre 9,5-14,5; provenientes de una roca fuente sedimentada bajo condiciones anóxicas a euxínicas⁴ y de litología carbonática, correspondiente a la Formación La Luna.

Con relación al estudio de V, Ni y S en rocas fuente, la **Tabla 3** presenta las concentraciones máximo, mínimo y promedio y las relaciones V/Ni y $V/(V+Ni)$. Estos resultados

¹ Disóxico: ambientes de sedimentación antiguos donde el contenido de oxígeno en las aguas fue de 2,0 a 0,2 mL de oxígeno/L agua.

² Subóbico: ambientes de sedimentación antiguos donde el contenido de oxígeno en las aguas fue de 0,2 a 0,0 mL de oxígeno/L agua.

³ Anóxico: ambientes de sedimentación antiguos sin contenido de oxígeno en las aguas.

⁴ Euxínico: ambientes de sedimentación con presencia de H_2S y ausencia total de oxígeno.

Tabla 3. Concentraciones máximo, mínimo y promedio para azufre (% m/m), vanadio (ppm), níquel (ppm) y relaciones V/Ni y V/(V+Ni) en rocas de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

Formación*	Ni	V	S	V/Ni	V/(V+Ni)
La Luna (15)	25-275	123-1932	0,1-0,7	3,7-13,9	0,787-0,933
Querecual base (8)	45-135	240-1630	0,3-1,3	5,1-12,0	0,837-0,923
Querecual tope (10)	35-127	27-127	0,3-1,5	0,6-1,7	0,362-0,629
San Antonio (7)	29-72	57-108	0,2-2,7	0,9-2,5	0,461-0,716
Naricual (10)	22-62	14-161	0,1-3,9	0,2-6,6	0,187-0,868

*En paréntesis números de pozos de toma de muestras.

[20,21]: Formación Querecual, Formación Naricual.

[50]: Formación La Luna.

corresponden a las concentraciones en la roca total y, por lo tanto, representan, para estos tres elementos, su enlace con la materia orgánica y en fases minerales, es decir V, Ni y S en querógeno y bitumen, y en minerales como sulfuros de Fe (pirita: FeS_2), Ni (milerita: NiS), Zn (esfalerita: ZnS) y Cu (calcocita: Cu_2S , covelita: CuS) y arcillas para el caso del V. Sin embargo, estas concentraciones permiten interpretar su relación con las condiciones redox de sedimentación y litología de la roca fuente a través de su relación V/Ni o V/(V + Ni).

Con estos resultados se obtuvo información sobre la distribución de V, Ni y S en crudos y rocas fuente para las tres cuencas petrolíferas de Venezuela y su uso para inferir condiciones paleoambientales de sedimentación. Esto demuestra la variabilidad en condiciones de sedimentación para las rocas fuente en Venezuela, reflejada en las concentraciones de V, Ni y S y en los crudos generados a partir de estas (**Figuras 3 y 4**).

Estas interpretaciones de V/Ni o V/(V+Ni) son independientes de la madurez de la roca fuente, ya las formaciones Querecual y San Antonio con temperaturas de máxima generación altas ($T_{\max}^5 > 490 \text{ }^\circ\text{C}$), están en una etapa avanzada de madurez, es decir son rocas sobre maduras (se alcanzó y pasó la máxima generación de hidrocarburos), la Formación La Luna ($T_{\max} 438-442 \text{ }^\circ\text{C}$) y Naricual ($T_{\max} 430-436 \text{ }^\circ\text{C}$), con temperaturas de máxima generación $<$ a $445 \text{ }^\circ\text{C}$, están en una etapa de madurez temprana (inicio del máximo de generación de hidrocarburos). Para estas formaciones se observa que, independiente de su madurez, las rocas pueden presentar relaciones V/Ni similares, ya que su principal dependencia es con el ambiente de sedimentación y la proporcionalidad entre ambos elementos se mantiene durante la generación de los hidrocarburos.

⁵ T_{\max} : Temperatura de máxima generación de hidrocarburos, determinada de manera experimental a través de pirólisis de la roca.

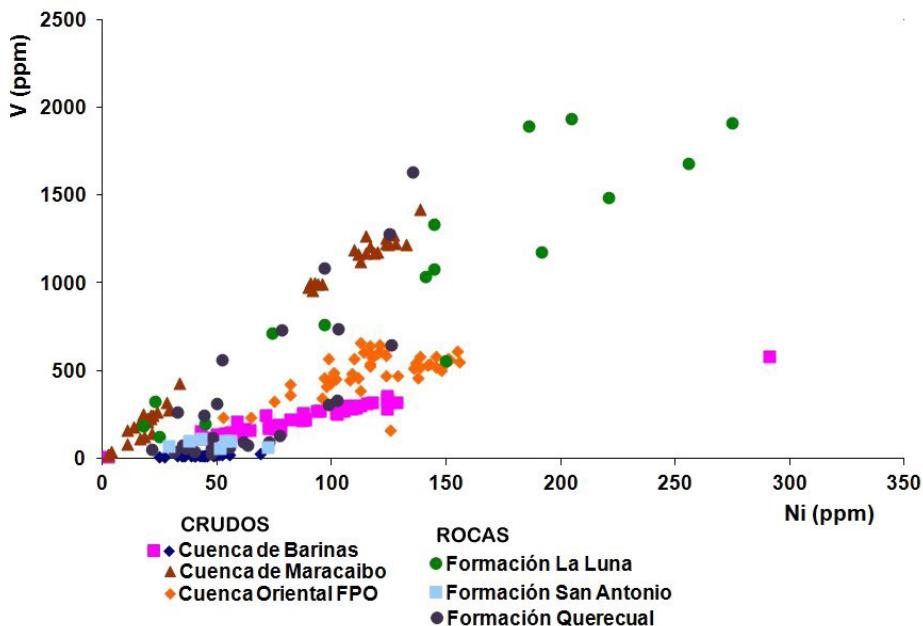


Figura 4. Concentraciones de vanadio vs. níquel en crudos y rocas de las cuencas petrolíferas de Venezuela.

Otros trabajos relacionados con el estudio de V, Ni y S, fueron la distribución de estos elementos en las fracciones del crudo (asfaltenos y maltenos) y para maltenos en sus fracciones (hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas), para los campos Mara y Mara Oeste. El objeto fue determinar su abundancia y relacionarlo a los posibles tipos de compuestos donde podían estar enlazados, junto con el uso de la relación V/Ni como parámetro de correlación en distintas fracciones del crudo. Los resultados obtenidos en esta investigación permitieron establecer que la diferencia en composición entre los crudos de los campos Mara y Mara Oeste, es un reflejo de la madurez y la alteración por biodegradación, basado en la composición SARA⁶, la gravedad API, y la concentración de estos tres elementos (**Tabla 4**). Por otra parte, aunque existen diferencias significativas en la concentración de V, Ni y S, al comparar los crudos de los campos y Mara y Mara Oeste, las relaciones V/Ni o V/(V+Ni) indican un origen común para estos, en cuanto a su generación a partir de la misma roca fuente. Por último, V/Ni o V/(V+Ni) en los crudos y en las fracciones de maltenos, asfaltenos y resinas pueden ser utilizadas como parámetro de correlación, de manera similar a cómo se utiliza en el crudo [31,32,46].

Como una aplicación a la geoquímica de yacimientos, se estudiaron crudos cuyos pozos habían sido sometidos a inyección continua de vapor, con la finalidad de conocer

⁶ SARA: Concentración de hidrocarburos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

Tabla 4. Comparación de la composición de los crudos de los campos Mara y Mara Oeste de la Cuenca de Maracaibo.

Propiedad	Mara Oeste	Mara
API	11° - 15°	< 15°
Azufre (% m/m)	5,6 - 6,0	2,5 - 3,0
Resinas + asfaltenos	> 35 %	< 21 %
V (ppm)	954 - 999	176 - 260
Ni (ppm)	90 - 96	14 - 24
V/Ni	11 ± 1	11 ± 1
V/(V + Ni)	0,917 ± 0,003	0,917 ± 0,003

los cambios en la concentración de V, Ni y la relación V/Ni en diferentes ciclos de estimulación con vapor. De este estudio se concluyó que no se observaron cambios apreciables en V/Ni, y por lo tanto esta relación podría ser utilizada para correlacionar crudos provenientes de pozos sometidos a inyección con vapor, lo cual se puede extrapolar para su uso en el seguimiento de producción en conjunto, para yacimientos cuyos crudos tengan relaciones V/Ni diferentes [59].

También se determinó la abundancia y distribución de V, Ni y S en bitumen y querógeno, cuyo objetivo fue nuevamente el tipo de asociaciones metal-orgánico o meta-fase mineral [50]. Otro aspecto de interés en estas investigaciones incluyó la necesidad de entender en mayor detalle cómo están distribuidos estos elementos en las rocas fuente (minerales, querógeno y bitumen), para ello se necesitaba estudiar las muestras sin un tratamiento previo y por ello se utilizó la técnica de microsonda de electrones con rayos-X (EPMA). Esta técnica fue de gran utilidad en la determinación de las asociaciones metal-orgánico en crudos, bitumen y querógeno y para determinar si los elementos V, Ni y S están asociados a la materia orgánica o formado parte de la estructura cristalina en minerales [59,60]. Estos son las primeras investigaciones de rocas generadoras de petróleo a través de microscopía electrónica (EPMA) que se realizaron en Venezuela, abriendo otra área de estudio en la línea de investigación de geoquímica del petróleo. Posterior a ello, las aplicaciones de EPMA en Venezuela, se ha extendido a investigaciones en otras áreas de la geología y la geoquímica.

Adicionalmente, las relaciones entre estos elementos [V/Ni o V/(V/Ni)], han permitido determinar el origen común de crudos a través de estudios de correlación y demostrado su utilidad en crudos biodegradados, donde los biomarcadores utilizados para correlación han sido alterados, aspecto a discutir en el siguiente capítulo.

C₂₀

C₃₅

2. La biodegradación del petróleo

C₂₃

C₃₅

C₂₇

C₃₀

Los trabajos sobre biodegradación los inicié en el año de 1982 como parte de mi primer Trabajo de Ascenso en la UCV. El primero se realizó en la Faja Petrolífera del Orinoco, en el área de Zuata (actualmente Junín, estado Anzoátegui), para a) determinar su nivel de biodegradación, b) si fueron generados por la misma roca fuente y c) establecer rutas de migración del petróleo en la zona [61]. Este es un tema de gran importancia en Venezuela, debido a que existe una de las grandes reservas mundiales de crudos pesados y extrapesados, producto de la biodegradación. Posteriormente, continué con el estudio de crudos biodegradados, donde las publicaciones son también referencia nacional e internacional, debido a la importancia que reviste el mejorar la producción en yacimientos de crudos pesados y extrapesados para el estudio de yacimientos de hidrocarburos no convencionales. A continuación, se reseñan aspectos relacionados con este tópico.

La biodegradación es la alteración del petróleo producido por bacterias aeróbicas o anaeróbicas, este es un proceso selectivo controlado por la actividad biológica que lleva a la alteración y pérdida de varias clases de compuestos presentes en los crudos de acuerdo a su estructura molecular [2,3,41,62-65].

Como una medida de la susceptibilidad y extensión de la biodegradación, se han desarrollado diferentes escalas que reflejan la secuencia de alteración observada más frecuentemente en los yacimientos. Estas se basan en la comparación de la abundancia relativa de varias clases de compuestos, como por ejemplo, *n*-alcanos, pristano⁷, fitano⁸,

⁷ 2,6,10,14-tetrametilhexadecano.

⁸ 2,6,10,14-tetrametilpentadecano.

terpanos, esteranos, esteroides aromáticos, metilnaftalenos, fenantreno, metilfenantrenos y metildibenzotiofenos, los cuales presentan diferente susceptibilidad a la biodegradación [41,51,63-66]. De estos compuestos, en la fracción de hidrocarburos saturados del crudo, el orden de biodegradación sigue la tendencia de *n*-alcanos > isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) > terpanos – esteranos o esteroides – terpanos > diasteranos > esteroides aromáticos. Adicionalmente, los hidrocarburos aromáticos también presentan diferente susceptibilidad a la biodegradación, esto dependiendo del número de anillos aromáticos y de la posición de los sustituyentes alquílicos [65]. Inicialmente, estas escalas eran un reflejo de la alteración paso a paso de los biomarcadores⁹, posteriormente basado en el análisis cuantitativo de los hidrocarburos en crudos biodegradados, ahora se considera que la biodegradación es el resultado de un proceso de alteración a diferentes velocidades de reacción. Sin embargo, algunos compuestos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los diasteranos no presentan evidencia de biodegradación hasta que otros compuestos más lábiles han sido alterados o removidos completamente.

Como consecuencia de la biodegradación ocurren cambios en el crudo, reflejados en: (a) disminución de la gravedad API y del contenido de hidrocarburos saturados y aromáticos, y (b) incrementa la viscosidad, el contenido de compuesto polares, de azufre, metales como V y Ni y la acidez del crudo. Estos cambios disminuyen la calidad del crudo y, en consecuencia, su valor económico.

La mayoría de los yacimientos de crudos pesados y extrapesados se originan principalmente de la biodegradación. Esto dificulta determinar su origen (tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez de la roca generadora) y este tipo de estudios puede ser aún más complejo si las distintas cargas de crudos acumuladas en los yacimientos se someten a biodegradación. En este caso, no se observa la secuencia de biodegradación propuesta en la literatura para los biomarcadores y los compuestos menos resistentes a la biodegradación pueden estar presentes en crudos que muestran evidencia de alteración de los compuestos más resistentes [63,67,68].

Para la exploración de hidrocarburos, determinar el origen de los crudos en una cuenca sedimentaria es el factor más importante para la realización de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente y así definir el o los sistemas petrolíferos presentes. Sin embargo, en presencia de la biodegradación que afecta los biomarcadores, se dificultan estas correlaciones, principal aspecto a estudiar con el objeto de implementar estrategias de producción. Adicionalmente, este tipo de yacimientos requiere de métodos especiales para su producción y recuperación, siendo clasificados dentro de los yacimientos considerados

⁹ Los biomarcadores son cualquier compuesto orgánico detectado en las geosferas, cuyo esqueleto básico sugiere un origen relacionado a un producto natural. Son moléculas orgánicas complejas correspondientes a productos naturales específicos, constituidos por carbono, hidrógeno y otros elementos (O, S, N). Están presentes en extractos orgánicos obtenidos de sedimentos, rocas y crudos, y tienen una estructura similar al precursor biológico respectivo [52].

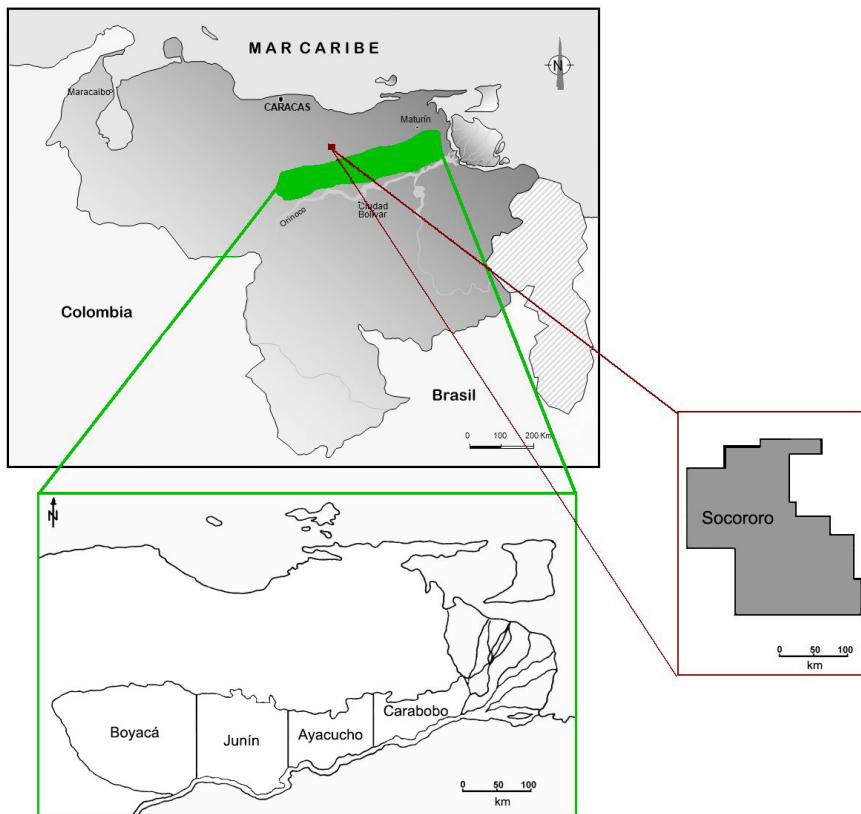


Figura 5. Ubicación de los campos de toma de muestras de crudos para los estudios de biodegradación.

«no convencionales» por su alta viscosidad (2000 a 8000 cP)¹⁰ y densidad (4-16° API). Para la aplicación de métodos de recuperación mejorada en los yacimientos de este tipo de crudos es necesario conocer cuál es su nivel de alteración por biodegradación, con el objeto de implementar las estrategias de producción y recuperación adecuadas.

Posteriormente, se han hecho otras investigaciones en este campo como por ejemplo, en la Faja Petrolífera del Orinoco y otros campos como Socororo, Mara y Mara Oeste, los cuales han sido objeto de estudio en nuestro grupo de investigación. A continuación, se presentan algunas ideas sobre los trabajos realizados para los crudos biodegradados de la Cuenca Oriental de Venezuela (**Figura 5**).

En la Faja Petrolífera del Orinoco se estudiaron 59 muestras de crudos (**Figura 5**) de las áreas de Junín (Zuata), Ayacucho (Hamaca) y Carabobo (Cerro Negro) y se pudo determinar distintos niveles de biodegradación, utilizando dos de las escalas propuestas en la

¹⁰ cP: Centipoise, medida de viscosidad.

literatura [41,66]. Los niveles de biodegradación se pueden relacionar con las diferencias de viscosidad de los crudos, parámetro a considerar en el momento de la implementación de métodos de recuperación mejorada. Para los crudos de la FPO, las principales conclusiones en cuanto a su nivel de biodegradación fueron las siguientes [37]:

Grupo A: ausencia de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), abundancia del terpano tricíclico (C_{23}), sin evidencias de alteración de los hopanos (C_{29} y C_{30}), homohopanos (C_{31} a C_{35}) y de los esteranos regulares (C_{27} a C_{29}); también se detectó ausencia de hopanos desmetilados. Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación de 4 (moderado) en la escala de PM, e incluye un crudo del área de Junín.

Grupo B: ausencia de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), abundancia del terpanos tricíclico (C_{23}), con presencia de hopanos (C_{29} y C_{30}), homohopanos (C_{31} a C_{35}) y esteranos (C_{27} a C_{29}), y presencia de hopanos desmetilados. Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación de 6 a 7 (fuerte) en la escala de PM e incluye un crudo de Junín, Carabobo y Ayacucho.

Grupo C: ausencia de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), abundancia del terpano tricíclico (C_{23}), con alteración de los hopanos (C_{29} y C_{30}), homohopanos (C_{31} a C_{35}) y esteranos (C_{27} a C_{29}) y presencia de hopanos desmetilados. Este grupo puede clasificarse con un nivel de biodegradación 7 (fuerte) en la escala de PM, e incluye dos crudos de Junín.

En un estudio más detallado para once muestras de crudos del área de Junín, se compararon las escalas de biodegradación de Peter y Moldowan (Escala PM) [41] y la de Larter *et al.* [66], expresada como el número de Manco (*Modular Analysis and Numerical Classification of Oils*) obteniéndose las siguientes conclusiones [55]:

Crudo A (Figura 6): con un nivel de biodegradación de 6 a 7 en la escala de PM. Caracterizado por la alteración de los *n*-alcanos, los isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) y los esteranos (C_{27} a C_{29}). Evidencias de la alteración parcial de los hopanos (C_{29} y C_{30}) y de los homohopanos (C_{31} a C_{35}). Sin alteración de diasteranos y de los esteranos regulares pregnano (C_{20}) y homopregnano (C_{21}).

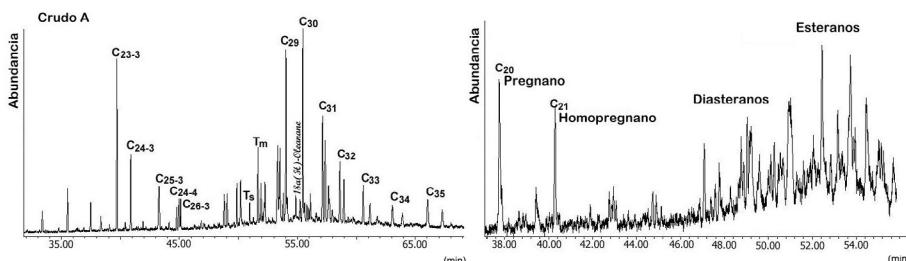


Figura 6. Cromatogramas de masas para los terpanos (m/z 191, A) y esteranos (m/z 217, B) de la fracción de hidrocarburos saturados del crudo A [55].

Crudos C, E, F, H, J y K (Figura 7): tienen un nivel de biodegradación de 5-6 en la escala de PM. Se caracterizan por la alteración de los *n*-alcanos, los isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), con abundancia de terpanos tricíclicos y leve alteración de los esteranos. Con alteración parcial de los hopanos (C_{29} y C_{30}) y homohopanos (C_{31} a C_{35}).

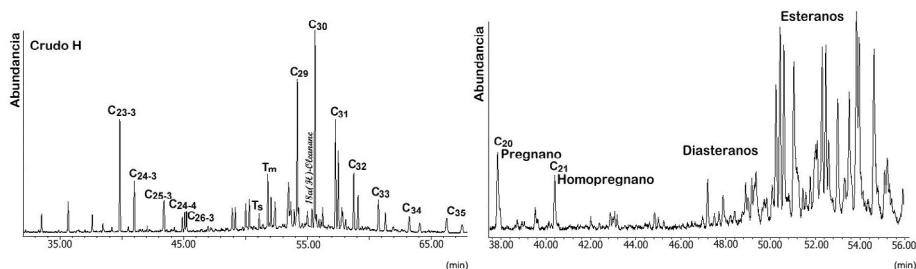


Figura 7. Cromatogramas de masas para los terpanos (m/z 191, A) y esteranos (m/z 217, B) de la fracción de hidrocarburos saturados del crudo H [55].

Crudos B, D, G e I (Figura 8): con un nivel de biodegradación de 4 a 5 en la escala de PM. Se caracterizan por la alteración de los *n*-alcanos, los isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), con abundancia de terpanos tricíclicos. No hay evidencias de alteración de los esteranos (C_{27} a C_{29}), pero los hopanos (C_{29} y C_{30}) y homohopanos (C_{31} a C_{35}) están parcialmente biodegradados.

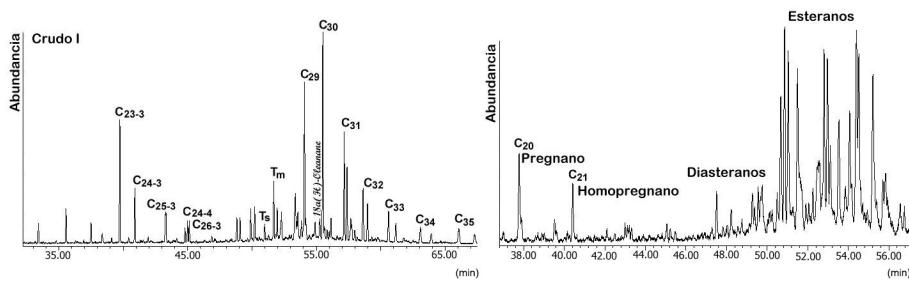


Figura 8. Cromatogramas de masas para los terpanos (m/z 191, A) y esteranos (m/z 217, B) de la fracción de hidrocarburos saturados del crudo I [55].

La escala Manco [66], es aplicable a crudos pesados y extrapesados cuyo nivel de biodegradación ha alcanzado valores entre 5 a 8 en la escala de Peters y Moldowan (escala PM) [41], y por lo tanto es aplicable a los crudos del oeste Canadá y de la Faja Petrolífera del Orinoco. La **Tabla 5** presenta la comparación entre ambas escalas para los crudos analizados del área de Junín.

De acuerdo a los resultados de la **Tabla 5**, ambas escalas concuerdan en la presencia de distintos niveles de biodegradación para los crudos analizados, aunque se basan en

Tabla 5. Número de Manco (NM) y su comparación con la escala de PM para once crudos del área de Junín [55].

Pozos área de Junín	MN [66]	PM [41]
A	963	6 a 7 Fuerte
B	500	4 a 5 Moderado
C	876	5 a 6 Moderado a Fuerte
D	716	4 a 5 Moderado
E	876	5 a 6 Moderado a Fuerte
F	876	5 a 6 Moderado a Fuerte
G	500	4 a 5 Moderado
H	500	4 a 5 Moderado
I	884	5 a 6 Moderado a Fuerte
J	884	5 a 6 Moderado a Fuerte
K	876	5 a 6 Moderado a Fuerte

diferentes clases de compuestos. La escala de PM utiliza principalmente compuestos de la fracción de hidrocarburos saturados (n-alcanos, isoprenoídes acíclicos, terpanos y esteranos) junto con los esteroídes aromáticos. Por otra parte, la escala Manco [66] considera otra clase de compuestos (alquistoluenos, naftalenos, metilnaftalenos, fenantreno, alquilfenantrenos y metildibenzotifeno), no incluidos en la escala de PM. La comparación entre las escalas permite determinar el nivel de biodegradación de ambas clases de compuestos (hidrocarburos saturados y aromáticos). Sin embargo, el uso del número de Manco puede ser más apropiado para determinar la calidad de los crudos pesados y extrapesados (nivel PM 5 a 8) y establecer adecuadamente diferencias sutiles en el grado de biodegradación que permitan la implementación de estrategias de explotación adecuadas. Por ejemplo, en crudos con igual intervalo o intervalos superpuesto en el nivel de biodegradación (4 a 5 o 5 a 6), de acuerdo a la escala de PM (**Tabla 4**), el número de Manco indica diferencias, que relacionadas con la viscosidad de los crudos permitirían un mejor establecimiento de los métodos de recuperación mejorada.

Otra investigación realizada en el ámbito de la biodegradación incluyó los crudos del campo Socororo (**Figura 5**), correspondiente al área asignada por Pdvsa a la UCV (Petro-UCV), y se realizó junto con el Dr. J. Volkman, uno de los geoquímicos orgánicos más reconocidos dentro del área de la biodegradación de crudos por sus aportes que sembraron las bases a las escalas de biodegradación que se utilizan actualmente. En este campo se analizaron once muestras de crudos, cuyas características determinadas por biodegradación se presentan en la **Tabla 6**.

En resumen, en todos los crudos analizados se pudo detectar pristano, fitano, con ausencia o trazas de *n*-alcanos, trazas de 25-norhopanos y, en algunos casos, alteración de los metilhopanos, esteranos y metilesterano. Esto evidenció claramente que los crudos del campo Socororo están biodegradados; sin embargo, la alteración de los terpanos y esteranos, junto con la presencia de 25-norhopanos, observada en algunas muestras de crudo que contienen *n*-alcanos, pristano y fitano (**Figuras 9 y 10**), lo que está indicando que los crudos contienen compuestos con distinta susceptibilidad a la biodegradación, típico de mezclas de crudos por diferentes cargas a los yacimientos que han sido sometidas a biodegradación. Por lo tanto, la asignación de un nivel de biodegradación basada en la composición de los biomarcadores para la aplicación de las escalas propuestas en la literatura no es apropiada.

Para el campo Socororo, las distribuciones de los biomarcadores indicaron que estos crudos representan mezclas de diferentes eventos de llenado de los yacimientos, los cuales se sometieron a biodegradación y, por lo tanto, presentan diferentes niveles de alteración. La primera carga de crudo se sometió a una biodegradación severa y muchos de los biomarcadores sensibles (*n*-alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos, metilhopanos,

Tabla 6. Indicadores de biodegradación para las muestras analizadas del campo Socororo [38].

Muestras	UCM ^a	Pr, Fi ^b	25-NH ^c	28,30-DNH ^d	25,28,30-TNH ^e	TNH/DNH ^f	Me-Hopanos ^g	20R Esteranos ^h	Me-Esteranos ⁱ
1						17	Alt.	Alt.	Alt.
2						11	Alt.	Alt.	Alt.
3						4	NoAlt.	NoAlt.	NoAlt.
4						4	NA ^j	Alt.	NA
5						8	NoAlt.	Alt.	NoAlt.
6						7	NA	NoAlt.	NA
7						10	NoAlt.	NoAlt.	Alt.
8						4	NoAlt.	NoAlt.	NoAlt.
9						NI ^k	NA	NoAlt.	NA
10						11	NA	NoAlt.	NA
11						13	NoAlt.	NoAlt.	NoAlt.
	Presente en todas las muestras	Detectados en todas las muestras	Detectados en niveles traza en comparación con los hopanos		Detectedo en todas las muestras				

^a Mezcla compleja no resuelta (UCM = Unresolved Complex Mixture), ^b Pr = pristano, Fi = fitano (en CG-EM, m/z = 113 y 183), ^c 25-Norhopanos en la serie de los homohopanos, ^d 28,30-Dinorhopano, ^e 25,28,30-Trisnorhopano, ^f relación 25,28,30-TNH/28,30-DNH (determinados por el método de los iones seleccionados), ^g metilhopanos – alteración de metilhopanos > C₃₁ (determinados por el método de iones totales), ^h Remoción parcial del esterano 20R (ambos $\alpha\alpha$ 20R y $\alpha\beta\beta$ 20R). ⁱ Alteración del 4 α -metilesterano (determinado por el método de iones totales). Los diasteranos fueron detectados por el método de iones totales utilizando m/z = 259. ^j NA = no analizado en el método de determinados de iones totales. ^k NI = no identificado en m/z = 177.

Alt.(Alterado); NoAlt. (No Alterado).

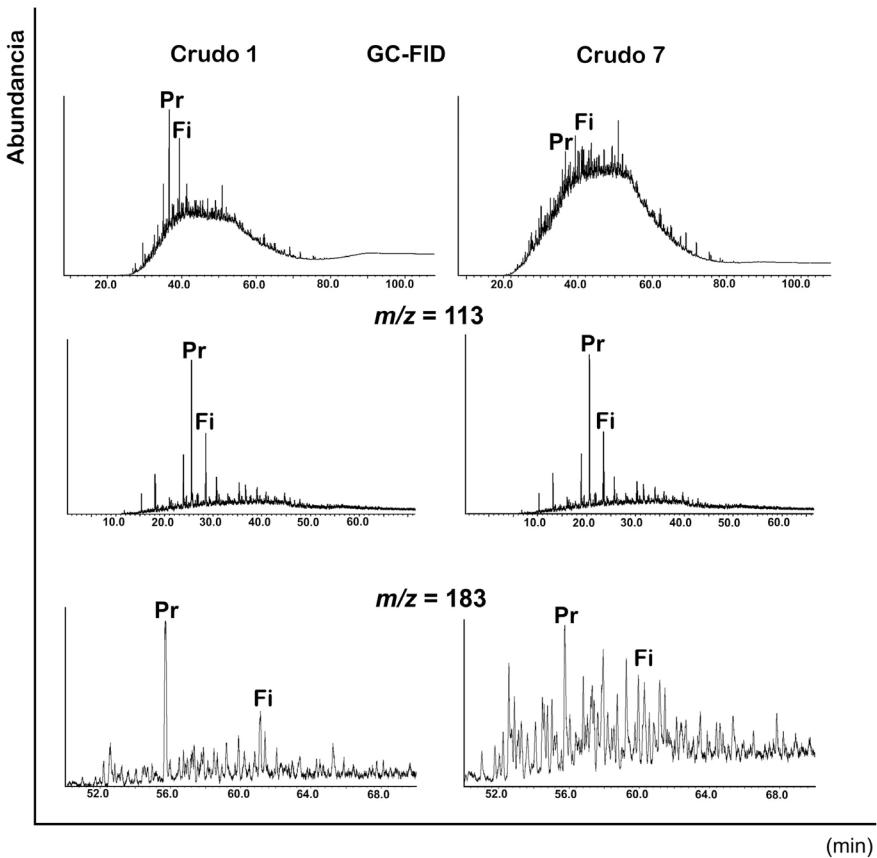


Figura 9. Ejemplos de *n*-alcanos y de los isoprenoides acíclicos pristano (Pr) y fitano (Fi) analizados por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID) y cromatografía de gases acoplada a masas ($m/z = 113$ y 183) [38].

esteranos y metilesteranos) fueron alterados o completamente eliminados. La segunda carga de crudo se sometió a un menor grado de biodegradación y, como consecuencia, solo los *n*-alcanos fueron biodegradados. En estos casos, la viscosidad de los crudos puede ser muy variable y dependiente del grado de mezcla que ocurra en los yacimientos, junto con su extensión de biodegradación, lo que complica la aplicación de métodos de recuperación mejorada, incluso aun cuando se realicen ensayos de laboratorio, porque la variación en gravedad API y viscosidad, no es predecible para la escogencia de un método de recuperación adecuado [38].

Estos son algunos de los estudios realizados en la caracterización de crudos biodegradados y de la importancia en la determinación del nivel de biodegradación con miras a mejorar la producción aplicando métodos secundarios de recuperación.

Aun cuando los crudos puedan estar biodegradados, dependiendo de su nivel de alteración y, por lo tanto, de los biomarcadores alterados, es posible inferir algunas características de su origen (tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez de la roca generadora), a partir de los biomarcadores que no han sido alterados. En caso de biodegradación severa, donde la mayoría o casi todos los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos han sido alterados, el uso de las relaciones V/Ni o V/(V + Ni), descritas en el capítulo anterior, pueden permitir inferir algunas características relacionadas con el origen de los crudos, tales como condiciones redox, presencia de H₂S, tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y litología de la roca fuente.

Otros campos petrolíferos donde se estudiaron crudos biodegradados y su nivel de alteración fueron en los campos Mara y Mara Oeste de la Cuenca de Maracaibo. En los

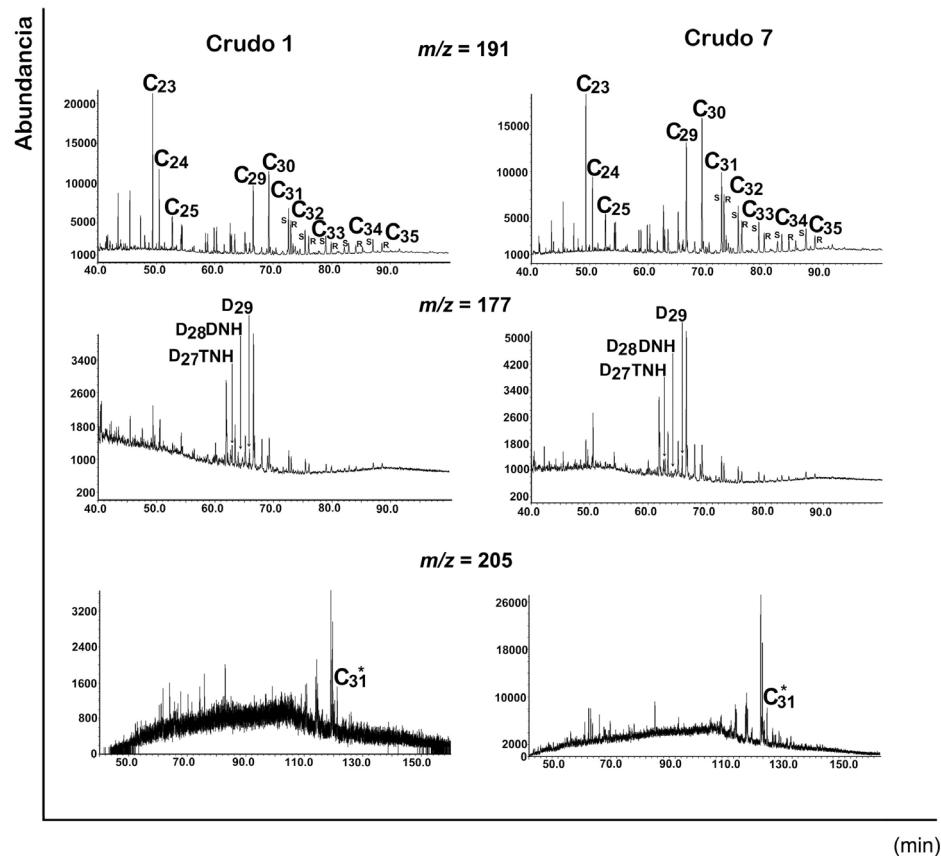


Figura 10. Cromatogramas de masas para los terpanos (m/z 191), 25-norhopanos (m/z 177) y metilhopanos (m/z 205) para dos muestras de crudo. TNH (D_{27}) = 25,28,30-trisnorhopano, DNH (D_{28}) = 28,30-dinorhopano, D_{29} = C_{30} -hopano desmetilado, C_{31}^* = $17\beta,21\alpha(H)$ -homohopano 22S + 22R [38].

crudos biodegradados de estos campos, se observó la ausencia de *n*-alcanos y de pristano y fitano (Figura 11), pero sin la alteración de los terpanos y esteranos, indicando de acuerdo a la escala de [41] un nivel de alteración moderado [32,46].

En crudos normales o no alterados por biodegradación, es menos complicado identificar su origen, y en estos también es necesario, con miras a exploración de nuevos yacimientos o también para la aplicación de métodos que mejoren la producción. Sin embargo, en estos casos, la determinación del origen puede ser también complicada por la presencia de mezclas de crudos como resultado de múltiples cargas a los yacimientos provenientes de una misma roca fuente a distintos niveles de madurez o rocas fuente con variaciones en las facies litológicas (rocas tipo lutitas, calizas y margas) y facies orgánicas (materia orgánica marina, terrígena o mixta). Un ejemplo en Venezuela, donde fue posible identificar crudos originados de una misma roca fuente con cambios de facies litológicas y orgánicas es en la Cuenca Barinas-Apure, donde los crudos generados por la misma roca fuente presentan características indicadoras de variaciones en la madurez, junto con diferencias en la litología y de las facies orgánicas de la roca generadora [33,36,69]. Adicionalmente, para algunos de los crudos de estos campos se observó el efecto de varias

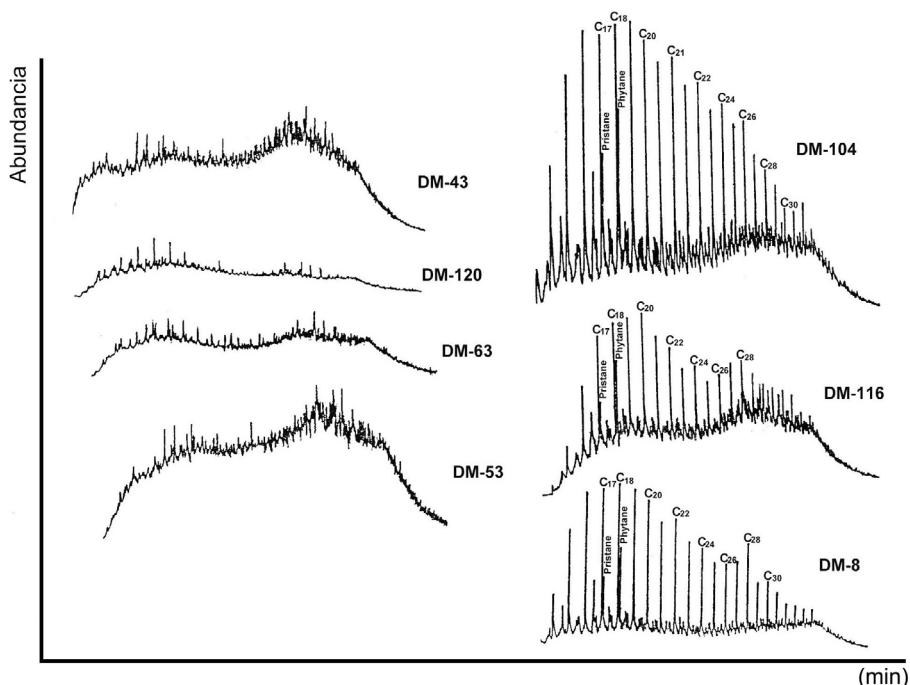


Figura 11. Cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados para crudos biodegradados (A) y no biodegradados (B) de los campos Mara y Mara Oeste [46].

cargas de crudos en los yacimientos, con una primera carga sometida a biodegradación. También se detectó otro proceso de alteración, correspondiente al lavado por aguas o pérdida de los componentes volátiles de menos de 15 átomos de carbono (fracción C₁₅-), que incluye compuestos como benceno, tolueno, xileno, hexano, ciclohexano y metilciclohexanos, heptano y metilcicloheptanos, detectados en crudos de los campos Silvestre y Sinco [33].

En el estudio de biomarcadores y su valor para indicar el nivel de biodegradación, existe otra aplicación de importancia, correspondiente a los estudios de biorremediación¹¹ y su posible aplicación en fitorremediación¹². En este campo he tenido la oportunidad de trabajar con una excelente profesional de la biorremediación, la Dra. Carmen Infante, quien por muchos años hizo investigaciones en esta área en Pdvsa-Intevep. Luego de muchas reuniones de trabajo, unimos sus conocimientos sobre biorremediación a los aspectos moleculares de cambios de la composición del crudo sometido al ataque de bacterias que pueden estar presentes en suelos y su efecto en la biodegradación del crudo, con miras a considerar la potencial mejora de la calidad de los suelos y su posible recuperación y uso. Esto dio como resultado dos Trabajos Especiales de Grado y dos publicaciones [70,71].

En estos estudios, se utilizó la distribución de los biomarcadores para monitorear la biorremediación del suelo, con crudos de distinta gravedad API, con el fin de identificar las variaciones en la concentración de los biomarcadores con el progreso biorremediación. Los experimentos realizados durante 90 días indicaron que los *n*-alcanos, isoprenoídes acíclicos (pristano y fitano) y los terpanos se alteran. Un ejemplo de la biodegradación para un crudo de 27° API de la Cuenca Barinas, Venezuela sometido a experimentos de biorremediación en un suelo arcillosos se presenta en la **Figura 12**, donde los biomarcadores se analizaron en los extractos obtenidos luego 1, 30 y 90 días de biorremediación. Se encontró que los *n*-alcanos son significativamente alterados y la mezcla compleja no resuelta (*Unresolved Complex Mixture UCM*) aumenta con el avance de biorremediación. Además, en los cromatogramas de masas (CG-EM) de los terpanos, la intensidad relativa del C₃₀-hopano disminuye respecto al terpano tricíclico C₂₃. Se calcularon relaciones para compuestos con diferente resistencia biodegradación, para determinar su susceptibilidad a la biodegradación, la **Tabla 7** presenta las relaciones pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈ y C₂₃/C₃₀-hopano en el crudo inicial y luego de 1, 30 y 90 días de biorremediación. Pristano, fitano y el terpano tricíclico (C₂₃), son más resistentes a la biodegradación que los *n*-alcanos C₁₇, C₁₈ y C₃₀-hopano, por lo tanto, las relaciones calculadas aumentan con el avance de la biorremediación del suelo [70,71].

¹¹ Es técnica que emplea el proceso de biodegradación en el cual los compuestos orgánicos del petróleo son usados como fuente de energía por los microorganismos autóctonos del suelo. Mediante esta técnica ocurre una transformación a CO₂, agua, biomasa microbiana y compuestos intermediarios del hidrocarburo [70,71].

¹² Se basa en el uso de plantas para contener, aislar, remover o degradar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en suelos, sedimentos, aguas subterráneas y superficiales [70,71].

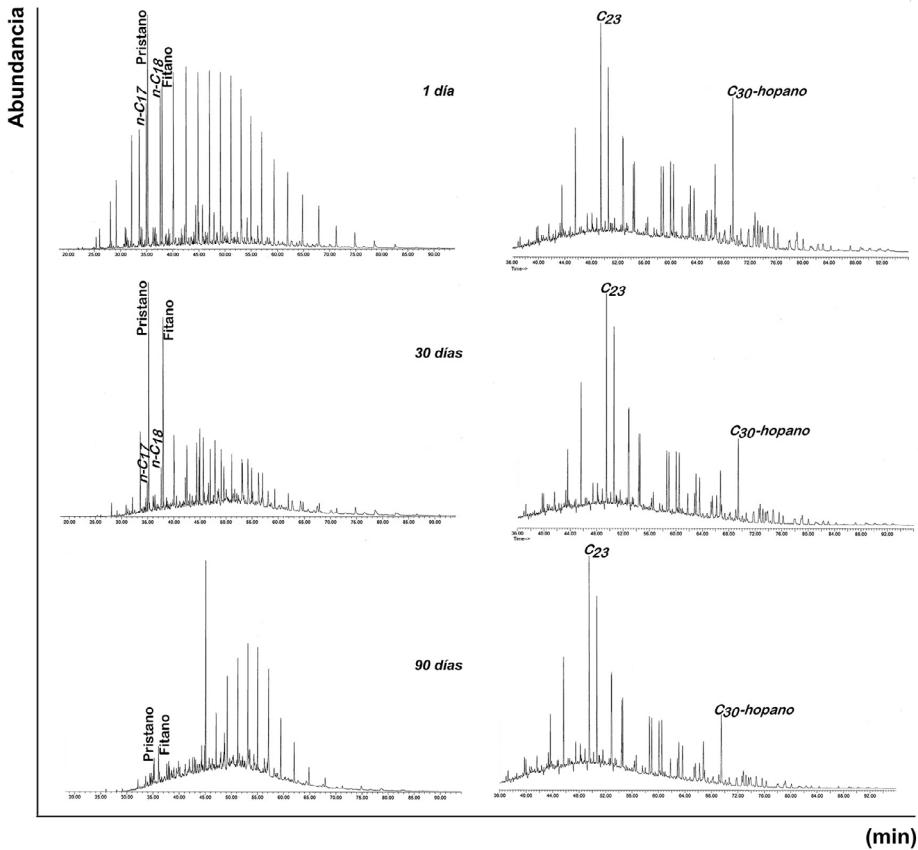


Figura 12. Cromatogramas de masas para una muestra representativa de los cambios en los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos pristano y fitano ($m/z = 113$) y terpanos ($m/z = 191$) a 1, 30 y 90 días de biorremediación en el suelo contaminado con el crudo de 27° API del campo Guafita [70].

Tabla 7. Relaciones de los biomarcadores utilizadas para seguir el avance de la biorremediación en un suelo arcilloso con un crudo de 27° API [70].

Relaciones	Crudo original	1 día	30 días	90 días
Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇	1,8	1,8	8,6	ND*
Fitano/ <i>n</i> -C ₁₈	1,1	1,1	7,9	ND*
<i>C</i> ₂₃ / <i>C</i> ₃₀ -hopano	1,5	0,8	1,4	1,7

*ND: no determinado por la ausencia de los *n*-alcanos *C*₁₇ y *C*₁₈.

COT

3. La identificación de rocas fuente y la migración del petróleo

13C

SARA

Las rocas fuente o rocas generadoras de petróleo, son las que contienen materia orgánica (querógeno¹³) de una composición adecuada para generar y expulsar cantidades suficientes de hidrocarburos (bitumen¹⁴), que al migrar y ser entrampado en un yacimiento puede formar una acumulación de crudo y gas.

Son tres los parámetros que definen una roca fuente (también denominada roca madre): la cantidad, la calidad y la madurez de la materia orgánica. La cantidad de materia orgánica, se expresa como la concentración de carbono orgánico total (COT), la calidad está determinada por el tipo de querógeno, correspondiente al tipo de materia orgánica que lo caracteriza (marina, terrígena o mixta) y la madurez que se refiere a las condiciones de temperatura a la cual ha sido sometida la roca fuente y su relación con los hidrocarburos generados. Una vez que los hidrocarburos son generados por la roca fuente, ocurre la expulsión y migración hasta el lugar donde se entrampa en una roca yacimiento.

Por lo tanto, la determinación de la cantidad de materia orgánica (COT), la calidad correspondiente al tipo de querógeno y la madurez (etapa de generación), son los parámetros básicos para determinar la presencia de una roca fuente y de allí su posibilidad de generación de hidrocarburos. Una vez que se conoce su madurez, designada por diferentes etapas de evolución denominadas diagénesis, catagénesis y metagénesis [2-4], se obtiene

¹³ La materia orgánica diseminada en las rocas sedimentarias, producto final de la diagénesis. Corresponde a la materia orgánica insoluble en medios ácidos, alcalinos o en solventes orgánicos.

¹⁴ La fracción de la materia orgánica que se genera del querógeno por efecto de la temperatura ($T < 200^{\circ}\text{C}$). Corresponde a la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias que es soluble en solventes orgánicos.

información sí una roca ha generado y expulsado hidrocarburos (roca fuente efectiva), y en este caso se efectúan estudios exploratorios para ubicar donde se encuentran los yacimientos, por el contrario si la roca es inmadura (roca fuente potencial), aún no se ha generado petróleo y no es necesario realizar campañas de exploración. Sin embargo, en muchos casos no se conoce la roca fuente, pero si se han encontrado los yacimientos de crudos, y a partir de los estudios realizados para la caracterización de los crudos es posible inferir las características de la roca generadora, correspondientes a cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica.

Ahora cuál es la importancia de identificar las rocas fuente presentes en una cuenca sedimentaria, y, por otro lado, entender la migración del petróleo. La identificación de rocas fuente permite determinar el potencial de generación y establecer los volúmenes de hidrocarburos en yacimientos. De esta manera, conociendo la roca generadora y los hidrocarburos acumulados, es que se puede establecer el origen a través de las correlaciones crudo-crudo¹⁵ y crudo-roca fuente¹⁶. Esto con miras a determinar la presencia de familias de crudos, si se detecta más de una familia, significaría la presencia de más de una roca fuente.

En cuanto a los estudios de la migración del petróleo, estos son necesarios para entender los cambios en la composición del bitumen durante la migración, cambios observados al comparar la composición del petróleo en el yacimiento y el generado por la roca fuente. Es por ello que la migración se consideraba como uno de los pasos a estudiar de la secuencia de procesos que llevan a la formación de acumulaciones de petróleo. Estos son los pasos a seguir en el estudio geoquímico de la exploración de hidrocarburos y de esta manera establecer el o los sistemas petrolíferos, el cual es un sistema fisicoquímico dinámico de crudo y gas generado. Para definir un sistema petrolífero se requieren los siguientes elementos: una roca fuente madura, la expulsión y migración de los hidrocarburos y la acumulación y retención de los hidrocarburos en un yacimiento [72]. El sistema ideal, del cual hay muchos casos reconocidos tanto en Venezuela, como en el mundo, es cuando se conoce tanto la roca fuente como los crudos que originó, mediante estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente y de esta manera se puede establecer el o los sistemas petrolíferos en una cuenca [72,73].

Los trabajos relacionados a este tópico incluyen el estudio de las formaciones Querecual y San Antonio (Cretácico) y Naricual (Terciario) de la Cuenca Oriental y La Luna (Cretácico) de la Cuenca de Maracaibo. También se realizaron estudios para la identificación de rocas fuente en las cuencas de Paraná (Brasil), Talara (Perú) y Petén (Guatemala).

En general para la identificación de rocas fuente se requiere de una serie de análisis, como por ejemplo: a) determinación de COT; b) pirólisis; c) medidas de reflectancia de la

¹⁵ La determinación del origen común o diferente entre crudos que se encuentran en una cuenca petrolífera.

¹⁶ La determinación del origen entre la roca fuente y los crudos que se encuentran en una cuenca petrolífera.

vitrinita; d) análisis de biomarcadores, y e) elementos traza como V y Ni, y f) composición isotópica (^{13}C) para el bitumen y sus fracciones. Por otra parte, para inferir las características de una roca fuente a partir del análisis de los crudos también es necesario un conjunto de análisis que incluyen a) composición de las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (composición SARA); b) contenido de azufre; c) análisis de biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos; d) elementos traza como V y Ni, y e) composición isotópica (^{13}C) para el crudo y sus fracciones.

En las formaciones Querecual y San Antonio (Grupo Guayuta) se identificó el potencial de generación de hidrocarburos y se hicieron estudios sobre migración primaria en secciones de su localidad tipo en el río Querecual, estado Anzoátegui [74–81].

La Formación Querecual, considerada la principal roca generadora de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela, en su localidad tipo, se caracteriza por la presencia de materia orgánica mixta (marina - terrígena), cuyo potencial de generación fue alto y al tiempo presente se encuentra en una etapa sobremadura (Tmax 583 a 595°C y $\text{Ro} \approx 2\%$), es decir, ya alcanzó temperaturas y presiones adecuadas para la generación de los hidrocarburos. El COT actual¹⁷ presenta valores entre 0,5 y 5,0 % (promedio de 2,41 %) y el COT original¹⁸ (calculado) indicó valores de hasta 7 % (promedio de 4,5 %), para un espesor efectivo de 699 m (93 % de la sección en el río Querecual), lo que la define como una excelente roca fuente [82]. Esta formación se sedimentó en condiciones euxínicas, que decrecen hacia el tope de la sección, y se pudieron identificar dos eventos anóxicos (OAE2 y OAE3), junto con niveles de radiactividad natural (*total gamma rays*) para los elementos potasio, uranio y torio que se dividieron en niveles altos (>1000 cps), medios (< 900 cps) y bajos (< 700). La comparación de los niveles de radiactividad con las microfacies y la distribución faunal, permitió determinar que los intervalos con niveles de radiactividad altos y medios se correlacionan predominantemente con las microfacies laminadas donde están presentes foraminíferos planctónicos de facies anóxicas [83].

El análisis de elementos mayoritarios (Ca, Si, C, S,) y traza (V y Ni) a lo largo de la sección, indicó una disminución en las concentraciones de azufre, carbonatos y de la relación V/Ni, con incremento en la misma dirección para SiO_2 y la presencia de material clástico. Los elementos traza V, Ni, Cr, Cu, Mo, Zn, U y Th utilizados para indicar condiciones de sedimentación, normalizados respecto a la lutita promedio indicaron que la Formación Querecual está enriquecida en V, Ni, Cu, Zn, Mo, U, Th y las relaciones V/Cr, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn y U/Th sugieren condiciones euxínicas durante la sedimentación [21].

Con relación a la migración de los hidrocarburos generados, las evidencias geológicas indicaron la presencia de fracturas paralelas y oblicuas a la laminación como principales

¹⁷ COT actual: la concentración de carbono orgánico total medido en el presente luego de que la roca generó hidrocarburos.

¹⁸ COT correspondiente al carbono orgánico preservado en la roca y con potencial para la generación de petróleo.

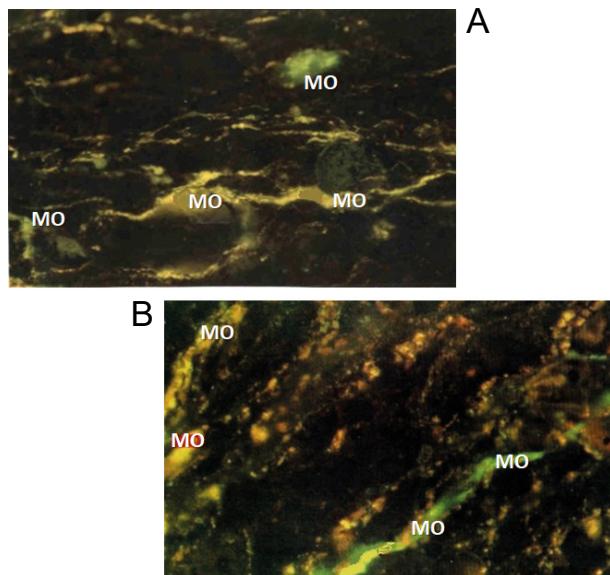


Figura 13. Fotomicrografía de muestras de roca de las calizas de la Formación Querecual (A) y las lutitas calcáreas de la Formación San Antonio (B). Objetivo 16x, escala vertical 0,55 mm. La flecha negra en la figura indica la dirección de la estratificación [80].

rutas de migración y expulsión del bitumen generado (**Figura 13**). Por otra parte, evidencias de migración basadas en análisis químicos, para la composición SARA¹⁹ en el bitumen, muestra un incremento en la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos con disminución en resinas y asfaltenos, de la parte central hacia los bordes de la sección (tope y base) (**Figura 14**). Por otra parte, la distribución de los terpanos tricíclicos y la relación terpanos tricíclicos/esteranos incrementa, mientras que terpanos tricíclicos/hopanios, C₂₃₋₃/C₂₉ y C₂₃₋₃/C₃₀ disminuyen hacia el centro de la sección [74]. Las tendencias observadas para la composición SARA, V, Ni y los biomarcadores, sugieren que la migración primaria ocurrió del centro y a los extremos de la sección y se controló por la masa molecular y estructura de las moléculas [84]. Adicionalmente, se estudiaron muestras de la Formación Querecual a través de microsonda electrónica con rayos-X (EPMA), para identificar condiciones paleoambientales de sedimentación, potencial de generación de hidrocarburos, y para el entendimiento de la migración primaria. Los resultados obtenidos demostraron que, los únicos elementos asociados a la materia orgánica (encontrada en fracturas y fósiles) fueron S, V y Ni. Las fracturas donde se observa la asociación entre el C, S, V y Ni, son las principales vías de migración primaria del bitumen [79].

La Formación San Antonio se considera la segunda roca fuente en importancia de la Cuenca Oriental de Venezuela. Los valores de COT para las calizas y lutitas calcáreas

¹⁹ SARA = Hidrocarburos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

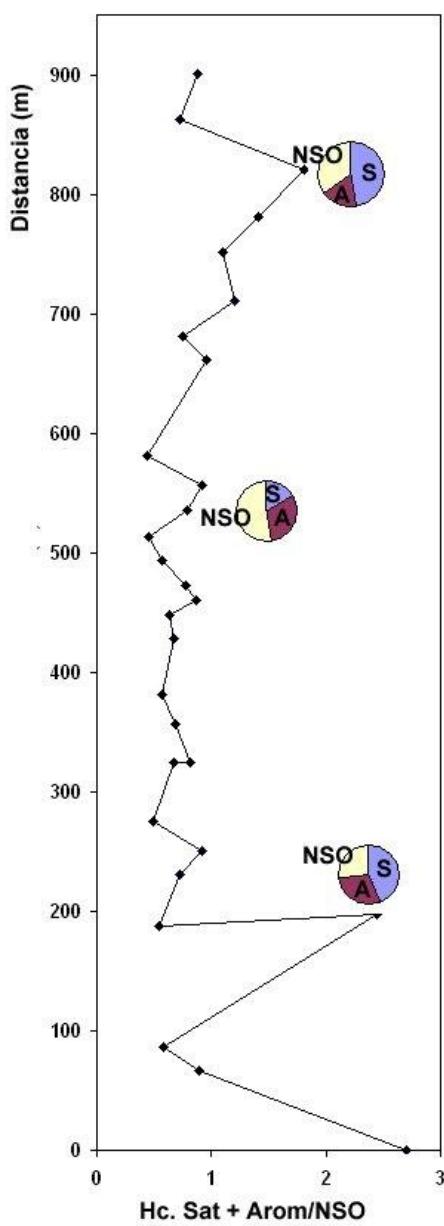


Figura 14. Distribución de la relación hidrocarburos saturados + aromáticos/resinas + asfaltenos (Hc. Sat+Arom/NSO) de base a tope en la localidad tipo de la Formación Querecual, río Querecual, estado Anzoátegui [81].

están en el intervalo de 1,7 a 4,6. Estas rocas presentan materia orgánica mixta (marina - terrígena) para querógeno tipo II. Del análisis de las relaciones V/Cr, V/Ni, V/V+Ni, Cu+Mo/Zn, Ni/Co y U/Th se determinó que durante la sedimentación predominaron condiciones anóxicas a subóxicas, y las relaciones dibenzotiofeno/fenanreno vs. pristano/fitano, indican una sedimentación en ambiente de marino. En cuanto a la madurez, los marcadores aromáticos (fanantreno, metilfanantrenos y metildibenzotiofeno) y la pirólisis Rock-Eval ($T_{max} > 470^{\circ}\text{C}$) indican que se trata de rocas sobre maduras cuyo potencial de generación fue alto.

Con relación a la migración, la menor abundancia de fracturas llenas de material orgánico (**Figura 13B**) y la poca conexión entre estas, en comparación a la Formación Querecual, sugieren una menor eficiencia de expulsión del bitumen [76]. Por otra parte, medidas de la radiactividad natural (*total gamma rays*) para los elementos potasio, uranio y torio indicaron bajos niveles de radiactividad (< 120 cps) comparados con la Formación Querecual (770-1000 cps) [82].

El estudio sobre migración primaria para la Formación Querecual a lo largo de la localidad tipo (río Querecual, estado Anzoátegui), basado en la distribución de *n*-alcanos indicó tres patrones de distribución (**Figura 15**). Las muestras localizadas hacia el tope de la sección presentan una distribución del tipo unimodal centrada hacia los *n*-alcanos de menor número de átomos de carbono ($n\text{-C}_{17}$ a $n\text{-C}_{20}$), este comportamiento representa el incremento relativo de los *n*-alcanos de menor masa molecular migrados de otra parte de la

sección. La distribución observada para las muestras localizadas en el centro y la base de la sección, son del tipo unimodal, pero con máximos hacia los *n*-alcanos >*n*-C₂₀. Este patrón no es característico de la materia orgánica de origen marino, la cual constituye principalmente la Formación Querecual, determinada para esta sección, a partir análisis químico de biomarcadores y bioestratigrafía, o de rocas fuente sobre maduras, como es el caso de la sección bajo estudio; este tipo de distribución se puede relacionar con una expulsión preferencial de *n*-alcanos <*n*-C₂₀ durante la migración primaria. La tercera distribución observada es del tipo bimodal y se detectó en las muestras localizadas hacia el centro de la sección, la cual puede resultar de una mezcla compleja de bitumen migrado, bitumen residual durante eventos de migración del bitumen generado localmente.

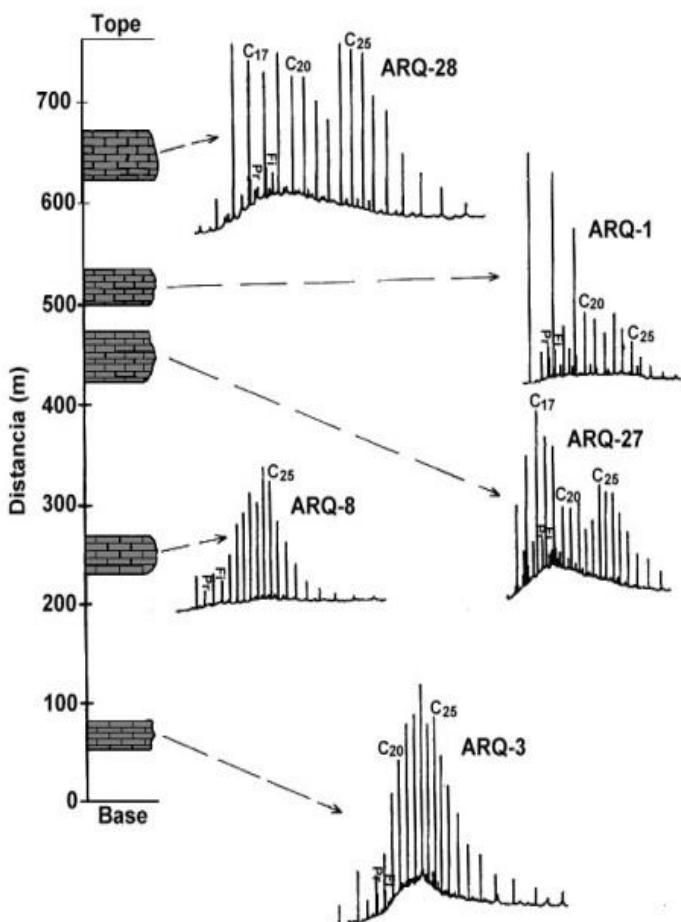


Figura 15. Distribución de *n*-alcanos del bitumen en muestras seleccionadas de la localidad tipo de la Formación Querecual Pr = Pristano, Fi = Fitano [81]. Nomenclatura y ubicación de las muestras: ARQ; Anzoátegui Río Querecual – número de muestra.

Además de estos estudios en el Grupo Guayuta, se hicieron investigaciones de la simulación experimental de generación y expulsión de bitumen al someter rocas fuente a diferentes presiones de confinamiento y temperaturas en una celda autoclave. Los experimentos se realizaron en rocas inmaduras (Cuenca de París, Jurásico Inferior), maduras (mar del Norte, Kimmeridge, Jurásico Superior) y un carbón sapropélico inmaduro, y se comparan con aspectos de migración observados en las formaciones Querecual y San Antonio (Cuenca Oriental de Venezuela, Cretácico), con énfasis en la distribución de materia orgánica (MO) a través de petrografía orgánica y de la composición SARA y la distribución de *n*-alcanos y de los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. Parte de este trabajo se realizó en el Instituto Francés del Petróleo, como investigadora invitada durante el periodo julio - octubre de 1991 [80,81,85–87].

Para la Cuenca de Maracaibo, los estudios sobre identificación de rocas fuente se realizaron en dos secciones de la Formación La Luna (quebradas Maraca y Santa Rosa) y en núcleos de los pozos 33F1X (La Luna), 26D2X, SOL-6 y UD-171 (La Luna y Grupo Cogollo), esto con el objeto de identificar el potencial de generación de hidrocarburos en estas formaciones. Los análisis incluyeron las concentraciones de COT, bitumen, V y Ni, los biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y la pirólisis Rock-Eval, para determinar las condiciones paleoambientales de sedimentación, el tipo de materia orgánica y la madurez. Basado en las concentraciones de COT, St, V, Ni, Cu, Zn se evidencia una sedimentación bajo condiciones disóxicas para las capas de *chert* y condiciones euxínicas para las lutitas calcáreas. Estos mismos parámetros también indican que en la secuencia correspondiente a las lutitas calcáreas, existieron variaciones en las condiciones de sedimentación, de intervalos de sedimentación en condiciones euxínicas asociadas a un alto aporte o preservación de la materia orgánica a intervalos de sedimentación en condiciones anóxicas y presencia de H₂S relativamente menores. El potencial generador de hidrocarburos asociado a las Formación La Luna es mayor que el correspondiente al Grupo Cogollo (formaciones Apón, Lisure y Maraca), debido al tipo de materia orgánica, las condiciones paleoambientales de sedimentación y la madurez térmica alcanzada. Estas formaciones tienen una madurez de temprana a inicios del pico de máxima generación [88].

En el año de 1998, hice mi año sabático en Pdvsa-Intevep, donde junto a la MSc. Margarita Alberdi, abordamos el tema del biomarcador 18α(H)-oleanano en crudos y rocas fuente de Venezuela. Este compuesto es un biomarcador específico en la determinación del aporte de materia orgánica de plantas de ambientes continentales a la materia orgánica sedimentada para la formación del petróleo. En este trabajo describimos el origen, las aplicaciones y las limitaciones de este biomarcador como indicador de paleoambientes, materia orgánica y edad, para evaluar correlaciones crudo-crudo y

crudo-roca fuente. En esta investigación presentamos casos específicos donde este compuesto ha sido detectado tanto en crudos como en rocas fuente de las dos principales cuencas petrolíferas de Venezuela, con los escenarios para futuras investigaciones, con miras a determinar la presencia de crudos de distintos orígenes y así establecer los sistemas petrolíferos en las cuencas de Venezuela [89].

Por otra parte, estudios de la Formación La Luna en secciones estratigráficas de las quebradas La Chirirí y La Molina, estado Táchira, indicaron aporte de materia orgánica mixta (marina-terrígena), con predominancia de la materia orgánica marina, a diferencia de la materia orgánica eminentemente marina aportada para esta formación, característico en las secciones estratigráficas ubicadas en el estado Zulia. Las rocas estudiadas se sedimentaron bajo condiciones subóxicas-disóxicas y todas las relaciones de los marcadores aromáticos, así como las distribuciones de metilfenantrenos y metildibenzotiofenos y las relaciones pristano/ $n\text{-C}_{17}$ y fitano/ $n\text{-C}_{18}$, y la reflectancia de la vitrinita calculada ($\% R_v$) indican estados avanzados en la madurez térmica, calificándolas como sobre maduras [90].

En el Miembro Tres Esquinas (Formación La Luna) en muestras captadas en afloramientos del estado Táchira, se identificaron condiciones paleoambientales de sedimentación a través del análisis petrográfico, composición mineralógica y química (elementos mayoritarios, traza incluyendo las tierras raras) y microsonda electrónica de rayos X (EPMA). Los resultados indicaron que el ambiente de sedimentación de las muestras presentó variaciones en la disponibilidad de oxígeno, sugiriendo condiciones disóxicas a subóxicas que permitieron la presencia de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) para la formación de barita (BaSO_4) y la formación de microambientes anóxicos con presencia de sulfuros (S^{\cdot}) para la formación de pirita (FeS_2). Esto se asocia a variaciones en el grado de aporte/preservación de la materia orgánica durante la sedimentación, reflejadas en las concentraciones de carbono orgánico total [22].

Otras investigaciones incluyeron el estudio de elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Ti, Na, K, P), traza (V, Ni, Co, Cr, Cu y Zn) y su relación a las condiciones paleoambientales de sedimentación [50], de los isótopos de V y su utilidad en estudios de correlación [91–93] y aplicaciones de la técnica de microsonda electrónica de rayos-X (EPMA) al estudio de rocas fuente [60] y al estudio de ciclos estratigráficos y su relación con la sedimentación [94].

En rocas del Terciario se analizaron muestras de los núcleos de los pozos VZ-1X (778-1094 m) y QG-29S (3762-3794 m), con la finalidad de evaluar su potencial como rocas fuente y su contribución en la acumulación de hidrocarburos en la Cuenca Oriental de Venezuela. A partir del análisis de COT, pirólisis Rock-Eval y de los biomarcadores del bitumen, se determinó la presencia de materia orgánica predominantemente terrígena,

con poca influencia marina, depositada bajo condiciones subóxicas-disóxicas que alcanzaron una madurez en inicios de la ventana del petróleo y presentan potencial para la generación principalmente para hidrocarburos gaseosos [61,95].

En la Cuenca de Talara Perú, se analizaron muestras de ripios provenientes de cuatro pozos, para COT, bitumen, composición SARA, biomarcadores, pirólisis Rock-Eval y los elementos V y Ni. Las muestras analizadas se caracterizaron por COT entre 0,9 y 2,9 %, y en algunos casos > 5 %, querógeno tipo II y II-III, y Tmax de 443 a 440 °C indicativo de materia orgánica mixta y madurez temprana. Los biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos apoyan el origen mixto y la madurez de la materia orgánica y sugieren una sedimentación en condiciones disóxicas moderadas [96–98].

En la Cuenca de Paraná, para el núcleo V (formaciones Serra Alta, Irati, Palermo y Río Bonito), la evaluación de su potencial como rocas fuente a partir del análisis de COT, bitumen, composición SARA, biomarcadores y pirólisis Rock-Eval indicó la presencia de materia orgánica de origen terrígeno característico de querógeno tipo III, sedimentada de condiciones subóxicas a disóxicas, y de baja madurez térmica con potencial para la generación de gas húmedo a gas seco [98].

En las muestras de ripios de la Cuenca de Petén en Guatemala, el trabajo realizado indicó la presencia de materia orgánica mixta (marino-terrígena), inmaduras, es decir, sin alcanzar la etapa de generación de hidrocarburos, con condiciones de sedimentación variables de anóxico a subóxico, condiciones que sugieren un bajo potencial para la generación de hidrocarburos. En términos generales, toda la columna sugiere bajo potencial para la generación de hidrocarburos gaseosos o líquidos [99].

Los estudios presentados indican la necesidad de conocer el potencial de generación de hidrocarburos en cuencas sedimentarias a través de la determinación de las posibles rocas fuentes por el estudio de su contenido (COT), tipo (querógeno) y madurez (etapa de generación) de la materia orgánica. Con ello es posible considerar la posibilidad de la presencia de yacimientos de petróleo, determinar el origen común entre crudos y rocas fuente a partir de los estudios de correlación para el establecimiento de los sistemas petrolíferos. Cuando se comparan los potenciales de generación de hidrocarburos entre cuencas sedimentarias, en este caso en América del Sur, es posible hacerlo a través de algunos gráficos comúnmente utilizados en la literatura. Como ejemplo en las **Figura 16** y **17** se representan los gráficos entre isoprenoides y *n*-alcanos utilizados para determinar el tipo de materia orgánica y ambiente de sedimentación y el diagrama de van Krevelen, utilizado para indicar la madurez de la roca fuente, basado en los análisis por pirólisis Rock-Eval. Los detalles en estas figuras compararán los potenciales de generación de hidrocarburos en Venezuela y para otras cuencas petrolíferas de Suramérica.

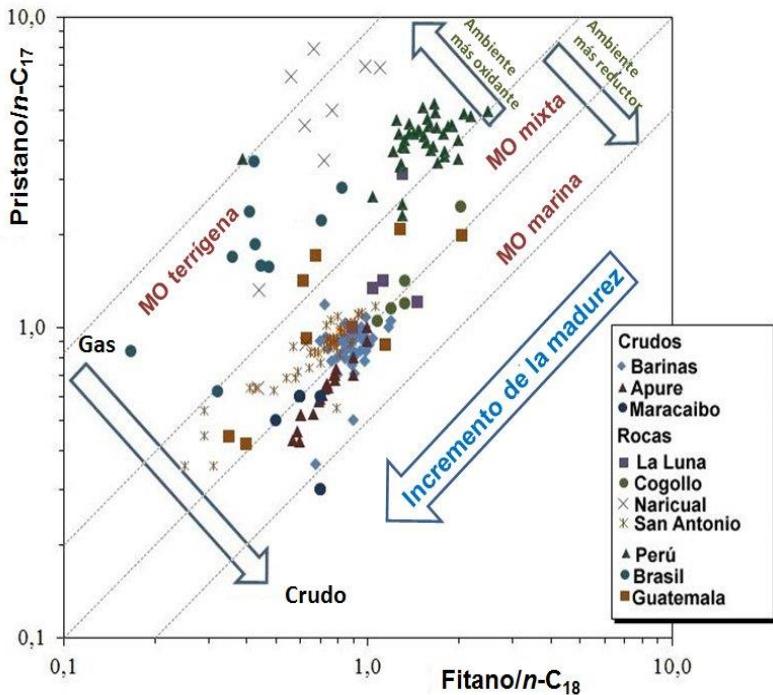


Figura 16. Gráfico de las relaciones pristano/ $n\text{-C}_{17}$ vs. fitano/ $n\text{-C}_{18}$ para crudos y rocas de las cuencas petrolíferas de Venezuela y rocas de otras cuencas de Suramérica. En este gráfico se puede determinar tipo de materia orgánica, madurez y potencial de generación (gas o crudo) de rocas fuentes.

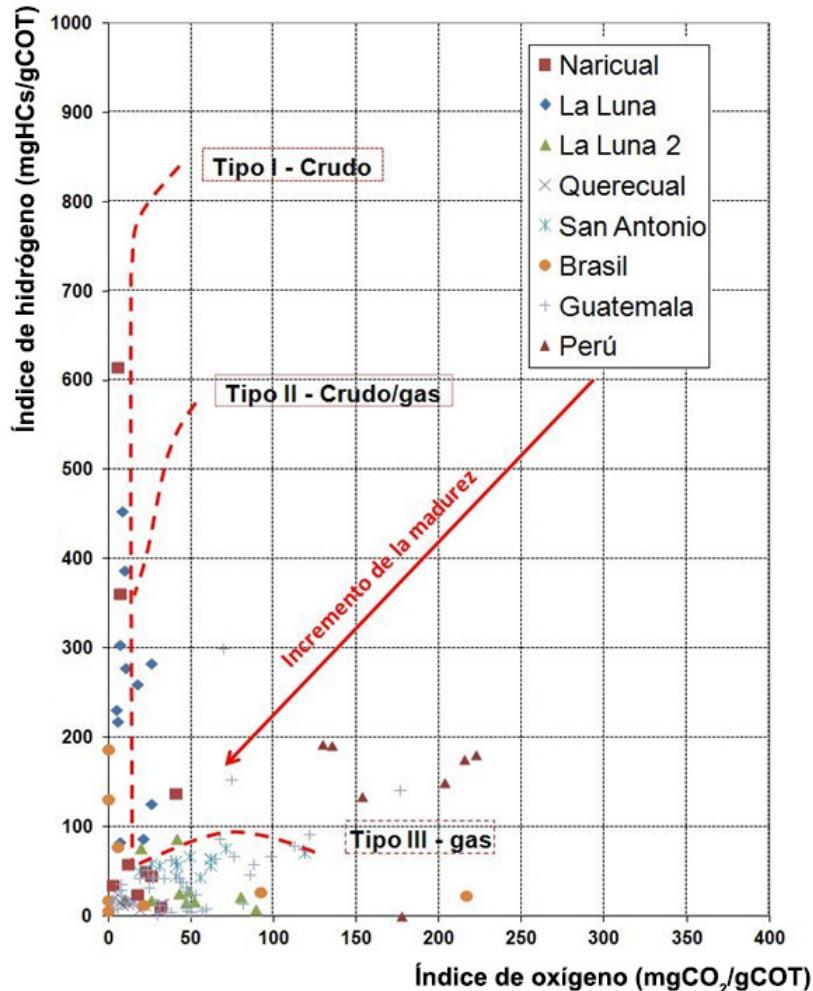


Figura 17. Diagrama de van Krevelen para rocas de las cuencas petrolíferas de Venezuela y rocas de otras cuencas de Suramérica. En este gráfico se puede determinar tipo de materia orgánica, madurez y potencial de generación (gas o crudo) de rocas fuentes.

4. La geoquímica orgánica en suelos y sedimentos

Las investigaciones en este campo, se iniciaron de manera simultánea considerando dos aspectos importantes, la identificación de compuestos orgánicos en suelos y sedimentos provenientes de procesos naturales como la descomposición de la materia orgánica en suelos y en la identificación de fuentes naturales y entrópicas en el aporte de materia orgánica a sedimentos de ambientes fluviales y lacustres. Esto se realizó con el objeto de diferenciar la materia orgánica natural, producto de la descomposición de especies marinas y terrígenas y la proveniente de contaminación, por el aporte de desechos orgánicos domésticos e industriales. Los trabajos que se describen a continuación, fueron los primeros que indicaron importantes conclusiones con interpretaciones geoquímicas sobre la distribución de materia orgánica de origen natural y antrópica, sugiriendo algunos índices que podrían ser utilizados como indicadores de contaminación.

La materia orgánica en suelos, sedimentos (MOS) y aguas (MOA) es una mezcla de residuos de plantas y animales en varios estados de descomposición, corresponde a la materia orgánica en ambientes recientes (MOAR) que contiene sustancias no húmicas (SNH) y sustancias húmicas (SH).

Las sustancias no húmicas (SNH), incluyen el material orgánico del cual se conocen sus características químicas, es decir, puede identificarse compuestos tales como carbohidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucleídos, ácidos grasos, ceras, terpenos, esteroles y cualquier sustancia orgánica que pueda ser identificada mediante análisis químico y relacionada con un producto natural. Las sustancias húmicas (SH), constituyen la materia

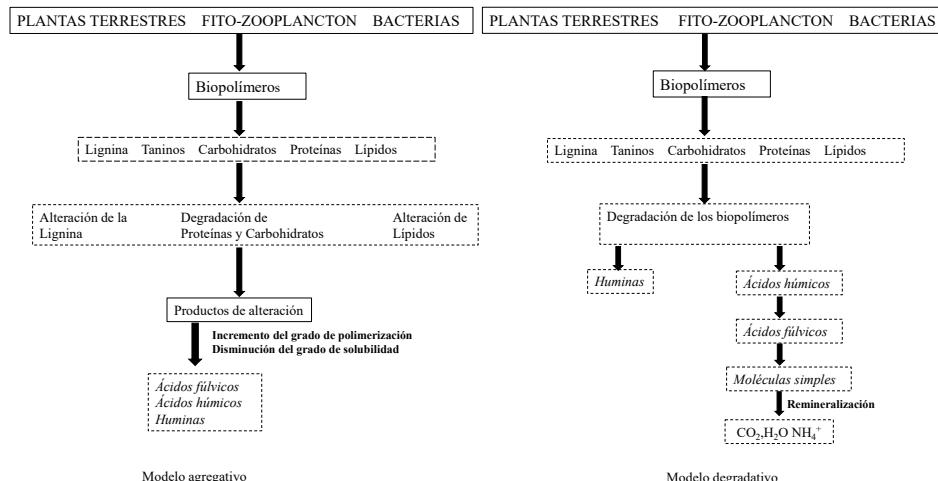


Figura 18. Evolución de los compuestos orgánicos para la formación de sustancias húmicas [101].

orgánica transformada por procesos químicos o biológicos a bajas temperaturas (< 50 °C), en ella no pueden identificarse estructuras orgánicas sencillas. Representan los principales constituyentes de la materia orgánica en aguas, suelos y sedimentos y son producto de la degradación química y enzimática de residuos de plantas y animales. Se originan a partir de la policondensación y oxidación enzimática de carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina, taninos y muchos otros materiales de origen biológico [100].

Existen dos modelos que explican la formación de las SH en suelos y sedimentos (Figura 18): 1) el agregativo (incremento de la masa molecular) basado en la condensación o repolimerización, por lo tanto, los ácidos fulvicos son precursores de los ácidos húmicos (AH) y de las huminas²⁰, y 2) el degradativo (disminución de la masa molecular) propone la degradación de biopolímeros, que genera las huminas, los ácidos húmicos y luego los fulvicos; estos últimos pueden seguir degradándose con la formación de moléculas simples hasta su remineralización (CO_2 , H_2O , NH_4^+) [101].

El estudio de la materia orgánica en ambientes recientes para las sustancias húmicas y no húmicas en aguas, suelos y sedimentos incluye el origen y transformación de la materia orgánica, junto con los estudios ambientales relacionados con la contaminación por compuestos orgánicos, la interacción metales contaminantes con la materia orgánica y en la prospección geoquímica, mediante la relación entre metales de interés económico

²⁰ Las sustancias húmicas (en suelos y sedimentos) se clasifican por su solubilidad en medios ácidos, básicos o solventes orgánicos. La clasificación corresponde a ácidos fulvicos, ácidos húmicos y huminas. Los ácidos fulvicos son solubles en medios ácidos, básicos o alcoholos, los húmicos en medio básico y las huminas corresponden a la fracción de la materia orgánica insoluble a cualquier pH y no extraíble con solventes orgánicos.

con las sustancias húmicas. Adicionalmente, las sustancias húmicas sedimentadas en ambientes acuáticos (marino, lacustre, deltaico) bajo condiciones subóxicas a anóxicas son el material precursor para la generación de los combustibles fósiles (petróleo y carbón) a través de la formación del protoquerógeno y el querógeno [4]. Esta es la línea de investigación que desarrollé, correspondiente a la geoquímica orgánica en suelos y sedimentos, puede dividirse en tres aspectos: 1) la geoquímica ambiental, donde se estudió el papel de la materia orgánica en la contaminación y transporte de elementos metálicos contaminantes para sedimentos del río Tuy y del lago de Valencia; 2) la caracterización de la materia orgánica en suelos de diferentes regiones de Venezuela, a través del estudio de las sustancias húmicas, y 3) el estudio de la materia orgánica y su relación a condiciones paleoambientales de sedimentación.

En los estudios de geoquímica ambiental que se iniciaron en el año de 1986, tuve el honor de trabajar con el Dr. Claudio Bifano, en la Sección de la Geoquímica de la Contaminación, del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, UCV, quien junto con su grupo de investigación integrado por los doctores Armando Ramírez y José Luis Mogollón estudiaban las aguas y sedimentos de la cuenca del río Tuy para la identificación de los puntos o zonas del río con mayor y menor grado de contaminación. La idea de mi incorporación a estas investigaciones era contribuir con los estudios de la contaminación, pero en este caso, a través de los compuestos orgánicos, con el objeto de identificar fuentes entrópicas y naturales en el aporte de materia orgánica a los sedimentos fluviales y detectar los puntos de mayor contaminación por compuestos orgánicos.

En este trabajo lo primero fue pensar qué investigar, cuáles técnicas analíticas se podían utilizar y qué interpretación podrían realizarse de los resultados obtenidos, en función de reconocer que tanto en suelos como en sedimentos, la materia orgánica que está presente es una mezcla de compuestos orgánicos en distinto grado de alteración, y en el caso de los estudios ambientales, esta también incluía los orgánicos incorporados por contaminación. Se utilizó la medida de la concentración de carbono orgánico (Corg) y nitrógeno (N) como posibles indicadores del aporte y preservación de la materia orgánica y la materia orgánica extraída de los sedimentos se analizó por técnicas como infrarrojo con transformadas de Fourier (IRTF) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protones y carbono (^1H y ^{13}C), para la identificación de grupos funcionales e inferir algunas características de la estructura de estos compuestos orgánicos. En este punto hay que acotar que el uso de técnicas espectroscópicas en el estudio de la materia orgánica en aguas, suelos o sedimentos es complejo, debido a las características de la materia orgánica en los ambientes naturales. Fue un trabajo de mucho aprender acerca de cómo una mezcla compleja de compuestos orgánicos de origen natural y entrópico, podía ser utilizada como índice de contaminación. En este caso, los conocimientos del Dr. Bifano en el campo de la geoquímica ambiental fueron la guía para obtener resultados relevantes en un ámbito donde, para ese momento, no había suficiente investigación en Venezuela.

De esta manera se inició el estudio de los ácidos fúlvicos (AF) y húmicos (AH) en sedimentos del río Tuy (**Figura 19**) recolectados en áreas, que de acuerdo a estudios previos identificaban la influencia natural y la humana en la abundancia y distribución para Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn y carbono orgánico, permitiendo su clasificación como zonas no contaminadas y contaminadas [102–104]. Es importante resaltar que estos fueron unos de los primeros estudios sobre sustancias húmicas en ríos tropicales con aplicación en la geoquímica ambiental.

En los ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de los sedimentos de zonas contaminadas y no contaminadas se determinaron las concentraciones de carbono orgánico y nitrógeno (Corg, N), acidez total, grupos carboxílicos, grupos fenólicos y análisis espectroscópicos para IRTF y RMN (^1H y ^{13}C). Se pudo determinar que en los sedimentos de las zonas contaminadas, las concentraciones de Corg y N en los AH eran de 2 a 4 veces superiores a las determinadas en las zonas no contaminadas, con relaciones (promedio) Corg/N superiores en los sitios no contaminados (Corg/N = 19) relativo a los contaminados (Corg/N = 11), estas variaciones en Corg/N pudieron ser atribuidas a la contaminación, consecuencia del alto aporte de nitrógeno en las zonas fertilizadas. Cuando se compararon las concentraciones de Corg y N en los AH y AF, se encontró que la concentración de N

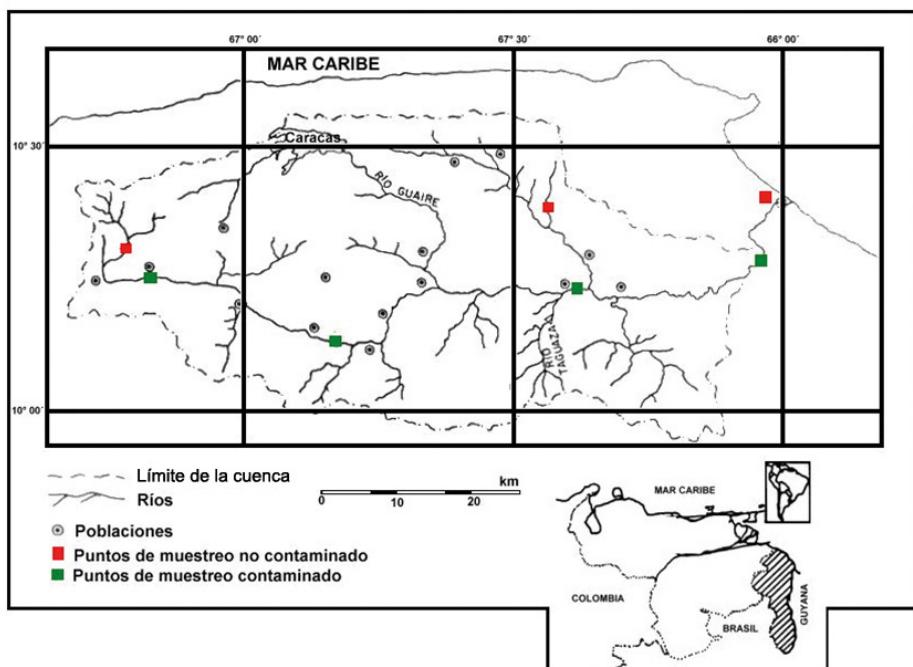


Figura 19. Ubicación del río Tuy, se indica las zonas contaminadas y no contaminadas, analizadas para las sustancias húmicas.

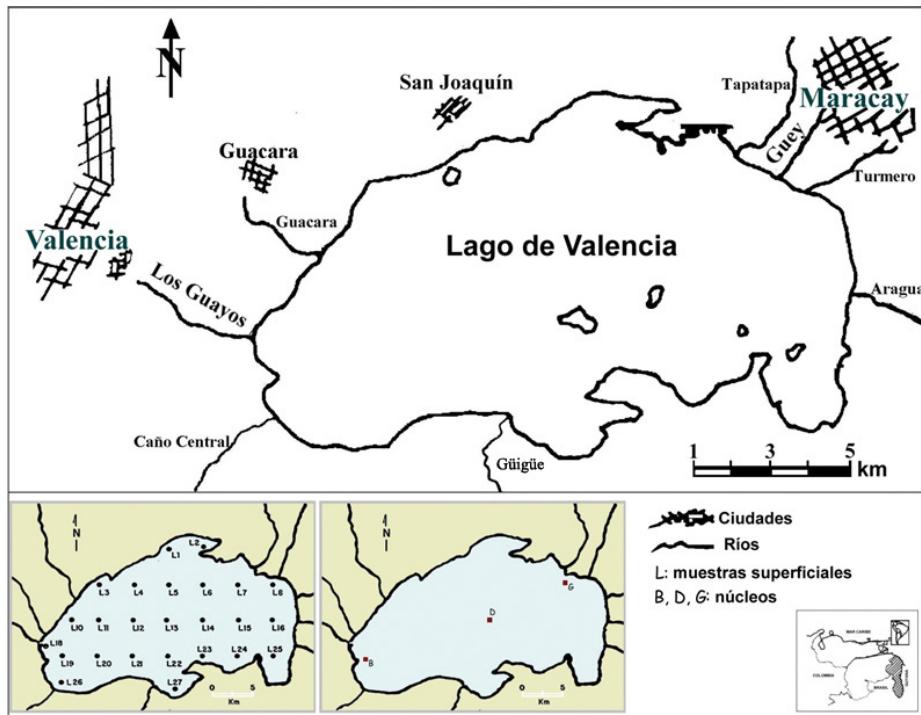


Figura 20. Ubicación del lago de Valencia que indica zonas de toma de muestras de sedimentos superficiales y núcleos.

es mayor en ambos para los sitios contaminados. Adicionalmente, los sedimentos en las zonas contaminadas contienen una alta proporción de huminas y baja proporción de ácidos fulvicos en comparación con los sedimentos de sitios no contaminados. Por otra parte, los estudios espectroscópicos indicaron diferencias en las señales atribuidas a grupos funcionales alifáticos del tipo CH_2 y CH_3 con mayor intensidad entre 2850 a 2950 cm^{-1} (IRTF) y en el rango de 1 a 2 ppm por (^1H RMN), y de grupos funcionales oxigenados en los sitios contaminados (C=O en 1750 cm^{-1} y $\text{CH}_2\text{-OH}$, $\text{CH-OH} \approx 2\text{-}3$ PPM), que podría sugerir un incremento de compuestos alifáticos y compuestos con grupos funcionales oxigenados producto de contaminación [105–109]. Estos estudios demostraron el uso de características químicas de las sustancias húmicas acumuladas en sedimentos fluviales como indicadoras del índice de contaminación.

Otra investigación en la línea de contaminación que también se desarrolló con los doctores Claudio Bifano y José Luis Mogollón, fue el estudio de sedimentos en el lago de Valencia (Figura 20). En este caso, mi participación incluyó la identificación de contaminación por compuestos orgánicos a través de sedimentos de fondo y núcleos recolectados

en el lago de Valencia, con ubicación en zonas cercanas a las actividades industriales, agrícolas y domésticas cercanas al lago. Las dos primeras investigaciones constituyeron proyectos financiados por la Fundación Empresas Polar. Posterior a ello, se realizó un tercer proyecto financiado por Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (Fundacite-Aragua) cuyo objetivo fue realizar un estudio experimental sobre los procesos de interacción por sorción y desorción entre materia orgánica de origen natural y antrópica con los metales Cr, Zn, Cu, Mn y Cd.

En 25 muestras superficiales (L en la **Figura 20**) y tres núcleos (B, D, G en la **Figura 20**), se recolectaron muestras de sedimentos superficiales en transectos distribuidos en el lago, los cuales incluían las zonas cercanas a las actividades industriales, agrícolas y domésticas, y zonas donde por su lejanía de las costas del lago, la actividad por contaminación podría ser menor. En los sedimentos se determinaron las concentraciones de carbono orgánico (Corg), nitrógeno orgánico (Norg), aromáticos totales (Arom_T). La materia orgánica extraída, en este caso la fracción lipídica²¹, se separó en hidrocarburos saturados y aromáticos, y estos fueron analizados por IRTF, RMN (¹H), cromatografía de gases (CG) y cromatografía de gases acoplada a masas (CG-EM).

Estos trabajos indicaron importantes conclusiones en cuanto a la distribución de materia orgánica de origen natural y antrópica, y sobre cuáles índices podrían ser utilizados como indicadores de contaminación. Por ejemplo, se determinó que Corg y Norg, no pueden ser utilizados para distinguir el origen natural o antrópico de la materia orgánica sedimentada en el lago, esto se debe a la alta variabilidad en el aporte de material orgánico natural, proveniente de algas propias del ecosistema lacustre, junto con la proveniente de las plantas terrígenas de los alrededores del lago, que se transporta a través de los ríos Güey y Los Guayos. Este no fue el caso para los Arom_T, que a través de la relación Arom_T/Corg, se obtuvo que valores < 55, presentan una correlación lineal entre ambos parámetros (Arom_T y Corg), que se sugiere es el resultado de un origen natural para ambos, para Arom_T/Corg > 55, se relaciona con el aporte por contaminación al lago. Sin embargo, los resultados obtenidos por IRTF y ¹H RMN, no resultaron concluyentes para diferenciar una fuente natural o antrópica para la materia orgánica. Solo los resultados por CG y CG-EM fueron de utilidad al distinguir compuestos orgánicos de fuente natural, de aquellos productos de contaminación. Fue posible a través de CG-EM, identificar compuestos de fuente natural como eicosano (C₂₀H₄₄), *n*-pentacosano (C₂₅H₅₂), *n*-hexacosano (C₂₆H₅₄), heptacosano (C₂₇H₅₆), ergostanol (C₂₈H₅₀O: (3β,5α)-ergostan-3-ol) y estigmasterol (C₂₉H₄₈O), junto con compuestos orgánicos producto de contaminación, como dibutilftalato (C₁₆H₂₂O₄), y fenantreno, metilfenantrenos, esteranos y terpanos derivados del petróleo [107-109].

El tercer trabajo realizado en el lago de Valencia correspondió a un estudio experimental sobre procesos de sorción-desorción de materia orgánica (natural y antrópica)

²¹ Soluble en solventes lipídicos tales como cloroformo, cloruro de metileno. Son compuestos no polares o de baja polaridad, donde se incluyen los hidrocarburos saturados y aromáticos.

y metales sobre sedimentos contaminados y no contaminados, como consecuencia de cambios en el pH y Eh del medio. Esto se realizó para interpretar el papel que juega tanto la materia orgánica como la composición mineralógica del sedimento, en los procesos de sorción-desorción. Este trabajo proporcionó información acerca de la actividad de los sedimentos del lago de Valencia con a la materia orgánica y algunos metales con los que interactúa, permitiendo sugerir qué tipo de contaminantes orgánicos pueden ser inmovilizados en los sedimentos, y qué tipo de estos compuestos no lo son, quedando disponibles en el medio acuoso e interaccionando con el sistema biótico del lago, como consecuencia de descargas ácidas, básicas o cambios en las condiciones redox del medio [110].

De estos ensayos de laboratorio se determinó que las descargas ácidas y básicas a un sistema agua-sedimentos del lago producen desorción, incrementando de esta forma la cantidad de materia orgánica disuelta y de algunos elementos (Mn, Ba), este incremento es mayor cuando se producen descargas básicas al sistema. Por otra parte, en los experimentos de sorción al disminuir el pH, en el sistema agua-materia orgánica-sedimentos del lago, se produjo una disminución en el carbono orgánico disuelto (COD), por su sorción a los sedimentos. A pH básico el COD aumenta en las aguas indicando que cuando ocurren aportes de materia orgánica a un sistema agua-sedimentos del lago, concomitantemente con descargas básicas puede ocurrir un incremento en COD, quedando por lo tanto en el cuerpo de agua y contaminándolo. Durante los experimentos de sorción y desorción en condiciones oxidantes del sistema, no se producen variaciones apreciables en las concentraciones de COD y metales en las aguas del lago [110].

Las conclusiones de los estudios realizados en el río Tuy y el lago de Valencia, establecen la importancia del estudio detallado de la materia orgánica (Corg, Norg) y de compuestos orgánicos en sistemas naturales de ambiente tropical y su identificación, para así establecer en primera aproximación, las fuentes naturales. Una vez conocida la fuente natural, en aquellos sistemas donde existan evidencias de contaminación, será posible utilizar algunos índices que aporten información sobre la contaminación por compuestos orgánicos.

En la caracterización de la materia orgánica en suelos de diferentes regiones de Venezuela se realizaron investigaciones en suelos recolectados en la ciudad de Caracas y en los estados Aragua, Carabobo, Barinas y Bolívar (**Figura 21**). La materia orgánica analizada comprendió las sustancias húmicas obtenidas a partir de extracciones ácido-base y las no húmicas, extraídas con mezclas de solventes orgánicos de diferente polaridad (*n*-hexano, cloruro de metileno, cloruro de metileno/metanol y metanol). Se determinó el Corg y se utilizaron nuevamente técnicas como IRTF y RMN (^1H y ^{13}C) para la identificación de los grupos funcionales y su comparación.

Los ácidos húmicos (AH) extraídos de suelos de distintas regiones de Venezuela presentan un predominio de grupos funcionales aromáticos y baja intensidad para los grupos alifáticos, específicamente *n*-alcanos (-CH₃, -CH₂-), con diferencias apreciables en la presencia de grupos funcionales con oxígeno como carbonilo (C=O), alcoholes o fenoles

(O-H) y ácidos (COOH) y nitrogenados (amidas). Estas características permitieron proponer estructuras de tipo aromático, donde los escasos grupos alifáticos (-CH-) podrían estar formando puentes entre anillos o en cadenas cortas, y la presencia de bandas atribuidas a grupos O-H se relaciona con grupos fenólicos y ácidos, en concordancia con el fuerte carácter aromático de estos ácidos húmicos, lo que es típico de estructuras derivadas de la lignina. Los grupos alifáticos también pueden estar presentes en compuestos del tipo alcoholes o amidas. Los resultados indicaron que por medio de técnicas como IRFT y ^1H RMN se pueden determinar diferencias o similitudes en cuanto a los grupos funcionales presentes en los AH de suelos de diferentes regiones de Venezuela. Sin embargo, los factores que determinan la similitud o diferencia de los AH de diferentes suelos, basado en el análisis por IRFT y ^1H RMN, parecen ser muy complejos y probablemente están asociados al tipo de suelo, tipo de vegetación, el clima y al manejo de los suelos [111,112].

Con base en las pocas diferencias encontradas en los AH de suelos de Venezuela, se intentaron separaciones más detalladas, con el objeto de obtener mayor información sobre los grupos funcionales en los AH, y de allí conocer más sobre su estructura. Para ello, se compararon por medio de IRFT y ^1H RMN las sustancias húmicas (SH) obtenidas por el



Figura 21. Ubicación de las zonas de toma de muestras de suelos para el estudio de los ácidos húmicos.

método de extracción ácido-base (EAB) y los compuestos orgánicos obtenidos mediante el uso de una mezcla de solventes orgánicos con incremento de la polaridad del solvente (EPS). Al comparar los espectros de IRFT y ^1H RMN para la materia orgánica en los suelos (MOS), obtenida por EAB y EPS, los grupos funcionales presentes son similares; sin embargo, existen diferencias en cuanto a la intensidad de las bandas y la resolución de los espectros correspondientes. En los extractos EPS se presenta una disminución en la intensidad de las bandas (IRFT) de CH_2 y CH , y un incremento en las bandas correspondientes a $\text{C}=\text{O}$, y la aparición de amidas, lo que se corroboró mediante ^{13}H RMN. Los extractos con solventes de baja polaridad se caracterizan por la presencia de compuestos saturados, probablemente asociados a ésteres, cetonas, alcoholes o fenoles y se observó un incremento en la aromaticidad en los extractos obtenidos con los solventes de mayor polaridad [113].

También se caracterizaron de compuestos orgánicos extraídos de ácidos húmicos (AH) de los suelos recolectados en los estados Bolívar y Aragua. Los AH se sometieron a extracciones secuenciales con incremento de la polaridad del solvente (cloruro de metileno, cloruro de metileno/metanol y metanol) y estos extractos se caracterizaron a través de IRTF y ^1H RMN. Con esta secuencia extractiva se detectaron en las diferentes fracciones, compuestos de alta polaridad con predominio de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados ($\text{C}=\text{O}$, OH, $\text{RNC}=\text{O}$) de alcoholes, fenoles, ácidos, amidas, así como la evidencia de estructuras aromáticas y alifáticas, responsables de las interacciones con sustancias húmicas, teniendo en cuenta que las estructuras de los componentes de los extractos son más sencillas que aquellas de los AH a los cuales están asociados [114]. La diferencia radica en que las estructuras extraídas son más sencillas respecto a los AH a los cuales están asociados [114]. Este tipo de investigaciones provee bases para un mejor entendimiento de la capacidad de las sustancias húmicas para formar enlaces o interaccionar con otros compuestos orgánicos, ya sea de origen natural antrópico.

Otro aspecto importante en el estudio de las SH es su efecto como agentes de meteorización. Al respecto se realizó el estudio de los AH asociados al horizonte superficial del perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela. El objetivo fue estudiar la posible interacción entre los AH y las fases minerales presentes en la bauxita, y su efecto sobre la movilidad del Fe. Este proceso podría favorecer la separación del Fe y el Al y contribuir a la formación de depósitos residuales ricos en Al. Además de la caracterización de los AH ya descrita, se utilizó la técnica de resonancia de *spin* electrónico (RSE). Se observó una resonancia ($g = 4,1$), que se asigna a Fe^{3+} fuertemente enlazado en estructuras tetraédricas u octaédricas, estos complejos Fe-AH, podrían ser del tipo óxido de Fe-O-C, formados en la superficie del mineral. Los resultados obtenidos dieron evidencias de la formación de complejos de Fe-AH por asociación con el Fe presente en la hematita. Basado en dicho estudio se propuso que los AH son capaces de lixiviar el Fe presente en la coraza bauxítica, el cual es transportado en la forma de complejos Fe-AH [115].

En el año 1996, asistí al 5.º Reunión Anual sobre Climas del Pasado (*CLIP Meeting Climate of the Past*) en Punta de Cardón, estado Falcón. Allí presenté un trabajo que realizaba junto con los Drs. S. Lo Mónaco, M. Rinaldi y C. Schubert, en tres núcleos de sedimentos de la cuenca de Cariaco, recolectados durante el 14th *Cruise of the Akademik Boris Petrov* de la Academia de Ciencias de Moscú en marzo de 1990. En dicha reunión conocí al Dr. Luc Ortlieb del IRD (*Institut de Recherche pour le Développement*) quien me planteó la posibilidad de realizar un trabajo de investigación en conjunto en sedimentos de la bahía Mejillones del Sur en Chile, para el estudio de la materia orgánica. Para realizar este trabajo, su entonces tesista de la Universidad de Concepción (Chile), el Dr. Jorge Valdés viajó a Venezuela junto con un núcleo recolectado en la bahía de Mejillones. De su entrenamiento en la separación y caracterización de la materia orgánica del núcleo, junto con las discusiones planteadas en este estudio que fueron parte de la tesis doctoral de Valdés. El estudio combinado de metales y de materia orgánica soluble contenidos en un testigo de sedimentos de 48 cm de longitud permitió identificar las condiciones paleoambientales de sedimentación y preservación de materia orgánica en la bahía Mejillones del Sur (23° S, norte de Chile). Concentraciones altas de metales como Cd y Mo, ambos indicadores de paleoxigenación, y el uso de los índices redox (V/Cr y Ni/Co) a lo largo del testigo evidenciaron que durante el último milenio, el predominio de condiciones de sedimentación fueron subóxicas/anóxicas en el fondo de la bahía. El análisis IRTF realizado sobre la materia orgánica soluble y su fracción de hidrocarburos saturados evidenció que en el transcurso de los pasados mil años la diagénesis temprana ha afectado en grado mínimo a los constituyentes orgánicos del sedimento, ya que los espectros obtenidos mostraron que los grupos funcionales presentes en ellos son los mismos a lo largo del núcleo. El alto contenido de materia orgánica y su buen estado de preservación tienen relación directa con la pobreza de oxígeno que han presentado las aguas sub-superficiales de la bahía, durante el último milenio [116].

Otro trabajo dentro del tópico de caracterización de la materia orgánica en sedimentos recientes y su relación a condiciones paleoambientales de sedimentación fue realizado en sedimentos de una región de surgencia en Cabo Frío (Río de Janeiro, Brasil), con la Dra. Ana Luiza Albuquerque, investigadora de la Universidad Federal Fluminense (Niterói, Río de Janeiro, Brasil). Aquí se utilizó la técnica de Microsonda Electrónica (EPMA) y se analizaron muestras de sedimentos a diferentes intervalos de profundidad de dos testigos retirados de la plataforma continental (23°15' S; 41° 48' W). El objetivo fue determinar la distribución elemental en sedimentos y restos de organismos de composición calcárea y la posible presencia de pirita, este último mineral relacionado a la sedimentación en ambientes anóxicos. La **Figura 22** presenta ejemplos del estudio de fases minerales y el reconocimiento de la pirita a través de EPMA en imágenes COMPO y mapas elementales [117].

Más recientemente hemos trabajado con la Dra. María Beatriz Barreto, del Instituto de Zoología y Ecología Tropical (Facultad de Ciencias, UCV), destacada investigadora en el

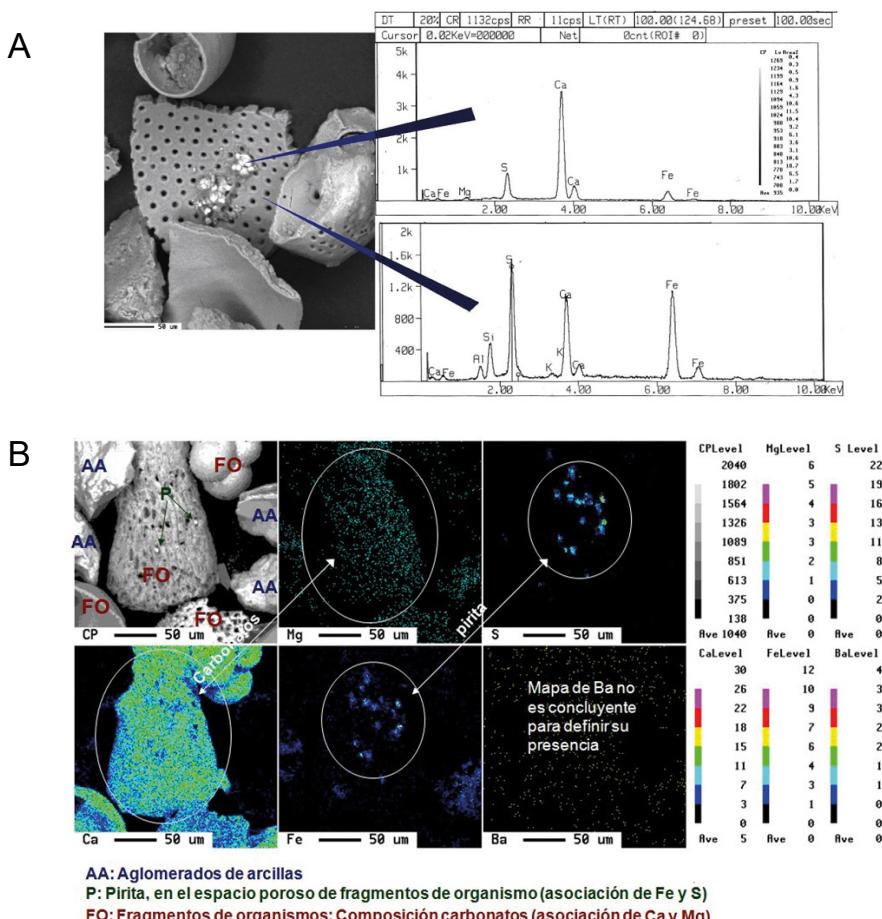


Figura 22. Imágenes tipo COMPO (18A) y mapas elementales (18B) donde se observa la presencia de pirita en los restos de organismos [117].

campo de manglares. Hemos estudiado muestras de suelos en manglares, con el objetivo de determinar la composición mineralógica, y la concentración y composición de la materia orgánica en estos suelos en La Matica, Caño Animas, Caño Pancho, Caño Boca del Zorro, Ensenada de Tucacas y Caño de León, sitios ubicados dentro del Refugio de Fauna Silvestre Cuare y del Parque Nacional Morrocoy. El estudio se realiza a través de la determinación de carbono orgánico (Corg), materia orgánica soluble (MOS), y el análisis de la MOS por IRTF y cromatografía de gases) y su estado (manglar vivo, deteriorado o muerto). La razón de esta investigación es determinar el grado de preservación/acumulación de materia orgánica en estos ambientes y por otra parte, relacionar las características de la materia orgánica en los suelos con el tipo de manglar desarrollado (*Rhizophora mangle*, *Langicularia racemosa* y *Avicennia germinans*).

5. Los asfaltenos

C₂₉ββ

En esta sección se presentan los resultados preliminares de los estudios iniciados en el año 2000, sobre los asfaltenos de bitúmenes y crudos. Esto forma parte de los proyectos entre tres distintos grupos de investigación: *Geoquímica Orgánica* (Dra. Liliana López y Dr. Salvador Lo Mónaco), *Fisicoquímica de Hidrocarburos* (Dra. María Antonieta Ranaudo, Dr. Gastón Escobar y Dr. Sócrates Acevedo) y *Petróleo y Carbón* de la Universidad de Río Grande del Sur en Brasil (Dra. Noelia Franco Rondón, Dra. María do Carmo Ruaro Peralba y Dr. Wolfgang Kalkreuth). Las ideas básicas de este proyecto fueron planteadas años antes por los Dres. Fernando Cassani (Intevep) y Gastón Escobar (UCV). Estos estudios han permitido obtener resultados relevantes sobre las propiedades de los asfaltenos y su aplicación en interpretaciones geoquímicas de origen y madurez de crudos y rocas fuentes. A continuación, se presentan resultados preliminares de trabajos que pueden tener un impacto nacional e internacional en estudios de correlación y el establecimiento de sistemas petrolíferos.

La importancia económica que conlleva determinar la presencia de rocas fuente o de los crudos generados ha sido el motivo de estas investigaciones y se planteó como objetivo principal, el uso de los asfaltenos como parámetros indicadores de madurez térmica, junto con el estudio de los biomarcadores ocluidos en esta fracción. Los biomarcadores ocluidos en los asfaltenos, pueden permanecer inalterados por biodegradación, y su análisis puede permitir determinar características de la roca generadora, que no pueden ser estudiados

en la fracción de maltenos del crudo. Por lo tanto, los biomarcadores ocluidos, al ser analizados en la determinación de tipo de materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación y madurez, pueden ser interpretados para estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente.

Así, se determinaron en las rocas fuente los indicadores geoquímicos para tipo de materia orgánica y madurez de la materia orgánica, tales como: temperatura de máxima de generación de hidrocarburos (T_{max}), índice de hidrógeno (IH) e índice de oxígeno (IO). En el bitumen extraído de la roca fuente y en los crudos se analizaron los biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Como se indicó antes, el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los asfaltenos incluyó el análisis estructural mediante infrarrojo con transformadas de Fourier (IRTF), resonancia magnética nuclear (1H RMN y ^{13}C RMN) y las masas moleculares de los asfaltenos, y los resultados se interpretaron sobre la base de las propiedades de los asfaltenos y el significado geoquímico de los indicadores de madurez térmica y su aplicación como parámetros de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente.

Se estudiaron rocas, de las cuencas petrolíferas de Venezuela, de edad Cretácica correspondientes a las formaciones Querecual (Cuenca Oriental), La Luna, Apón, Lisura y Maracas (Cuenca de Maracaibo), rocas del Terciario (Formación Naricual) y del Pérmico de la Formación Iratí (Brasil). Estas fueron muestras recolectadas en afloramientos, en trabajos de campo y de núcleos de perforación con los que se contaba en nuestro laboratorio que fueron donados por Pdvsa en años anteriores.

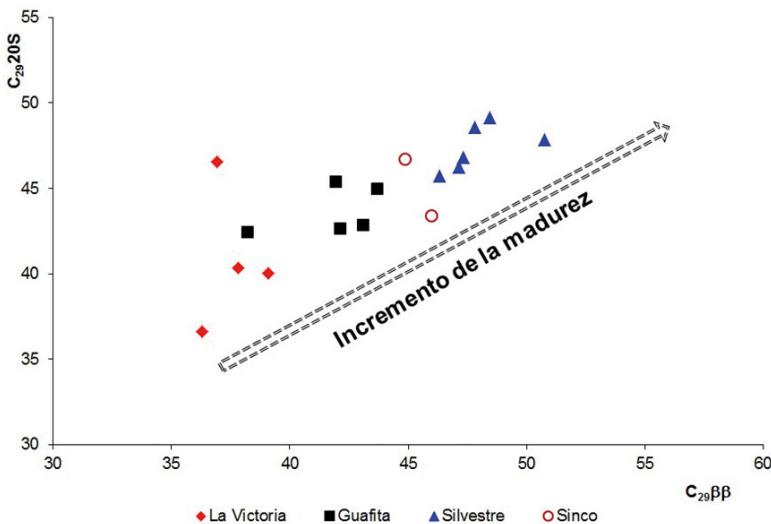
Las muestras de rocas se caracterizaron para su potencial como rocas fuente, la cual consistió en determinar la concentración de carbono orgánico total (COT), para definir la cantidad de materia orgánica presente en las rocas, el tipo de materia orgánica (marina, terrígena o mixta), para la determinación del tipo de querógeno y definir la calidad de la roca fuente y la madurez de la materia orgánica, para definir su potencial de generación de hidrocarburos.

Las muestras de crudos analizados, de las tres principales cuencas petrolíferas, provienen de pozos de la Faja Petrolífera del Orinoco (áreas de Junín, Ayacucho y Carabobo), los campos Morichal y El Furrial (Cuenca Oriental); Mara, Mara Oeste, Centro Lago (Cuenca de Maracaibo) y Guafita, La Victoria, Silvestre y Sinco (Cuenca Barinas-Apure) [118,119].

Algunos de los resultados relevantes que se obtuvieron indicaron que con el incremento de la madurez, el contenido de asfaltenos en bitúmenes y crudos muestra una disminución relativa a la proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos. Adicionalmente, las masas moleculares en número (M_n) y en masa (M_w) y la polidispersidad ($P_d = M_w/M_n$), determinadas en la fracción de asfaltenos, son un posible parámetro de madurez, ya que a medida que la madurez incrementa, los agregados de asfaltenos son de menor tamaño, esto como consecuencia de la generación de hidrocarburos por el craqueo secundario del

primer bitumen generado. Este parámetro puede ser correlacionado con indicadores de madurez basados en biomarcadores, tal como se ejemplifica en la **Figura 23** para crudos de la Cuenca Barinas-Apure [120].

A



B

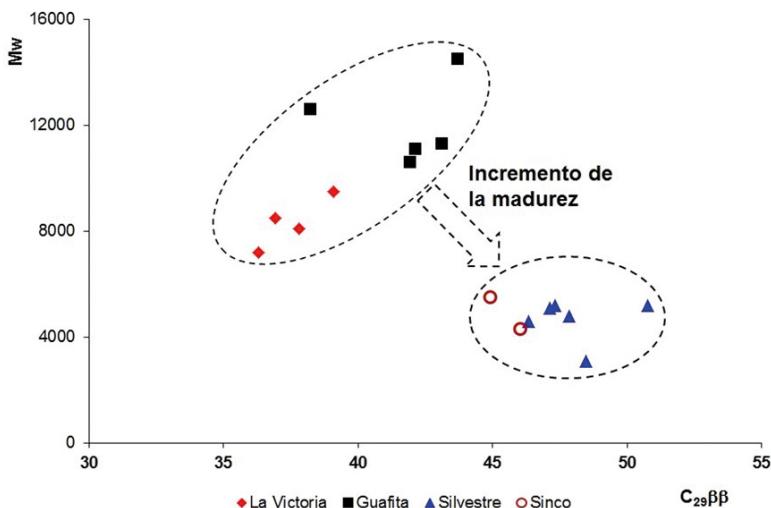


Figura 23. Parámetro de madurez térmica para la isomerización del esterano C₂₉, basado en las relaciones C₂₉20S vs. C₂₉ββ (A) y relación entre C₂₉ββ y la masa molecular en peso (Mw) para los asfaltenos en crudos de la cuenca Barinas-Apure.

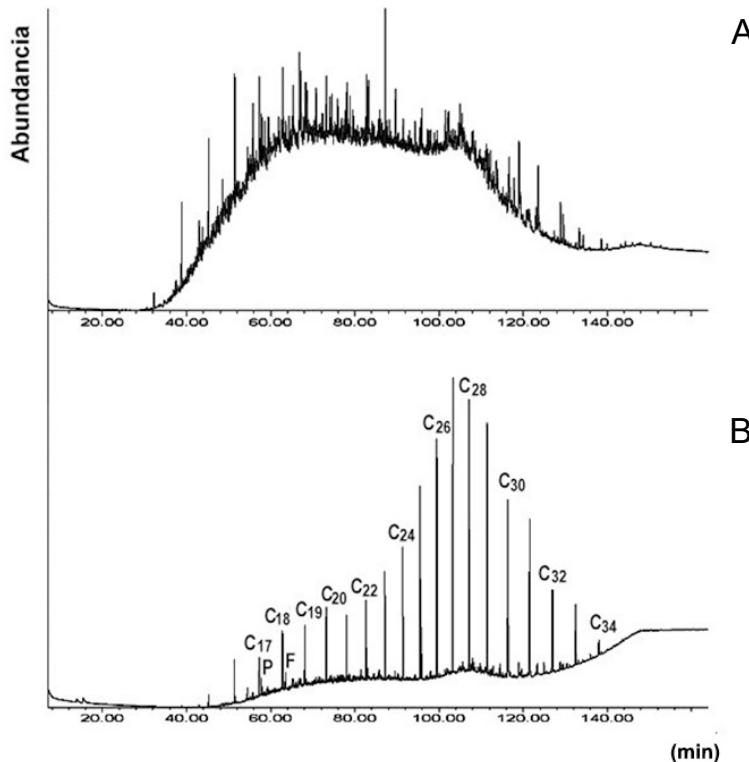


Figura 24. Cromatogramas obtenidos mediante CG-FID para la muestra IZZ-125 del área de Junín (Zuata) FPO: A) saturados de la fracción de maltenos, B) saturados de la fracción de saturados ocluidos en los asfaltenos.

En los estudios preliminares de los biomarcadores para *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), terpanos y esteranos que están ocluidos en los asfaltenos y su comparación con los analizados en la fracción de maltenos, para los crudos no alterados y alterados por biodegradación, se han obtenido algunas conclusiones importantes que se mencionan a continuación:

Existe una retención preferencial de *n*-alcanos ($< n\text{-C}_{25}$) y de los isoprenoides acíclicos (fitano y pristano) en la fracción de los asfaltenos, tanto para los crudos biodegradados como no biodegradados (**Figura 24**).

Para los crudos biodegradados, los compuestos ocluidos (*n*-alcanos e isoprenoides acíclicos) en los asfaltenos pueden ser utilizados para identificar su origen, ya que en la fracción de maltenos la ausencia de dichos compuestos no permite identificar algunas características como fuente de materia orgánica y condiciones redox del ambiente de

sedimentación. El estudio de los compuestos ocluidos en los asfaltenos para crudos y bitúmenes, abre nuevos campos de investigación, aplicables a estudios sobre:

La fisicoquímica de hidrocarburos y puede incrementar el conocimiento sobre la estructura de estos compuestos y sus interacciones con la fracción de menor masa molecular en el crudo, correspondiente a los hidrocarburos saturados, que incluye los compuestos del tipo lineal (*n*-alcanos), ramificados (isoprenoïdes acíclicos) y cílicos (terpanos y esteranos).

La geoquímica del petróleo a través del uso de los compuestos ocluidos en la de identificación del origen (tipo materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez) de crudos biodegradados y su posible correlación para la identificación de su roca generadora.

Consideraciones finales. De mi incorporación en el año 2015 a esta publicación en el año 2025

XXV

Este trabajo se presentó en el año 2015 para mi incorporación como Individuo de Número (Sillón XXV), y cubre mis actividades de investigación durante 43 años (1982-2025). A partir del año 2015 los trabajos se publicaron en los distintos temas tratados.

En el **capítulo 1**, relacionado con V, Ni y S en crudos y rocas generadoras de petróleo, se publicó un artículo que recopila todos los estudios realizados en la determinación de estos elementos en crudos y rocas generadoras y su correspondencia con los biomarcadores, para identificar la correspondencia entre ambos tipos de variables y como se interpretaban en cuanto al origen de los crudos [121].

En cuanto al **capítulo 2**, sobre la biodegradación del petróleo, se publicaron tres nuevos trabajos: el primero sobre biorremediación en crudos extrapesados [122]; el segundo sobre la relación entre el nivel de biodegradación y la viscosidad para crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco [123], y el tercero sobre el caso de biodegradación extrema en crudos del capo Quiriquire [124].

En el tema que ocupa el **capítulo 3** de la identificación de rocas fuente y la migración del petróleo, los artículos se relacionan con el estudio de crudos para su fracción liviana (C_{15^-}) [125], la identificación de crudos de origen terrígeno en la Cuenca de Maracaibo [126] y del estudio de rocas generadoras en la Cuenca de Paraná, Brasil [127].

La geoquímica orgánica en suelos y sedimentos del **capítulo 4**, el trabajo sobre suelos de manglares, rindió dos publicaciones. Sobre la determinación de grado de preservación/

acumulación de materia orgánica en estos ambientes y, por otra parte, relacionar las características de la materia orgánica en los suelos con el tipo de manglar desarrollado [128]. De igual modo, se estudiaron los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) para determinar la posible contaminación por estos compuestos en los suelos de manglares de [129]. En el tema de los asfaltenos fueron tres las publicaciones para el estudio de los hidrocarburos adsorbidos y ocluidos en los asfaltenos [130–132].

Para cerrar, quiero agradecer a la Acfiman y a su Comisión Editora por la excelente labor que cubre la divulgación del trabajo realizado por sus Individuos de Número. ¡Gracias!

Referencias

- [1] Malpica, A., Calzadilla, M., Baumrucker, J., Jiménez, J., López, L., Escobar, G. and Montes, C., Kinetics and mechanisms for oxime formation from pyridine- 2-, 3-, and 4-carboxaldehyde. *Journal of Organic Chemistry* **59**, 3398-3401 (1994).
- [2] Tissot, B.P. and Welte, D.H. Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, New York. Second Edition 699 p. (1984).
- [3] Hunt, J.M. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman. New York, 2nd edition, 743 pp. (1996).
- [4] Vandenbroucke, M. and Largeau, C. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719-834 (2007).
- [5] Connan, J. et Deschesne, O. *Le bitume à Suse: Collection du Musée du Louvre*. Musée du Louvre. Département des antiquités orientales. Paris: Réunion des Musées 444 p. (1996).
- [6] Durand, B. A history of organic geochemistry. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **58**, 203-231 (2003).
- [7] Hunt, J.M., Philp, P.R. and Kvenvolden, A.K. Early developments in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* **33**, 1025-1052 (2002).
- [8] Kvenvolden, A.K. History of the recognition of organic geochemistry in geosciences. *Organic Geochemistry* **33**, 517-521 (2002).
- [9] Kvenvolden, A.K. Organic geochemistry-A retrospective of its first 70 years. *Organic Geochemistry* **37**, 1-11 (2006).
- [10] López, L. La geoquímica orgánica en Venezuela: INTEVEP y la UCV. *Boletín de la Academia de Ciencias Físicas Matemáticas y Naturales de Venezuela* **LXX**, 45-60 (2010).
- [11] Filby, R. *The nature of metals in petroleum. In the role of trace elements in petroleum* (Edited by T. F Yen). Ann Arbor Science. Publishers Inc. Ann Arbor, 31-58 (1975).
- [12] Filby, R.H. Origin and nature of trace elements species in crude oils, bitumens and kerogens: Implications for correlation and other geochemical studies. *Geofluids: Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins*. In: Parnell, J. (Ed.), Geological Society Special Publication **78**, 203-219 (1994).
- [13] Filby, R. Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens implications for correlation and other geochemical studies. *Geological Society Publication* **78**, 203-219 (1995).
- [14] Branthaver, J.F. and Filby, R.H. Application of metals complexes in petroleum to exploration geochemistry. In: Filby, R.H and Branthaver, J.F., (eds). *Metals Complexes in Fossil Fuels*. American Chemical Society. Symposium Series **344**, 84-99 (1987).

- [15] Lewan, M.D. and Maynard, J.B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2547-2560 (1982).
- [16] Lewan, M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2231-2238 (1984).
- [17] Dechaine, G.P. and Gray, M.R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal. *Energy & Fuels* **24**, 2795-2808 (2010).
- [18] Garbán, G., López, L., Lo Mónaco, S. y Lira, A., Condiciones paleoambientales de sedimentación en la Formación Querecual, Edo. Anzoátegui, Venezuela. *Memorias VIII Congreso Geológico Venezolano I*, 303-310 (1997).
- [19] Breit, G.N. and Wanty, R.B. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis. Trace Metals in Petroleum Geochemistry. In: Branthaver, J.F and Filby R.H (eds.) *Chemical Geology* **91(2)**, 83-97 (1991).
- [20] Lugo, P. *Distribución de elementos mayoritarios y traza en rocas del Grupo Guayuta (Formaciones Querecual y San Antonio): Implicaciones paleoambientales*. UCV, Facultades de Ciencias e Ingeniería. Postgrado en Geoquímica. Trabajo de Grado de Maestría (2002).
- [21] Lugo, P., Truskowski, I., López, L. y Lo Mónaco, S. Evaluación bioestratigráfica y geoquímica de la Formación Querecual aflorante al noreste del estado Anzoátegui, Venezuela. Implicaciones en las condiciones redox de sedimentación. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV* **24**, 27-37 (2009).
- [22] Lo Mónaco, S., López, L., Pirela, M., Rojas, H., Lugo, P. y Truskowski, I. Aplicación de EPMA al estudio de las condiciones paleoambientales de sedimentación en el Miembro Tres Esquinas (Formación La Luna), estado Táchira, Venezuela. *Acta Microscópica* **19(2)**, 166-176 (2010).
- [23] Xu, G., Hannah, J.L., Bingen, B., Georgiev, S. and Stein, H.J. Digestion methods for trace elements measurements in shales. *Chemical Geology* **324-325**, 132-147 (2012).
- [24] Pfendt, P.A., Polić, Krsmanović, V.D. and Vitorović, D. Metal-organic matter interactions in the formation of an oil shale deposit. *Organic Geochemistry* **16**, 621-629 (1989).
- [25] Mongenot, T., Tribouillard, N.P., Desprairies, A., Lallier-Verges, E. and Laggoun-Defarge, F. Trace elements as palaeoenvironmental markers in strongly mature hydrocarbon source rock: The Cretaceous La Luna Formation of Venezuela. *Sedimentary Geology* **103**, 23-37 (1996).
- [26] Akinlua, A., Torto, N., Ajayi, T.R. and Oyekunle, J.A.O. Trace metals characterization of Niger delta kerogens. *Fuel* **86(10-11)**, 1358-1364 (2007).
- [27] Greibrokk, T., Lundanes, E., Norli, H.R., Dyrstad, K. and Olsen S.D. Experimental simulation of oil migration-distribution effects on organic compound groups and on metal/metal ratios. *Chemical Geology* **116**, 281-299 (1994).
- [28] Al-Shahristani, H. and Al-Thyia M.J., Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidences based on vanadium and nickel concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 929-938. (1972).

- [29] Curiale, J. Oil types and source rock-oil correlation on the North Slope, Alaska – A cooperative USGS-Industry study. *AAPG Studies in Geology* **20**, 203-231 (1985).
- [30] Barwise, A.J., Role of vanadium and nickel in petroleum classification. *Energy & Fuel* **4**, 647-652 (1990).
- [31] López, L., Lo Mónaco, S., Espinoza, A. and Blanco A., Distribución de S, V y Ni en crudos y asfaltenos de los campos Mara y Mara Oeste Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia* **16**, 333-342 (1991).
- [32] López, L., Lo Mónaco, S., Galarraga, F., Lira, A. and Cruz, C. V/Ni ratio in maltene fractions of crude oils from West Venezuela Basin: Correlation studies. *Chemical Geology* **119**, 255-262. (1995).
- [33] López, L., Lo Mónaco, S. and Richardson, M. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* **29**, 3613-629 (1998).
- [34] Alberdi, M., López, C. and Galarraga, F. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuelan Basin. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* **21**, 7-21 (1996).
- [35] Lo Mónaco, S., López, L., Rojas, A. and Lira, A. V/Ni ratio in crude oils fractions from west Venezuelan basin: Correlation studies. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists* **80**, 1308 (1996).
- [36] Lo Mónaco, S., López, L. y Labastida, E. Correlación de crudos de la subcuenca de Barinas. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* **5**, 47-54 (1999).
- [37] López, L. y Lo Mónaco, S. Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV* **25**, 41-50 (2010).
- [38] López, L., Lo Mónaco, S. and Volkman, J. Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field, Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry* **82**, 12-21 (2015).
- [39] Hitchon, B. and Filby, R.H. Use of trace elements for classification of crude oils into families -examples for Alberta, Canada. *Bulletin American Association of Petroleum Geologist* **68**, 838-849 (1984).
- [40] Curiale, J. Distribution and occurrence of metals in heavy crude and solid bitumens: Implications for petroleum exploration. *AAPG Research Conference* 1-23 (1984).
- [41] Peters, K.E. y Moldowan J.M. *The Biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum ancient sediments*, Prentice Hall, 363 pp. (1993).
- [42] Frankenberger, A., Brooks, R.R., Varela-Alvarez., Collen, J.D., Filby, R.H. and Fitzgerald, S.L. Classification of some New Zealand crude oils and condensates by means of their trace elements contents. *Applied Geochemistry* **9**, 65-71 (1994).
- [43] Simoza, R.L., Carrión de La Rosa, N., Torres, J. y López, C. Distribución de V, Ni, Zn, Mo, Ca, K, Fe, Cu en los crudos de la región sur de la Cuenca Oriental de Venezuela: Caracas, *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano III*, 2087-2110 (1985).
- [44] Ellrich, J., Hirner, A. and Stark H. Distribution of trace elements in crude oils from southern Germany. *Chemical Geology* **48**, 313-323 (1985).
- [45] López, L. y Lo Mónaco, S. Algunas aplicaciones del estudio de elementos traza en la geoquímica de crudos de Venezuela. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* **22**, 21-24 (1999).

- [46] López, L. and Lo Mónaco, S. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. *Fuel* **83**, 365-374 (2004).
- [47] Duyck, C., Miekeley, N., Porto da Silveira, C., Aucélio, R.Q. Campos, R.C., Grinberg, P. and Brandão, G.P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62(9)**, 939-951 (2007).
- [48] Duyck C, Miekeley N, Fonseca TCO, Szatmari P. and Neto E.V.S. Trace element distributions in biodegraded crude oils and fractions from the Potiguar Basin, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society* **19(5)**, 978-986 (2008).
- [49] Marcano, F., Flores, R., Chirinos, J. and Ranaudo, M. A. Distribution of Ni and V in A1 and A2 Asphaltene Fractions in Stable and Unstable Venezuelan Crude Oils. *Energy & Fuels* **25**, 2137-2141 (2011).
- [50] Lo Mónaco, S., López, L., Rojas, H., García, D., Premovic, P. and Briceño, H. Distribution of major and trace elements in La Luna Formation, southwestern Venezuelan basin. *Organic Geochemistry* **33**, 1593-1608 (2002).
- [51] Wenger, L.M., Davis, C.L. and Isaksen, G.H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* **5**, 375-383 (2002).
- [52] Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide*, Second Edition. Cambridge University Press, Cambridge, UK (2005).
- [53] Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C. and Fowler, M. The controls on the composition of biodegraded oil in the deep surface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **90**, 921-938 (2006).
- [54] Fiorillo, G.M. Exploration and evaluation of the Orinoco Oil Belt. In: Meyers, R.F. (Ed.). Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen. *American Association of Petroleum Studies in Geology* **25**, 103-121 (1987).
- [55] López, L. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junín area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry* **66**, 60-69 (2014).
- [56] Talukdar S., Gallango, O. and Chin-Alien, M. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin: an integrated basin study. *Organic Geochemistry* **10**, 261-279 (1986).
- [57] Gallango, O. and Cassani, F. Biological marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* **18**, 215-224 (1992).
- [58] Tyson, R.V. and Pearson, T.H. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society, London, Special Publications* **58**, 1-24 (1991).
- [59] López, L., Quintero, K., Lugo, P. y Lo Mónaco, S. Efecto de la inyección de vapor sobre la composición de crudos. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV* **26**, 83-95 (2011).
- [60] Lo Mónaco, S., López; L., Rojas, H., Lugo, P., García, D. and Gastiel, J. Applications of electron microprobe analysis (EPMA) in the study of Venezuelan source rocks: La Luna and Querecual Formations. *Fuel* **86**, 641-648 (2007).

- [61] López, L. y Pasquali, J. Estudio de la biodegradación de crudos del Área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica Venezolana* **39**, 41-50 (1987).
- [62] Connan, J. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In *Advances in organic geochemistry*, ed. J. Brooks, and D.H. Welte, 299-335, London: Academic Press (1984).
- [63] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Noble, R.A. and Woodhouse, G.W. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2091-2105 (1983).
- [64] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I. and Woodhouse, C.W. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 785-794 (1983).
- [65] Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J. and Sheppard, P.N. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Subbasin of Western Australia. *Organic Geochemistry* **6**, 619-632 (1984).
- [66] Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B. and Snowdon, L.R. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* **45**, 66-76 (2012).
- [67] Cassani, F. and Eglinton, G. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils. 2. Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology* **91**, 315-333 (1991).
- [68] López, L. y Pasquali, J. Estudio de la biodegradación de crudos del Área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica Venezolana* **39**, 41-50 (1987).
- [69] Labrador, H., López, L. y Galarraga, F. Estudio Geoquímico de crudos de Campo Guafita, Estado Apure, Venezuela. *Interciencia* **20**, 30-36 (1995).
- [70] García, M.G., Infante, C. y López, L. Biorremediaciación de un crudo mediano en suelos con diferente textura con y sin agente estructurante. *BIAGRO* **24**, 93-102 (2012).
- [71] Córdova, A., Infante, C., López, L. y Lugo, P. Efecto de la concentración inicial de crudo en la biorremediaciación de un suelo contaminado. *GEOS* **44**, 115-120 (2013).
- [72] Demaison, G. and Huizinga, B.J. Genetic classification of petroleum system using three factors: Charge, migration and entrapment. In: *The Petroleum System-from Source Rock to Trap*. AAPG Memoir 60 Magoon, L.B. and Dow, W.G. (eds.), 3-23 (1994).
- [73] Talukdar, S.C. and Marcano, F. Petroleum system of the Maracaibo basin, Venezuela. In: *The Petroleum System-from Source Rock to Trap*. AAPG Memoir 60 Magoon, L.B. and Dow, W.G. (eds.), 463-481 (1994).
- [74] López, L., Sequera, Z. and Galarraga, F. Primary migration within the Querecual Formation: Distribution of Biomarkers. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **80**, 1309 (1996).
- [75] López, L. Evidencias de migración primaria del bitumen: Formación Querecual, Venezuela. *Interciencia* **22**, 228-237 (1997).
- [76] López, L. Comparación de evidencias geológicas y geoquímicas de migración primaria en rocas fuentes carbonáticas y lutíticas. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* **3**, 19-32. (1997).

- [77] López, L. and Pasquali, J. Primary migration within the Querecual Formation Geological and Geochemical evidences. *Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos* **22**, 1-16 (1997).
- [78] López, L. and Pasquali, J. Bitumen distribution in source-rock pores: Evidence of primary migration. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* **3**, 5-17 (1997).
- [79] De Abrisqueta, A., Lo Mónaco, S., López, L. y Rojas, H. Estudio de la migración primaria en la Formación Querecual mediante Microsonda Electrónica de Rayos-X (EPMA). *Acta Microscópica* **19**, 177-189 (2010).
- [80] López, L. Comparación entre resultados experimentales y de sistemas naturales durante la migración primaria: distribución de la materia orgánica. *Ciencia* **18**, 188-199 (2010).
- [81] López, L. Comparación entre sistemas naturales y experimentales durante migración primaria: composición del bitumen. *Ciencia* **19**, 84-92 (2011).
- [82] Gómez, M.C., López, L., Lo Mónaco, S. y Escobar, G. Radioactividad como complemento en la caracterización geoquímica de la Formación Querecual, Cuenca Oriental de Venezuela GEOS: *Memorias IX Congreso Geológico Venezolano* **39**, 45 (2007).
- [83] Truskowski, I., López, L., Lo Mónaco, S. y Escobar, G. Estudio geoquímico y bioestratigráfico de la Formación Querecual en su localidad tipo. *GEOS: Memorias. IX Congreso Geológico Venezolano* **39**, 54 (2007).
- [84] López, L. *Migración primaria del bitumen en la Formación Querecual, estados Anzoátegui y Monagas. Venezuela.* Postgrado en Geoquímica, Facultades de Ciencia e Ingeniería. Tesis Doctoral 145p (1992).
- [85] López, L. Petrografía Orgánica de Rocas Fuentes: Experimentos de Generación y Expulsión de Hidrocarburos. Rapport de stage Institut Français du Pétrolé. Période du 23 Juin au 9 Octobre, 1991.
- [86] López, L. Mecanismos de Expulsión del petróleo: Comparación de resultados del laboratorio y de la naturaleza en la migración primaria (rocas carbonáticas). Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, U.C.V. Informe Interno. 25 p (1992).
- [87] Lafargue, E., Espitalié, J. y López, L. Mecanismos de expulsión del petróleo: Comparación de resultados de laboratorio y la naturaleza en la migración primaria. *III Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica* Manaus, Brasil (1992).
- [88] Azuaje, E., Bastianoni, A., López, L., Lo Mónaco, S., Escobar, G., Kalkreuth, W., Peralba, M.C.R. y Franco, N., Caracterización geoquímica de rocas en una secuencia Cretácica de la cuenca del Lago de Maracaibo. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV* **25**, 13-27 (2010).
- [89] Alberdi, M. and López, L. Biomarker 18α(H)-Oleanane: A geochemical tool assesses Venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Science* **13**, 751-760 (2000).
- [90] Quero, V., López, L., Lo Mónaco, S., Castillo, M., Escobar, G. y Escobar M. Evaluación de la Formación La Luna como roca madre de petróleo en secciones del estado Táchira, Venezuela. *Revista Técnica de Ingeniería Facultad de Ingeniería LUZ* **30**, 1-10 (2007).
- [91] Premovic, P.I., Dordevic, D.M., Tonsa, I.R., López, L., Lo Mónaco, S., Pavlovic, M.S., Veljkovic M.V. and Neškovic, O.M., The vanadium isotopic constitution of petroleum asphaltenes: La Luna Formation (Venezuela). *Journal Serbian Chemical Society* **65**, 561-569 (2000).
- [92] Premovic, P.I., Tonsa, I.R., López, L., Pavlovic, M.S., Neškovic, O.M., Lo Mónaco, S., Vorjevic, D.M. and Veljkovic M.V. The vanadium isotopic constitution of petroleum asphaltenes: La Luna Formation (Venezuela). *Journal of Inorganic Biogeochemistry* **8**, 153-155 (2000).

- [93] Premovic, P.I., Tonsa, I.R., Pajovic, M.T., López, L., Lo Mónaco, S., Dordevic, M. and Pavlovic, M. Electron spin resonance study in the kerogen/asphaltene vanadyl porphyrins: Air oxidation. *Fuel* **80**, 635-639 (2001).
- [94] Rey, O., López, L. y Lo Mónaco, S. Identificación de ciclos solares durante el evento anóxico oceánico 3 (EAO3): Formación La Luna, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV* **24**, 5-12 (2009).
- [95] Rodrigues, E., Sánchez, L., López, L. and Lo Mónaco, S. Determination of the intervals rich in organic matter in Tertiary shales of the Eastern Venezuela basin. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica* **1**, 19-30 (2009).
- [96] Casado, S., López, L., Bruzual, J. and Lo Mónaco, S. Determinación de intervalos ricos en materia orgánica en rocas fuente de la cuenca de Talara - Perú. *XI Congreso Venezolano de Química*. (2013).
- [97] Casado, S., *Caracterización geoquímica de rocas de los pozos Laguna Este, Coyonitas, Ollocos y Zapotal de la cuenca de Talara - Perú*. Postgrado en Geoquímica, Trabajo Especial de Grado Especialización en Geoquímica de Hidrocarburos 98p. (2014).
- [98] López, L., Lo Mónaco, S., Kalkreuth, W. and Peralba, M.C.R. Assessment of the depositional environment and source rock potential of permian shales, siltstonesycoal seams from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **94**, 102227 (2019).
- [99] Gómez, M.C. and López, L. Estudio geoquímico del pozo B-1X y B-1X ST. Guatemala. Informe Interno para Pacific Rubiales (2014).
- [100] Schnitzer, M. and Khan, S.U., Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, 2-3 (1972).
- [101] Hedges, J.I. *Polymerization of humic acids in natural environments. Humic Acids and their Role in the Environment*. F. H. Frimmel and Christman, R.F (eds.). John Wiley and Sons Limite. (1988).
- [102] Mogollón, J.L. y Bifano, C. Estudio geoquímico de contaminación por metales pesados en sedimentos de la cuenca del río Tuy. *Memorias del VI Congreso Geológico Venezolano* **3**, 1982-1928 (1985).
- [103] Mogollón, J.L., Krentzien, H. y Bifano, C., Contaminación en sedimentos de la cuenca del río Tuy y controles geoquímicos que actúan en el sistema. *Acta Científica Venezolana* **38**, 47-58 (1987).
- [104] Mogollón, J.L., Ramírez, A., Guillén, R. and Bifano, C. Heavy metals and organic carbon in sediments from the Tuy river basin, Venezuela. *Environment Geochemistry and Health* **12**, 277-287 (1990).
- [105] Meléndez, W., López, L., Mogollón, J.L., Rojas, A. y Bifano, C. Estudio de las características químicas de los ácidos húmicos de sedimentos fluviales en un río tropical. *Interciencia* **15**, 501-506 (1990).
- [106] García, B., Mogollón, J.L., López, L., Rojas, A. and Bifano, C., Geochemical study of humic and fulvic acids isolated from sediments of a contaminated tropical river, Venezuela. *Chemical Geology* **118**, 271-287 (1994).

- [107] Bifano, C., López, L., Mogollón, J.L. y Aponte, A. Distribución de hidrocarburos saturados y aromáticos contaminantes en el Lago de Valencia. Parte I: Sedimentos superficiales. Informe presentado a la Fundación Empresas Polar, 55 pp. (1993).
- [108] López, L., Mogollón, J.L., Aponte, A. y Bifano, C., Distribución de hidrocarburos saturados y aromáticos contaminantes en el Lago de Valencia. Parte II: Núcleos. Informe presentado a la Fundación Empresas Polar, 99 pp. (1995).
- [109] López, L., Mogollón, J.L., Aponte, A. and Bifano, C. Identification of anthropogenic organic contamination associated with the sediments of a hypereutrophic tropical lake, Venezuela *Environmental Geochemistry and Health* **22**, 55-74 (2000).
- [110] López, L., Lo Mónaco, S., Infante, R. y Bifano, C., Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, Venezuela. Informe presentado a la Fundación Empresas Polar y Fundacite Aragua, 95 pp. (1998).
- [111] López, L., Millan, F. y Lo Mónaco, S., Caracterización de ácidos húmicos extraídos de los llanos, estado Barinas, Venezuela. *Revista de la Facultad de Agronomía UCV* **25**, 41-56 (1999).
- [112] López, L., Lo Mónaco, S. y Gann, A. Caracterización de ácidos húmicos extraídos de suelos de diferentes regiones de Venezuela. *Revista de la Facultad de Agronomía UCV* **30**, 63-77 (2004).
- [113] López, L., Lo Mónaco, S. y Méndez, B. Caracterización de la materia orgánica extraída de suelos por diferentes técnicas. *Revista de la Facultad de Agronomía UCV* **29**, 257-284 (2003).
- [114] Armenta, H., López, L., Lo Mónaco, S. Caracterización espectroscópica de estructuras orgánicas extraídas de ácidos húmicos. *Venesuelos* **16**, 6-13 (2008).
- [115] Lo Mónaco, S. y López, L., Evidencias de movilización de Fe (III) y Al (III) por ácidos húmicos. Horizonte superficial del yacimiento de bauxita de Los Pijiguao Venezuela. *Venesuelos* **13**, 22-33 (2005).
- [116] Valdés, J., López, L., Lo Mónaco, S. y Ortlieb, L. Condiciones paleoambientales de sedimentación y preservación de materia orgánica en bahía Mejillones del Sur (23° S), Chile. *Biología Marina y Oceanografía. Universidad de Valparaíso, Chile* **35**, 169-180 (2000).
- [117] López, L., Lo Mónaco, S., Andrade, M.M., Albuquerque, A.L.S. and Rojas, H. Análisis por EPMA de sedimentos de una región de surgencia costera en Río de Janeiro, Brasil. *Acta Microscópica* **16 (Supp. 2)**, 294 (2007).
- [118] González, C., Escobar, G., López, L., Lo Mónaco, S., Lo Mónaco, G., Luque, S., Rojas, C., García, J.A., Rodríguez, N., Lugo, P. y Gann, A. Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez. *GEOS: Memorias. IX Congreso Geológico Venezolano* **39**, 46-50 (2007).
- [119] Probst De Castro, L., Franco Rondón, N., López, L., Kalkreuth, W., Lo Mónaco, S. and Escobar, G. Determinação do grau de Maturação e o tipo de matéria orgânica de Rochas Geradoras de petróleo, Formação La Luna, Bacia de Maracaibo, Venezuela através da análise dos asfaltenos e parâmetros geoquímicos convencionais. *Congresso Brasileiro de Geoquímica. Atibada, Brasil* (2007).
- [120] Lo Mónaco, S., Escobar, G., López, L., Lugo, P., González, C., Kalkreuth, W., Peralba, M.C.R. and Franco, N. Use of asphaltenes as correlation parameters in biodegraded oils. *61st ICCP/*

- 26th TSOP Meeting (Advance in Organic Petrology and Organic Geochemistry). Gramados, Brasil (2009).
- [121] López, L. and Lo Mónaco, S. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry* **104**, 53-68 (2017).
- [122] López, L. e Infante, C. Cambios en los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados en un ensayo de biorremediación con un crudo extra pesado. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental (RICA)* [www.revistascca.unam.mx/rica/_37\(1\)](http://www.revistascca.unam.mx/rica/_37(1)), 119-131 (2021).
- [123] López, L., Fernández, G., Rojas, R. and Lo Mónaco, S. Relationship between viscosity and biodegradation of oils from the eastern Venezuelan basin. *Petroleum Science and Technology* **40** (3), 322-336 LPET-2021-0364.R1 (2022).
- [124] López, L., Romero, J. and Lo Mónaco, S. Severe biodegradation in crude oils from the Quiquirquire field, Eastern Venezuela Basin. *Journal of Petroleum Geology* **45**(1), 79-94 (2022).
- [125] López, L. and Lo Mónaco, S. Comparison of crude oil source-related indicators based on C₁₅, C₁₅₊ and C₄₀₊ parameters CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro **6** (3), 85-102 (2016).
- [126] López, L., Lo Mónaco, S., Kalkreuth, W. and Peralba, M.C.R. Assessment of the depositional environment and source rock potential of Permian shales, siltstones and coal seams from the Santa Terezinha Coalfield, Paraná Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* **94**, Article 102227 (2019).
- [127] López, L., Crespo, J., Lo Mónaco, S. and Marcano, F. Assessment of terrigenous and marine sourced oils mixtures: Los Manueles field, Maracaibo basin, Venezuela. CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro **12**(2), 5-16 (2022).
- [128] Barreto, M.B., Lo Mónaco, S., Díaz, R., Barreto-Pittol, E., López, L. and Ruaro Peralba, M.C. Soil organic carbon of mangrove forests (*Rhizophora* and *Avicennia*) of the Venezuelan Caribbean coast. *Organic Geochemistry* **100**, 51-61 (2016).
- [129] López, L., Barreto, M.B., Ruaro Peralba, M.C., Barreto-Pittol, E., Lo Mónaco, S. and Díaz, R., 2020. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of mangrove forest of the Venezuelan Caribbean coast. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental (RICA)* [www.revistascca.unam.mx/rica/_36\(3\)](http://www.revistascca.unam.mx/rica/_36(3)), 677-687 (2020).
- [130] Orea, M., Ranaudo, M.A., Lugo, P. and López, L. Retention of alkane compounds on asphaltenes. Insights about the nature of asphaltene-alkane interactions. *Energy & Fuel* **30**(10), 8098-8113 (2016).
- [131] Orea, M., López, L., Ranaudo, M.A. and Faraco, A.K. Saturated biomarkers adsorbed and occluded by the asphaltenes of some Venezuelan crude oils: Limitations in geochemical assessment and interpretations. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **206**, 109048 (2021).
- [132] Orea, M., Ranaudo, M.A., López, L., Vargas, V., Castillo, J., Bouyssiere, B., Acevedo, S. Revealing the geochemical factors controlling the distribution of island and archipelago asphaltenes in crude oils through the study of A1 and A2 subfractions. *Fuel* **379**, 132991 (2025).



Liliana López

Profesora titular, Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT), Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (UCV). Licenciada en Química y Dr. en Ciencias Mención Geoquímica (Facultad de Ciencias, UCV). Investigadora del área de geoquímica del petróleo y la geoquímica de la materia orgánica en ambientes recientes.

Ocupó distintos cargos en el ICT: jefe del Grupo de Investigación de Geoquímica Orgánica, jefe del Centro de Geoquímica, coordinadora del Posgrado en Geoquímica. Otros cargos desempeñados: coordinadora Regional de la Red de Geología del Petróleo, Grupo de Los Tres, presidente de la Asociación Latinoamericana de Geoquímica Orgánica y directora por Venezuela. Miembro de la Comisión de Asesoría Técnica de Ciencias de la Tierra de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales (Acfiman).

Profesora invitada en la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Universidade Federal do Rio Grande (FURG, Oceanografía Geológica), y Universidad de Los Andes (ULA). Investigadora invitada en el Instituto Francés del Petróleo (1991) e Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (Intevep, 1997).

Galardonada con el premio *Orinoquia* a la mejor tesis de posgrado (1993), reconocimiento a la investigación por la Facultad de Ciencias (1993), premio a la Trayectoria Académica Dr. Enrique Montbrum (Asociación de Profesores UCV, 2006), premio Fundación Empresas Polar «Lorenzo Mendoza Fleury», XVII Edición (2015). Distinguida con la orden José María Vargas en segunda (2003) y primera clase (2011).

Individuo de Número de la Acfiman (Sillón N.ro XXV, 2015). Coordinadora del Programa Mujeres en Ciencia de Acfiman y punto focal del programa *Women for Science* de IANAS (Red Interamericana de Academias de Ciencias). Miembro de la Academia de Ciencias de América Latina, ACAL (2020-). Actualmente, ocupa el cargo de presidente de la Acfiman.