APUNTES DE GEOQUIMICA ORGANICA APLICADA A LA PROSPECCION PETROLERA

Carlos Bertrand Camargo

1a. edición: noviembre de 1987

D-75

DE
MEXICO
DEPFI
F-DEPFI
D-75
1987
ej. 5

NOTA: El contenido expresado en esta obra es responsabilidad del autor.

I N D I C E

	PAG.
INTRODUCCION	1
Principios básicos de química orgánica	3
Hidrocarburos	
Hidrocarburos alifáticos acíclicos	
Hidrocarburos alifáticos cíclicos	4
Hidrocarburos aromáticos	
Petróleo	5
Aceite crudo	
Bituminoso	
Asfalto	
Carbón	
Gas natural	6
Gas seco	
Gas húmedo	
Kerógeno	
Isótopo	
Destilación	
Proteínas	7
Carbohidratos	
Lípidos	
Composición del petróleo, asfalto y carbón	
Composición del petróleo	8
Hidrocarburos saturados	
Hidrocarburos aromáticos	9
Productos pesados	10

G(2) 11492

PAG.

Composición del carbón 12

Carbonización y tipos de carbonización .....

Carbonización bioquímica 13

Carbonización geoquímica .....

Grados petrográficos del carbón .....-.....

Carbonos húmicos y sapropélicos .....

Macerales 14

Campos de carbón y su distribución geológica .....

Composición de los asfaltos 15

Determinación del peso molecular 16

Asfaltenos en el petróleo .....

Origen del petróleo y el carbón y su relación con el

tipo de materia orgánica 18

Producción y acumulación de la materia orgánica

El ciclo del carbón orgánico .....

Aparición de la vida primitiva .....

Fotosíntesis y evolución de la vida 20

Acumulación de carbono orgánico y su empleo

durante la fotosínteis 21

Ciclo del carbono .....

Ciclo primario y secundario del carbono 23

Carbono orgánico en el Mar Negro .....

Estudio de la biomasa-evolución de la biosfera 24

Fitoplancton y bacterias 25

Características principales del fitoplancton, zooplancton

y bacterias fósiles .....

Plantas superiores 26

PAG.

Producción orgánica en los medios acuáticos modernos 27

Composición química de los organismos vivos 28

Proteínas 29

Carbohidratos .....

Lípidos 30

Lípidos típicos .....

Grasas naturales .....

Aceites vegetales .....

Ceras naturales 31

Sustancias del tipo de los lípidos .....

Terpenos .....

Esteroides 32

Fosfolípidos 32

Pigmentos solubles en aceites 33

Suberina y cutina .....

Lignina y taninos .....

Composición química en fitoplancton, zooplancton,

bacterias y plantas superiores 34

Conservación de la materia orgánica 35

Materia orgánica actual 36

Diagénesis, catagénesis y metagénesis de la

materia orgánica 37

Diagénesis .....

Catagénesis .....

Metagénesis y metamorfismo 38

Formación y tipos de kerógeno .....

Tipos de kerógenos 39

PAG.

Fósiles geoquímicos 41

El carbón y su relación con el petróleo y gas 42

Origen del carbón 43

Formación de la turba .....

Proceso de carbonización 46

Medios de formación de los carbones 48

Análisis de los carbones .....

Clasificación por volatilidad 50

Clasificación de carbones en base a su

reflectancia 51

La reflectancia y su relación con las rocas

generadoras 52

Mecanismos de formación, origenes y principales

tipos de gases 54

Formación de gases no hidrocarbonados 57

Origen de los hidrocarburos gaseosos 58

Diferenciación entre el gas biogenético y

el catagenético .....

Composición isotópica relación $C^{13}/^{12}$ .....

Relación D^2/H^1..... 60

Relación metano/Σ homólogos superiores .....

Mecanismo y condiciones de formación del petróleo 62

Rocas generadoras 64

Migración y acumulación del petróleo 66

Migración primaria (factores que intervienen

en la misma)..... 67

Mecanismos en la migración primaria 69

PAG.

Teorías de migración 70

Conclusiones acerca de las teorías de migración primaria 75

Migración secundaria y distancias de migración .....

Acumulación y cambios en el yacimiento 76

Características del yacimiento de petróleo 78

Composición y clasificación de los aceites 79

Crudos parafínicos 81

Aceites parafínicos-nafténicos .....

Aceites aromáticos-intermedios .....

Aceites nafténicos 82

Crudos aromáticos-nafténicos .....

Aceites aromáticos-asfálticos .....

Exploración superficial 83

Análisis de hidrocarburos ligeros .....

Prospección terrestre 85

Prospección marina 86

Prospección por estudios isotópicos 87

Estudios por fluorescencia .....

Influencia de la vegetación en la prospección superficial 88

Método de prospección superficial con base en las anomalías del benceno 89

Estudio original de la prospección de anomalías del benceno .....

Conclusiones 91

Objeciones a los métodos superficiales .....

PAG.

Análisis por gasometría 93

Muestreo y análisis .....

Análisis de hidrocarburos del rango de las

gasolinas 96

Análisis geoquímicos no gasométricos empleados

en la determinación del potencial generador,

almacenador y de madurez térmica de las rocas 97

Selección de muestras .....

Secado, triturado y molido de las muestras 98

Análisis selectivos-cuantificación del carbono

mineral y orgánico .....

Análisis por medio del Rock-Eval (pirólisis) 99

Potencial petrolero (Q_1+Q_2) 101

Indice de hidrógeno(IH) 102

Indice de oxígeno (IO) .....

Temperaturas máximas de pirólisis .....

Determinación del grado de madurez de los hidro-

carburos generados con base en el estudio de la

materia orgánica soluble (bituminosos) 103

Extracción de la materia orgánica soluble (E O M) .....

Análisis por infrarrojo de extracto total 104

Separación en fracciones por cromatografía de

líquido 105

Análisis por cromatografía en fase de vapor 106

Hidrocarburos saturados .....

Indice de preferencia de carbono (CPI) 107

Origen de la materia orgánica en relación al predo-
minio impar o par 108

PAG.

Aplicación de los isoprenoides 109

Hidrocarburos aromáticos 110

Análisis por espectrometría de masas 111

Análisis de hidrocarburos saturados por espectrometría de masas .....

Análisis de hidrocarburos aromáticos por espectrometría de masas 112

Extracción y análisis del kerógeno 113

Extracción del kerógeno .....

Análisis por infrarrojo .....

Análisis elemental de los kerógenos .....

Correlación aceite-roca generadora 116

Cuenca Uinta 118

Cuenca Cherokee .....

Cuenca Williston 119

Otros ejemplos de correlación aceite roca generadora .....

Ejemplos de correlación aceite-aceite 121

Prospección del petróleo en función del tipo de materia orgánica y su maduración 122

Estudio óptico de la materia orgánica 123

La geoquímica y su aplicación en la evaluación petrolera 126

Comentarios finales 133

Referencias 134

I N T R O D U C C I O N

La geoquímica, como su nombre lo indica, es la ciencia que estudia la química de la Tierra. No está limitada solamente a la prospección petrolera y de carbón, sino incluye estudios para la prospección de yacimientos minerales, hidrológicos, etc.

La geoquímica del petróleo es una herramienta complementaria a los estudios de tipo geológico y geofísico empleados en la exploración petrolera para la prospección de petróleo y gas, utiliza como se sabe, una serie de principios químicos encaminados a estudiar el origen, migración, acumulación y alteración del petróleo, aplicando estos conocimientos en la exploración y explotación del aceite y gas acumulado en las rocas almacenadoras.

Todos los que han escrito sobre la industria petrolera en el mundo, coinciden al declarar la fecha del 28 de agosto de 1859 como la del nacimiento de la misma, cuando el Coronel E. L. Drake perfora un pozo en Pennsylvania brotando crudo del mismo.

Se sabe que anterior a esta fecha se pudo obtener el "crudo", pero siempre en forma casual, motivo por el cual el hombre lo pudo obtener pero sin buscarlo.

En un principio la exploración petrolera se aplica específicamente a la búsqueda de anticlinales, considerando que en ellos se encuentra entrampado el petróleo; posteriormente y mediante el empleo de métodos geofísicos es posible detectar trampas de tipo estratigráfico, las cuales en un principio no habían sido consideradas como probables acumuladoras de hidrocarburos.

Cuando el aceite resulta más difícil de encontrar, el geólogo requiere comprender entre otras herramientas la geoquímica del petróleo, la cual puede proporcionar los datos necesarios para conocer la composición del crudo, cómo se originó, cómo se realizó la migración del petróleo de la roca generadora a la almacenadora, cómo se transformó por efecto de la temperatura, profundidad y presión, así como también en qué forma se pueden emplear los conocimientos anteriores para ayudarnos a encontrar acumulaciones de tipo comercial.

Las primeras prospecciones geoquímicas del petróleo son a nivel superficial, así vemos que Laubmeyer en Alemania en 1929 inventó un aparato para la detección de gas en la superficie como un índice para la detección de acumulaciones de petróleo. Paralelamente en Rusia, V.A. Sokolov realizó también trabajos superficiales encaminados a la detección del radón liberado durante la desintegración de los elementos de la serie del uranio. A partir de estos estudios, este autor en 1933 determina que el gas acumulado en la superficie puede provenir de acumulaciones de hidrocarburos en el subsuelo.

En Estados Unidos de Norteamérica los primeros estudios a nivel de geoquímica petrolera superficial son realizados por Rosaire y Horvitz en 1938.

El motivo por el cual cada día es más difícil detectar acumulaciones de hidrocarburos, es debido al hecho de que hasta hace poco tiempo lo importante era encontrar el hidrocarburo sin determinar de dónde provenía ni cómo se había originado. Por medio del estudio de la geoquímica es posible dar respuesta a muchas de estas preguntas y detectar si existe el tipo de materia orgánica en cantidad y calidad suficiente como para generar hidrocarburos; sin embargo este tipo de estudios deberán realizarse paralelamente con otros de tipo sedimentológico, bioestrategráfico, paleontológico y geofísico, etc. para realizar un estudio completo que permita la detección y explotación de yacimientos petroleros de tipo comercial.

Principios básicos de química orgánica

Antes de entrar en el estudio de la geoquímica, es necesario realizar una revisión de conceptos y principios básicos empleados en química orgánica para poder entender una serie de términos que van a ser empleados a lo largo de todo el curso.

Hidrocarburos

Hidrocarburo.- El término hidrocarburo se aplica a los compuestos orgánicos constituidos solamente por hidrógeno y carbono. Los hidrocarburos se dividen en dos grandes grupos, a saber: hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

Los hidrocarburos alifáticos se dividen a su vez en dos grupos. Cuando forman anillos, se llaman cíclicos, y cuando son de cadena abierta, acíclicos; en términos generales los hidrocarburos acíclicos y cíclicos de peso molecular semejante presentan propiedades físicas y químicas similares. Por su parte, los hidrocarburos aromáticos poseen propiedades químicas y físicas que difieren mucho de las presentadas por los hidrocarburos alifáticos. La principal particularidad de los hidrocarburos aromáticos es la de poseer anillos o ciclos que presentan una alternancia de enlaces dobles y sencillos carbono-carbono. La mayor parte de los hidrocarburos aromáticos comunes presentan anillos, con seis átomos de carbono en los cuales se alterran tres enlaces dobles y tres sencillos.

Hidrocarburos alifáticos acíclicos

Dentro del grupo de los hidrocarburos alifáticos acíclicos tenemos a la vez dos grupos: los hidrocarburos saturados o alcanos, que presentan enlaces sencillos carbono-carbono, y los insaturados que contienen enlaces dobles o triples carbono-carbono (alquenos y alquinos respectivamente).

Los alcanos, llamados también parafinas, son hidrocarburos saturados de cadena abierta. No poseen anillos y presentan enlaces sencillos carbono-carbono y carbono-hidrógeno, y se encuentran representados por la fórmula general C_nH_{2n+2} en la cual n es un número entero. Dentro del grupo de los alcanos tenemos una nueva división, los alcanos o parafinas normales (cadena lineal) y los isoalcanos o isoparafinas (cadena ramificada).

Los alquenos presentan enlaces dobles carbono-carbono; se les llama insaturados por tener un menor número de átomos de hidrógeno, también se les denomina olefinas, derivándose este nombre del miembro más sencillo, el etileno llamado antiguamente gas olefiante (del latín oleum=aceite+facere=hacer).

Los alquinos poseen uno o varios enlaces triples carbono-carbono. El miembro más sencillo es el acetileno, motivo por el cual frecuentemente se les denomina como acetilénicos.

Hidrocarburos alifáticos cíclicos

Los hidrocarburos cíclicos son aquellos que poseen anillos, se les denomina también alicíclicos. Su principal diferencia con los hidrocarburos acíclicos radica en el hecho de que los anillos son mucho menos flexibles que las cadenas abiertas.

Se conocen hidrocarburos cíclicos cuyos anillos tienen de tres hasta 30 átomos de carbono, los hay completamente saturados (ciclo parafinas) y también algunos (más escasos) que presentan una o dos dobles ligaduras.

Los compuestos que presentan anillos con cinco y seis átomos de carbono (ciclo pentanos y ciclohexanos) son muy abundantes en la naturaleza y en petróleo.

Hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos se denominan así debido a que muchos de ellos despiden fuerte aroma, encontrándose asimismo que presentaban propiedades químicas especiales. Actualmente, la palabra aromático se emplea en química orgánica para definir un tipo de estructura característica de un grupo de sustancias, en lugar de referirse a sustancias olorosas ya que se ha visto que existen muchos compuestos orgánicos que huelen pero no corresponden a los hidrocarburos aromáticos y, paralelamente, muchos compuestos aromáticos carecen de olor.

El benceno es el hidrocarburo aromático más sencillo y fue descubierto en 1825 por Faraday. Presenta el fenómeno de la resonancia que consiste en que los tres dobles enlaces que contiene en su estructura se encuentran deslocalizados, lo cual le da una gran estabilidad a la molécula. Analizando el caso específico del benceno, la evidencia, tanto física como química, conduce a la conclusión de que el benceno presenta una simetría séxtuple, los seis átomos de carbono son equivalentes y los seis enlaces carbono-carbono idénticos.

El tipo de estructura del benceno se extiende a muchas sustancias análogas que tienen sistemas de anillos condensados. Muchos hidrocarburos presentan partes aromáticas y alifáticas. Son particularmente importantes los derivados alquílicos del benceno y del naftaleno.

Petróleo

El petróleo se encuentra en el subsuelo y en ocasiones en la superficie, su nombre se deriva del latín petro (piedra) y oleum (aceite), por lo que literalmente se traduciría como "aceite de piedra". Equivalentes de este nombre son encontrados en varios idiomas así en alemán existe el término "erdöl" que significa aceite de la tierra. Los persas, griegos y romanos lo designaron con el nombre de nafta.

El término petróleo es comúnmente mal empleado para señalar la kerosina o keroseno, que no es sino una fracción del petróleo crudo.

El nombre de "crudo" se aplica al producto oleoso extraído de la tierra.

Una definición actual del petróleo "natural" es la siguiente: es un material bituminoso compuesto principalmente de hidrocarburos en estado gaseoso y líquido acumulados en un reservorio o depósito.

Aceite crudo

Es un petróleo removido o extraído de la tierra en forma líquida.

Bituminoso

Es una sustancia natural o nativa de color, dureza y volatilidad variable, compuesto principalmente de carbono e hidrógeno, algunas veces asociado con materia mineral. La parte no mineral es muy soluble en disulfuro de carbono.

Asfalto

Es un material bituminoso de color negro o café obscuro, sólido o semisólido compuesto principalmente de carbono e hidrógeno, pero conteniendo apreciables cantidades de nitrógeno, azufre, oxígeno. Muy soluble en disulfuro de carbono.

Carbón

Es una roca muy combustible, conteniendo más del 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonoso formado principalmente por la compactación de restos de organismo vegetales severamente alterados. Es infusible e insoluble en disulfuro de carbono.

Gas natural

Es la fracción del crudo constituido por cantidades variables de hidrocarburos gaseosos, tales como el metano, el etano, propano, butano e isobutano y ocasionalmente pequeñas proporciones de hidrocarburos líquidos (pentano y hexano preferentemente), y gases tales como el dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, nitrógeno y helio.

Gas seco

Es el gas natural constituido básicamente por metano, exento de condensados del tipo de la gasolina. El gas seco contiene menos de 0.1 galones de vapores líquidos en 1000 pies básicos de gas.

Gas húmedo

Es un gas natural que contiene metano e hidrocarburos gaseosos más pesados. Presenta aproximadamente de 0.3 o más galones de líquido por cada 1000 pies cúbicos del gas.

Kerógeno

Con este nombre se designa al geopolímero principal precursor del petróleo, constituido por materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias, el cual es insoluble en ácidos, bases y disolventes orgánicos comunes.

Isótopo

Esta palabra proviene del griego isos (igual) y topos (lugar), ya que los isótopos ocupan el mismo lugar en el sistema periódico (tabla química de los elementos). Por definición, son formas diferentes del mismo elemento que presentan igual número atómico (igual número de protones en el núcleo), pero diferente número de masa (diferente número de neutrones en el núcleo).

Destilación

Es el proceso mediante el cual una mezcla de líquidos o sólidos es separada en fracciones o purificada, al ser sometida a calentamiento. En el proceso de destilación, los líquidos o sólidos son volatilizados y posteriormente condensados a líquidos.

Proteínas

Son el producto de polimerización de los aminoácidos. Constituyen el mayor aporte de compuestos de nitrógeno en los organismos.

Carbohidratos

Es el nombre genérico que se ha dado a los azúcares, incluye los mono, di, tri y polisacáridos, su nombre se deriva del término hidrato de carbono, en virtud de que su fórmula condensada es $Cn(H_2O)n$. Sin embargo, se trata de compuestos polialcohólicos o polihidroxilados y no carbono hidratado como indica su nombre.

Lípidos

El término de lípidos es aplicado también al de grasas; sin embargo dentro de los lípidos se agrupan todos aquellos compuestos orgánicos insolubles en agua, pero extraíbles o solubles en disolventes de las grasas. Los lípidos típicos son las grasas animales, los aceites vegetales y las ceras. Existen además sustancias del tipo de los lípidos que incluyen a los terpenoides, esteroides, fosfolípidos y pigmentos solubles en aceites.

Composición del petróleo, asfalto y carbón

El carbón, kerógeno, asfaltos y el petróleo mismo se derivan de la materia orgánica depositada en rocas sedimentarias. Las diferencias, para que a partir de la materia orgánica se generen cualquiera de los productos arriba mencionados, dependen básicamente de una serie de parámetros tales como el tipo de material generador, los ambientes de depósito y el proceso diagenético. Así por ejemplo, observamos que la mayor parte de los carbones son de origen terrígeno, ya que la materia orgánica a partir de la cual se originan está constituida por el proceso diagenético que se efectúa sobre restos de vegetales continentales superiores; por el contrario, la mayor parte de los petróleos son de origen marino, generados a partir de microorganismos marinos ricos en proteínas. Esto es en términos generales ya que existen carbones catagenéticos que pueden provenir de la degradación del petróleo de origen marino y petróleos de origen continental.

Composición del petróleo

El petróleo se origina de una pequeña fracción de la materia orgánica depositada en cuencas sedimentarias. Parte de esta materia orgánica proviene de los restos de plantas y animales que viven en el mar (la mayor proporción), y parte procede de la materia orgánica terrestre transportada a la cuenca por corrientes fluviales y por el viento, principalmente.

Los hidrocarburos que constituyen los crudos o petróleos provienen básicamente de dos caminos diferentes: 1) del 10 al 15% son hidrocarburos formados directamente por los organismos y preservados que sólo sufren pequeños cambios químicos, 2) el 85 al 90% de los hidrocarburos que constituyen el petróleo se forman a través de una serie de procesos químicos y bacterianos a que es sometida la materia orgánica original; es decir estos hidrocarburos se forman a partir de un proceso diagenético donde la temperatura y la profundidad son los principales factores que influyen para la generación de los hidrocarburos.

En términos generales, el petróleo está constituido por dos elementos mayores: el carbono y el hidrógeno, y cantidades menores de azufre, nitrógeno y oxígeno y algunos metales en proporciones muy pequeñas (vanadio, níquel, cromo y cobre principalmente).

Analizando la composición por fracciones químicas del petróleo, vemos que está constituido por tres grandes grupos de compuestos, a saber: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y productos pesados.

Dentro de estos tres grupos tenemos a la vez una serie de subgrupos o divisiones.

Hidrocarburos saturados

El primer subgrupo que tenemos, dentro de este gran grupo que constituyen los hidrocarburos saturados, es el de los alcanos o parafinas normales constituidos por cadenas "lineales" de hidrocarburos, el término normal debe de ser el adecuado, no el de lineal, debido a que las cadenas de carbono están retorcidas y dobladas en lugar de ser rectas. Dentro de las parafinas normales, el más sencillo es gaseoso y recibe el nombre de metano; éste presenta un solo átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno; sin embargo, dentro del petróleo pueden existir parafinas con más de 50 átomos de carbono (petróleos pesados).

Un segundo subgrupo dentro de los hidrocarburos saturados lo constituyen las isoparafinas o isoalcanos, que no son sino parafinas con cadenas ramificadas; el hidrocarburo más sencillo dentro de este grupo es el isobutano compuesto de naturaleza gaseosa con fórmula general C_4H_{10} .

En los hidrocarburos ramificados, las cadenas de carbono no son continuas, existiendo, por ejemplo, un átomo de carbono unido con dos o tres átomos de carbono, en vez de efectuarse la unión con uno o dos como ocurre con los compuestos "lineales". Los hidrocarburos de este tipo encontrados en el petróleo no rebasan los 25 átomos de carbono.

El tercer subgrupo está formado por los compuestos nafténicos o cicloalcanos, constituidos por uniones carbono-carbono que forman ciclos, o anillos e integran, en términos generales, las estructuras moleculares más comunes en los crudos. En el petróleo, dentro de la gama de hidrocarburos cíclicos, los que presentan cinco y seis átomos de carbono son los más frecuentes debido a que desde el punto de vista de su formación son los que presentan uniones carbono-carbono más estable. Algunos cicloheptanos (muy escasos) han sido encontrados en los petróleos; anillos con menos de cinco átomos o más de ocho átomos no se han podido localizar en los crudos. Los dos naftenos más comunes son el metil ciclopentano y el metil ciclohexano constituyendo aproximadamente el 2% o más del porcentaje del aceite.

Se pudiera considerar un cuarto subgrupo de hidrocarburos saturados, que está constituido por los hidrocarburos isoprenoides.

Un isoprenoide es un hidrocarburo formado por la unidad básica llamada isopreno, constituida por cinco átomos de carbono, con una ramificación en el segundo átomo de carbono.

Esta unidad isoprénica está presente en los terpenos. En los petróleos tenemos terpenos desde 15 hasta 40 átomos de carbono. Dependiendo del mayor o menor grado de evolución, estará la proporción de terpenos, los cuales, por derivarse de la materia orgánica original, serán más abundantes en crudos poco evolucionados. Muchos hidrocarburos en los petróleos son derivados de los isoprenoides.

Dentro de los terpenos o isoprenos más importantes que se encuentran en el petróleo tenemos al pristano (C_{19}) y fitano (C_{20}) así como al hopano (triterpeno pentacíclico).

Debido a que estos isoprenoides son compuestos acíclicos en unos casos y cíclicos en otros, frecuentemente se les clasifica dentro de las isoparafinas y de los nafténicos, dependiendo de su estructura. A este grupo también se le conoce como el de "Marcadores biológicos" o "Fósiles geoquímicos".

Hidrocarburos aromáticos

Al definir a los hidrocarburos aromáticos, se mencionó que más que por su olor (que no es general para todos los hidrocarburos de este tipo) se les clasifica así por sus características químicas tan especiales.

Todos los hidrocarburos aromáticos contienen por lo menos un anillo bencénico; como presentan por lo menos tres enlaces dobles carbono-carbono pueden reaccionar añadiendo hidrógeno u otro elemento (azufre, oxígeno y nitrógeno).

Al momento de reaccionar con el oxígeno, nitrógeno y azufre, constituirán otro tipo de sustancias llamadas heteroaromáticas incluidas dentro de los productos pesados; al reaccionar con hidrógeno tenderían a saturarse.

En términos generales, los hidrocarburos aromáticos, como tales, no son muy abundantes en los petróleos, excediendo raramente del 15% del porcentaje total del crudo; normalmente los hidrocarburos aromáticos se concentran en las fracciones pesadas del petróleo. Los hidrocarburos aromáticos más comunes en el petróleo son el tolueno y el metaxileno.

Dentro de la gama de los hidrocarburos aromáticos tenemos, dependiendo de la cantidad de ciclos aromáticos que presenten, los monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos y poliaromáticos; y dentro de esta misma fracción aromática se encuentran compuestos que presentan un átomo de azufre en su composición constituyendo los benzotiofénicos, dibenzotiofénicos y naftobenzotiofénicos.

Productos pesados

Dentro de este grupo de productos pesados tenemos básicamente tres subgrupos, las resinas, asfaltenos o asfaltos y compuestos heteroatómicos (polares la mayoría de ellos).

Los constituyentes de alto peso molecular de los aceites, normalmente presentan compuestos que tienen en su constitución nitrógeno, azufre y oxígeno encontrándose que estos tres elementos forman parte de los subgrupos de compuestos pesados arriba mencionados.

En la mayoría de los casos estos compuestos pesados presentan estructuras muy complejas formadas por núcleos policíclicos aromáticos y naftenoaromáticos, con cadenas heteroátomos O, N, S.

Las resinas y los asfaltenos se distinguen entre sí con base en su separación, los asfaltenos son precipitados con hexano o pentano y las resinas no.

Se piensa que las resinas incluyen cantidades menores de ácidos libres o esteres; asimismo el número y tamaño de los núcleos aromáticos es menor en las resinas que en los asfaltos, presentando por tanto un menor peso molecular. Es posible que debido a un proceso de polimerización, las resinas pasan a formar asfaltos al disminuir la relación H/C, es decir al perder hidrógeno las resinas.

La proporción de asfaltenos en los crudos es normalmente de 1 a 20%. El análisis elemental ha proporcionado datos que nos indican que los contenidos de carbono e hidrógeno son muy similares en un crudo y en un asfalto.

A pesar de que en los aceites vegetales y animales naturales se tiene una cantidad importante de olefinas, en los aceites crudos o petróleos no se presentan. Esto es normal debido a que de acuerdo con la formación del petróleo (se forma en ambientes reductores) no es posible que persistan estos compuestos, ya que el hidrógeno proveniente del ácido sulfhídrico y de los compuestos azufrados hidrogena los compuestos de tipo olefiníco, constituyendo compuestos de tipo saturado.

Dependiendo de la mayor o menor proporción de los hidrocarburos saturados, aromáticos y productos pesados se hablará de una mayor o menor evolución de los aceites, los cuales serán más evolucionados al aumentar la proporción de hidrocarburos saturados y disminuir la cantidad de productos pesados.

Utilizando el porcentaje de parafinas, cicloparafinas, aromáticos y asfaltos con respecto al aceite total, se determina la llamada "base del crudo" la cual consiste básicamente en describir la naturaleza química del constituyente que se presenta en mayor proporción. Así, tendremos petróleos de base parafínica (Pennsylvania, EU), petróleos de base nafténica (Emba-Dossor en Rusia), asfálticos (algunos petróleos de Arabia), parafínicos-naftênicos (muchos de los petróleos de Texas, EU), petróleos nato-aromáticos-asfálticos (California, EU y petróleos del Golfo de México), naftênicos-aromáticos (petróleos de California), etc.

El petróleo asfáltico con más de 60% es poco útil, ya que el asfalto es de los productos menos valiosos. Sometido a cracking se obtienen algunas olefinas, gases y coque.

En los petróleos se pueden presentar de 10 hasta 40% de gasolinas directas (compuestos con cinco hasta 10 átomos de carbono).

Para que un petróleo se pueda utilizar es necesario desgasificarlo y eliminarle el azufre nativo, y posteriormente, en la fracción en estas condiciones, efectuarle una destilación fraccionada mediante la cual se puede conocer la composición química del aceite utilizando todas y cada una de las fracciones separadas.

Las fracciones obtenidas de esta manera son las siguientes:
Gasolina (C_5 - C_{10}) fracción con punto de ebullición de 30 a 190°C.

Keroseno (C_{11} - C_{13}) la cual presenta un rango de puntos de ebullición desde 150° hasta 260°C.

Gas Oil (diesel) (C_{14} - C_{18}) en el cual observamos una escala de puntos de ebullición entre 260° y 320°C.

Gas Oil pesado (C_{19} - C_{25}), presenta puntos de ebullición de 320° a 390°C.

Aceite Lubricante (C_{26} - C_{40}) con puntos de ebullición entre 390° a 530°C.

Residuo (mayor de C_{40}) en el cual se localizan los compuestos más pesados, con puntos de ebullición entre 530° y 600°C y aún más, debido a que en este residuo se encuentra la fracción carbonosa, la cual no es posible destilar.

En esta primera parte del estudio se ha visto la composición química del aceite. Más adelante, cuando se analice el origen del aceite, se verán una serie de determinaciones encaminadas a la caracterización del crudo mediante la interpretación de datos analíticos.

Composición del carbón

Como se vio en la parte correspondiente a las definiciones, el carbón es una roca sedimentaria combustible, formada a partir de restos de plantas superiores ricas en lignina y celulosa.

El tipo de carbón formado será el producto de un fenómeno de metamorfismo, al cual es sometida la materia orgánica. El carbón es el producto final del proceso de compactación, enterramiento e influencia de la temperatura y presión al cual es sometida la materia orgánica vegetal.

En términos generales, alrededor de un 90% de los carbones se han formado en medios marginales y en deltas. La materia orgánica que origina el carbón es transportada fluvialmente hasta el delta o proviene del medio deltaico.

Carbonización y tipos de carbonización

Por definición, la carbonización es el proceso del cambio químico físico, que se realiza en la materia orgánica remanente, después del proceso de formación de la turba por efectos de factores como la temperatura, la presión y el tiempo.

Durante el proceso de carbonización se presentan una serie de fenómenos tales como la pérdida de materiales volátiles, pérdida por humedad, aumento del porciento de carbono y disminución del porciento de oxígeno e hidrógeno.

Para definir el grado de carbonización que presenta una muestra se aplica el término "rank", que podría traducirse como rango o grado, el cual no puede ser medido directamente. Así, para definirlo es necesario recurrir a una serie de propiedades físicas y químicas, las cuales van cambiando durante el proceso de carbonización. Estas propiedades se verán cuando se estudie el origen del carbón y los métodos analíticos aplicados para su identificación.

Dependiendo de las condiciones de temperatura, presión y sepultamiento, observamos dos tipos principales de carbonización, una Bioquímica y otra Geoquímica.

Carbonización bioquímica

Se produce durante el proceso diagenético y se efectúa en condiciones normales de temperatura y presión y, generalmente, a poca profundidad. Si se realizara una clasificación de la carbonización bioquímica enclavándola en una escala petrográfica, se incluirán dos tipos de carbones, la turba y el lignito blando.

Carbonización geoquímica

Se produce debido a un fenómeno de metamorfismo a presiones y temperaturas elevadas; la temperatura modifica las propiedades químicas y la presión, las propiedades físicas (dureza, porosidad, etc.); petrográficamente, abarca desde el lignito brillante hasta el grafito.

Grados petrográficos del carbón

Esta clasificación se realiza mediante la observación microscópica de los elementos que constituyen el carbón (macerales), así como también utilizando los valores de porcentaje de carbón y la medición de la reflexión de la luz.

Realizando una clasificación, considerando el contenido de carbón de menor a mayor porcentaje y utilizando el índice de reflexión (capacidad del carbón para reflejar la luz), tendremos la siguiente clasificación.

1) Turba, 2) Lignito (suave y brillante), 3) Hulla, 4) Antracita y 5) Grafito.

De ellos, la turba contiene 60% de carbón y presenta un índice de reflexión de 0.25, y la antracita contiene un 90% de carbón y muestra un índice de reflexión de 4.

Carbones húmicos y sapropélicos

Dependiendo del tipo de material a partir del cual se originaron y del ambiente de depósito, podemos clasificar los carbones en dos grandes grupos a saber:

Carbones Húmicos.- Se forman a partir de los restos de tallos y de hojas de plantas superiores depositadas en condiciones aeróbicas. Normalmente presentan estratificación y pasan por la etapa de turba.

Carbones Sapropélicos.- El material original está constituido por esporas, polen y algas depositadas en condiciones anaeróbicas. No presentan estratificación y no pasan por la etapa de turba.

Macerales

Al ser observados al microscopio, la mayoría de los carbones aparecen muy heterogéneos. Así como en el petróleo tenemos constituyentes como los hidrocarburos y los productos pesados, en el carbón se presentan constituyentes microscópicos llamados macerales, los cuales se encuentran en forma de asociaciones características conocidas como microlitotipos; en muchos de los casos, la parte carbonosa se presenta mezclada con un cierto volumen de material mineral (de 0 a 20%) de diversa naturaleza, tales como minerales arcillosos (ilita, kaolinita, etc.), minerales carbonatados, (siderita, calcita, dolomita, etc.), minerales de azufre (sulfuros de fierro, cobre y zinc principalmente), óxidos (como limonita y hematita), cuarzo (calcedonia y cuarzo granular especialmente) y sales tales como cloruro y sulfatos (thenardita y gypsium).

Como se indicó anteriormente, los constituyentes orgánicos de los carbones reciben el nombre de macerales, dependiendo de la parte del vegetal a partir de la cual se formó el carbón. Los principales son: cutinita (hojas), esporinita (esporas), resinita (resinas), alginita (algas), vitrinita (material leñoso de plantas superiores) y micrinita (esporas y células de telinita).

Para su estudio, los macerales se agrupan, en términos generales, en tres grandes grupos: 1) liptinita o exinita (proveniente principalmente de algas, por calentamiento puede producir gas y gasolinas), 2) vitrinita (proveniente de restos de plantas superiores, al calentarse puede generar gas) y 3) inertinita (proveniente principalmente de material leñoso, es difícil que genere aún gas).

Campos de carbón y su distribución geológica

Los campos de carbón contienen en muchas ocasiones no más de una capa o estrato delgado de carbón; en otras ocasiones, se presentan gran número de capas (algunas veces varios cientos). Los estratos en este último caso, se encuentran separados por lechos de lutitas o arenas de espesor variable. En ciertos campos. algunas capas se extienden lateralmente durante considerables distancias y con relativa uniformidad de espesor. En otros campos, las capas varían considerablemente en grosor. En algunos casos, una capa se divide en dos o más lechos, fenómeno conocido como dicotomía.

En cuanto a la distribución de los depósitos carboníferos durante los diversos sistemas geológicos (estimada hasta 1973), observamos lo siguiente:

Sistema geológico	Porcentaje
Terciario	54.0
Cretácico	0.3
Jurásico	4.0
Triásico	0.5
Pérmico	17.0
Carbonífero	22.0

Como se ve se tiene una gran producción sobre todo en el Pérmico y el Carbonífero, a nivel de períodos.

Composición de los asfaltos

Los asfaltos o asfaltenos constituyen una fracción del petróleo, incluida dentro del grupo de los productos pesados.

Los asfaltenos están formados por una serie de núcleos aromáticos, condensados con sistemas alquílicos y acíclicos con heteroátomos (N, S y O).

Con el incremento del peso molecular de la fracción de los asfaltos, se produce un incremento en la aromaticidad y en la proporción de los heteroelementos.

La proporción de los asfaltenos en los petróleos varía con el origen y la profundidad.

Existe una relación entre el contenido de asfaltenos y el azufre total y entre los asfaltenos y los no-asfaltenos azufrados; una relación similar se presenta entre los asfaltenos y su contenido de oxígeno y nitrógeno.

En términos generales, los asfaltenos son insolubles en una serie de disolventes orgánicos de naturaleza saturada, tales como el pentano, hexano e isopentano. Por el contenido son solubles en piridina, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y benceno (disolventes de tipo polar y aromático).

Cuando se realizan una serie de determinaciones para conocer la composición de los asfaltos se presentan una gama de diferencias derivadas del tipo disolvente empleado para precipitarlo en el seno del crudo, así como también de la temperatura a la cual se realiza el análisis. Por ejemplo, en el caso de emplear heptano y pentano para la precipitación del asfalto, si se precipita con heptano la relación H/C es menor que si se precipita con pentano, lo cual indica un alto grado de aromaticidad en los asfaltenos precipitados con heptano. En general, las relaciones N/C, O/C y S/C son mayores cuando se utiliza heptano, lo que indica una alta proporción de heteroelementos.

Determinación del peso molecular

Algunos autores consideran que el peso molecular de los asfaltos es mayor de 3,600 y que el número de anillos varía de seis a 20. Otros, sin embargo, hablan de pesos moleculares de 600 o mayores.

La determinación del peso molecular en los asfaltos es difícil, en virtud de su escasa solubilidad en los líquidos empleados para estas determinaciones.

Los asfaltenos tienden a estar asociados, aun en solución diluida, por ello es difícil la determinación del peso molecular. Así, por ejemplo, estudios realizados mediante ultracentrífugas, proporcionan un peso molecular de 3,000,000, el método de presión osmótica de 80,000 a 140,000 y por medio de otros procedimientos se obtienen valores menores. Así vemos que por el método ebulloscópico, los pesos moleculares varían de 2,500 a 4,000; por el método crioscópico se obtienen pesos de 600 a 6,000; por medio de la determinación de viscosidad de 900 hasta 2,000; por coeficientes de adsorción ligera de 1,000 hasta 4,000; por osmometría de presión de vapor de 1,000 a 5,000 y, finalmente, por métodos isotónicos, de 2,000 hasta 3,000.

Un estudio efectuado por el método de osmometría de presión de vapor, demuestra que el valor del peso molecular, depende no sólo de la naturaleza del disolvente, sino también de las temperaturas de disolución y de determinación. Al aumentar la constante dieléctrica del disolvente, se reduce el valor del peso molecular.

Los asfaltenos forman agregados (aun en solución diluida) y esta asociación está influenciada por la polaridad del disolvente, la concentración del asfalteno y la temperatura de la determinación.

Asfaltenos en el petróleo

Los asfaltenos parecen ser los productos de condensación final de los aceites mediante un proceso de oxidación:

aceite $\xrightarrow{[o]}$ resina $\xrightarrow{[o]}$ asfalto

Se presenta una alta aromaticidad tanto en los asfaltos como en las resinas, con la diferencia de que en algunas resinas los hidrocarburos muestran un incremento en el material alifático (por ejemplo más cadenas laterales). El grado de aromaticidad es importante cuando las resinas han sido adsorbidas por las partículas de asfaltenos.

Se dice que los asfaltenos son insolubles en la fracción oleosa. El medio por el cual las partículas de asfaltos permanecen en "solución", ha sido objeto de mucha controversia, inclusive se tiene la idea de que no es una verdadera solución sino una dispersión; de hecho se supone, que la dispersión de los asfaltenos en el aceite, es posible gracias a la pre

sencia de resinas. El mecanismo por medio del cual se produce la dispersión es poco claro, lo que es evidente es la influencia de las ligaduras o bandas de hidrógeno.

Otra hipótesis supone que los asfaltenos son el centro de moléculas formadas por fenómenos de adsorción y absorción.

Se ha hecho una serie de estudios por medio de espectroscopia en el Infrarrojo, mediante las cuales se ha determinado que existen uniones de hidrógeno intermoleculares entre las resinas y los asfaltos.

Se piensa que por la oxidación de la materia bituminosa natural se generan asfaltos, los cuales se presentan como partículas suspendidas en el aceite. La progresiva introducción de grupos polares, entre los cuales se encuentran los grupos carbonílicos, (aldehídos y cetonas) durante la secuencia de oxidación del sistema asfaltenos - resinas - aceites, es parte del proceso de formación del asfalto.

Así, tanto en los petróleos como en los materiales bituminosos, existen un mismo tipo de fuerzas o en enlaces intermoleculares. No sería sorprendente que los asfaltenos existieran no como conglomerados, sino como entidades sencillas, las cuales son peptizadas y dispersadas por las resinas.

Para efectuar el análisis de los asfaltenos, se recurre a una serie de técnicas, así por ejemplo, en el análisis de asfaltos en Athabasca (Canadá), se emplea la determinación por medio de rayos "X" utilizando el método de "Matriz de Difracción", mediante el cual se deja entrever la existencia de dos diferentes tipos de moléculas. Los tipos moleculares predominantes en la fracción soluble en decano contienen seis anillos aromáticos como máximo, mientras que en la fracción insoluble en el mismo decano, se presentan sistemas aromáticos bastante más complejos.

Al realizar un análisis por "descomposición térmica", para estudiar los heteroelementos componentes de los asfaltenos, se observó que durante el proceso se perdía 1% de nitrógeno, 23% de azufre y 81% de oxígeno, de lo cual se puede deducir que tanto el nitrógeno como el azufre se encuentran en posiciones estables en el sistema.

La continuación del estudio incluye reacciones de "acetilación" combinadas con el análisis por espectroscopía en el Infrarrojo de los productos obtenidos en la reacción arriba mencionada; se aprecian absorciones importantes a 1,680 cm-1, 1,730 cm-1 y 1,760 cm-1, características de la sustitución del H de los grupos fenólicos por el ion "acetilo".

Por medio de estudios de Espectrometría de Masas e Infrarrojo, se observan las estructuras más estables y se determina que cuando el heteroelemento se presenta dentro del anillo, es mucho más estable que fuera de él.

Asimismo, se enuncia que el benzotiofeno es el principal componente tiofénico en los asfaltos de Athabasca.

Origen del petróleo y el carbón y su relación con el tipo de materia orgánica

Como se indicó anteriormente, tanto el petróleo como el carbón son el producto de transformación de la materia orgánica, la cual, por efecto de la temperatura y de la profundidad, se transforma en petróleo, gas o carbón. Dependiendo del tipo de materia orgánica, tendremos el producto oleoso o carbonoso; así cuando se trata de material vegetal superior, el producto final es el carbón y cuando la materia orgánica procede de restos de microorganismos ricos en proteínas, el resultado será la producción de petróleo.

Siendo la materia orgánica la fuente a partir de la cual se generan los productos arriba mencionados, será necesario estudiar y conocer el proceso a través del cual se generó la cantidad de materia orgánica suficiente como para producir los yacimientos de petróleo y carbón actuales.

Asimismo, se deberán estudiar los tipos de materia orgánica, sus medios de formación y conservación y el complicado mecanismo a través del cual se genera, acumula y transforma en hidrocarburos, gas o carbón.

Producción y acumulación de la materia orgánica. El ciclo del carbón orgánico

Efectuar una separación entre los términos orgánico e inorgánico no es fácil, así vemos por ejemplo, que las conchas de los animales, están constituidas por carbonatos, producto considerado como "inorgánico", pero aparte presentan el cuerpo o masa propiamente dicha, constituida básicamente por productos "orgánicos". En nuestro caso, al referirnos a la materia orgánica, aplicaremos el término a moléculas o partículas "orgánicas" derivadas directa o indirectamente, de la parte "orgánica", de los animales o vegetales (concepto aplicado por Tissot).

Los primeros pasos para el estudio de la formación de la materia orgánica, son las referentes a: 1) aparición de los primeros seres en la tierra y 2) el fenómeno de la fotosíntesis y su relación con el aumento progresivo del oxígeno atmosférico.

Aparición de la vida primitiva

Para la existencia de la vida se necesita agua y ésta aparece abundantemente 4,000 millones de años, Por otra parte, para el desarrollo abundante del agua será necesario contar con abundante oxígeno.

Generalmente, aunque con algunas restricciones, se aceptan que la atmósfera primitiva estaba formada principalmente por hidrógeno, amoníaco, metano y agua, no existiendo el oxígeno libre.

Se considera que la edad de la Tierra es de 4,700 millones de años. En un principio, estaba formada por un 90% de fierro, el cual al fundirse pasó a constituir la parte interna de la tierra, produciéndose un acomodamiento del material ligero hacia la superficie.

La primera vida aparece aparentemente en Sudáfrica, encontrándose en rocas con edades entre 3,100 a 3,300 millones de años. Son organismos heterotróficos (bacterias y algas similares estructuralmente a las algas azul verdes modernas). Estos primeros organismos tomaron las moléculas abiológicas para su nutrición, sin embargo, llega un momento en que este material abiológico se agota, lo cual genera un cambio en los organismos y se produce la fotosíntesis, la cual originalmente no producía oxígeno, ya que éste no se encontraba presente en forma libre. Estos primeros seres son anaeróbicos y emplean ácido sulfhídrico en lugar de agua para el proceso, obteniéndose azufre durante el fenómeno (en lugar de oxígeno).

En estas condiciones (anaeróbicas), se genera gran cantidad de hierro o fierro bivalente, el cual se supone es oxidado a fierro trivalente durante la fotosíntesis como actualmente se conoce (una evidencia presentada son las rocas ferruginosas del precámbrico).

Los primeros organismos reciben el nombre de procariotes, aparecen hace aproximadamente 3,100 millones de años y se caracterizan por tener el material genético disperso en la célula y son asexuales y unicelulares.

Posteriormente, aparecen los eucariotes con una distribución celular y de cromosomas similar a la de los organismos actuales; son asexuales y hacen su aparición hace aproximadamente 1,500 millones de años.

Después, hace aproximadamente 1,000 millones de años, aparecen los organismos denominados eucariotes sexuales, los cuales producen la tremenda explosión en las formas de vida.

Durante el paleozoico (cámbrico) se han encontrado por lo menos 1,200 especies de diferentes formas de vida, incluyendo braquiopodos, esponjas calcáreas, algas y trilobites principalmente.

En un principio, la vida se limita al agua y no es sino hasta el paleozoico (silúrico tardío), cuando se genera la primera vida terrestre (plantas). Son primero las plantas, porque a partir de ellas se alimentan los animales.

Los niveles de oxígeno se estabilizan durante el mesozoico tardío.

Como un producto de la evolución, los organismos fotosintéticos autótrofos superan a los organismos heterótrofos, originándose la fotosíntesis como un fenómeno mundial, produciéndose por efecto de esta evolución la aparición de las formas superiores de vida.

Fotosíntesis y evolución de la vida

La fotosíntesis es el proceso mediante el cual las plantas verdes (su color se debe al pigmento llamado clorofila) transforman el bióxido de carbono ambiental en moléculas de azúcares sencillos (monosacáridos del tipo de la glucosa), con liberación o producción de oxígeno, el cual se forma como un producto secundario de la reacción que se anota a continuación.

$$6\ CO_2 + 12\ H_2O \xrightarrow{\text{luz}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

(bióxido de carbono) (agua) ← 674 Kcal. (glucosa) (oxígeno) +6 H_2O (agua)

Esta glucosa, a su vez, es polimerizada por los organismos autótrofos, generándose los polisacáridos

$$C_6\ H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{org. autótrofos}]{\text{Polimerización}} \text{Polisacáridos (celulosa, almidón, etc.)}$$

En los organismos autótrofos primitivos, la clorofila se encuentra relativamente libre; por el contrario, en las plantas más evolucionadas el pigmento se encuentra confinado dentro de los cloroplastos (en las hojas preferentemente).

La fotosíntesis es importantísima, debido a que es la reacción a partir de la cual se ha generado la materia orgánica necesaria para poder pensar en los grandes volúmenes de petróleo, gas y carbón, formados a través de la historia de la tierra.

El término fotosíntesis se deriva de foto=luz y síntesis = formación o producción; literalmente se traduce como la síntesis debida a la energía luminosa, la cual es transformada en energía química.

Analizando el espectro luminoso, vemos que éste es muy amplio. Para el fenómeno de la fotosíntesis, los organismos verdes utilizan básicamente la luz correspondiente a la región del visible, que incluye las longitudes de onda comprendidas entre 4,000 hasta 8,000 Å; vecino al visible, tenemos la región de la luz ultravioleta que presenta longitudes de onda menores de los 4,000 Å y el Infrarrojo que exhibe longitudes de onda mayores de 8,000 Å.

La relación entre la longitud de onda y la vida está íntimamente ligada, así vemos que la vida en el agua a mayores profundidades, está relacionada con longitudes de onda mayores.

Como ya se vio, durante la fotosíntesis, se genera gran cantidad de oxígeno, el cual es necesario para la vida de los organismos más evolucionados (aeróbicos).

Se piensa que la fotosíntesis, como un fenómeno a gran escala y con las características actuales, comenzó a tener auge hace aproximadamente 1,800 a 2,000 millones de años. Una de las evidencias a que se recurre para afirmar lo anterior, es la aparición de los lechos rojos (sedimentos con abundante óxido férrico) que aparecen en este tiempo indicándonos un incremento abundante de oxígeno.

Acumulación de carbono orgánico y su empleo durante la fotosíntesis

Para poder determinar con exactitud la masa total de carbono orgánico necesario para efectuar el fenómeno de la fotosíntesis durante la historia del planeta, será indispensable considerar el carbono total, que se depositó en los sedimentos y las aguas oceánicas y lacustres (menor proporción).

En el año 1970, Welte (Alemania) hace el cálculo de la cantidad total de carbono orgánico y de grafito acumulado en el mundo, el cual según el autor equivale a 6.4×10^{15} toneladas.

Posteriormente, en el año de 1972, Hunt (Estados Unidos) indicó que el total acumulado, es casi el doble de lo indicado por Welte.

Según Tissot (Francia), el valor calculado por Welte es correcto, ya que Hunt incluye el carbono acumulado no sólo en aguas oceánicas y sedimentos, sino también el que se representa en rocas basálticas y otro tipo de material volcánico, así como en rocas graníticas y en todas las metamórficas (cuyo origen "orgánico" es dudoso).

Se ha visto que la mayor parte del carbono orgánico se encuentra en las rocas sedimentarias de la corteza terrestre. Este carbono orgánico se puede presentar en dos formas diferentes, de un 18 a 20% se encuentra en forma reducida, compuestos orgánicos, y del 80 a 82% en forma oxidada (como carbonatos, formando parte de las conchas y esqueletos de los organismos principalmente).

Ciclo del carbono

Nuevamente se vuelve a presentar la dificultad para separar lo "orgánico" de lo "inorgánico", ya que podemos observar que existe una relación entre el carbono "orgánico" y el carbono procedente de los "carbonatos"; el bióxido de carbono procedente de la hidrósfera precipita y produce el material necesario para que los organismos generen sus conchas y esqueletos. Estos organismos, al morir, van a constituir los sedimentos carbonatados, los cuales desprenden CO_2, que formará parte de la hidrósfera.

Así vemos que en las aguas, se establece un equilibrio entre los carbonatos, bicarbonatos y bióxido de carbono.

Observando el ciclo del carbono, podemos notar que la materia orgánica inicial o primaria se forma a partir de dos vías diferentes, la primera proveniente de los restos de plantas terrestres y la segunda como un producto del proceso fotosintético que efectúan las plantas marinas a partir del bióxido de carbono acuático. La mayor cantidad de la materia orgánica mencionada, debido al fenómeno de la oxidación, es destruida y transformada nuevamente en bióxido de carbono regresando al ciclo.

Un diagrama representativo del fenómeno, es el que se escribe a continuación

Fotosíntesis

CO_2 atmosférico → Carbono (plantas)

0.1

Fenômenos de degradación y oxidación — 99.9% → Hidrocarburos fósiles formados en rocas sedimentarias

Analizando la distribución total del carbono orgánico en la corteza terrestre, se puede observar que la mayor parte se encuentra repartido en los sedimentos ($5.0x10^{15}$ toneladas). En menor proporción, se encuentra la materia orgánica en material grafítico y rocas metamórficas de origen sedimentario ($1.4x10^{15}$ toneladas) y en proporción casi despreciable, tenemos el carbono orgánico que forma parte de los organismos vivientes y en estado disuelto ($0.003x10^{15}$ toneladas).

Unidas a la formación de carbono, tenemos la formación del oxígeno liberado durante la fotosíntesis. Mediante estudios realizados, se ha encontrado que el porcentaje actual del oxígeno es de un 21% en volumen (en la atmósfera) y de 2 a 8 ml del gas/litro de agua (oceánica preferentemente). El resto está distribuido en compuestos inorgánicos del tipo de los sulfatos y óxidos de (azufre y fierro principalmente).

El volumen total de oxígeno (libre y en forma de compuestos) representa $16.9x10^{15}$ toneladas; en el cálculo se excluye el oxígeno de los silicatos y carbonatos.

Estudiando el proceso de la fotosíntesis, debe de existir una relación entre el carbono y el oxígeno totales, acumulados a través de la historia geológica.

Considerando lo anterior, vemos que el peso molecular del carbono es 12 y el peso molecular del oxígeno 16; si relacionamos los pesos moleculares de ambos en la molécula de bióxido de carbono se obtiene el siguiente resultado:

$$\frac{O_2}{C} = \frac{32}{12} = 2.66$$

El valor de 2.66 representa la relación de pesos moleculares en la molécula de bióxido de carbono. Esta relación debe ser aproximadamente igual para el total de oxígeno y carbono acumulados, por lo tanto, si se tienen 16.9×10^{15} toneladas de oxígeno y 6.4×10^{15} toneladas de carbono el resultado será:

$$\frac{16.9 \times 10^{15}}{6.4 \times 10^{15}} = 2.64$$

El valor de 2.64 nos indica que, efectivamente, las cantidades de carbono y oxígeno acumulados están relacionados directamente con la fotosíntesis.

Ciclo primario y secundario del carbono

Dentro de los ciclos del carbono, tenemos uno primario y otro secundario.

En el ciclo primario, se presenta una masa circulante de aproximadamente 3.0×10^{12} toneladas de carbono. Este ciclo es el de la gran circulación, la vida media del mismo va desde días hasta decenas de años. Este ciclo se desarrolla de la siguiente manera, las plantas toman el bióxido de carbono y realizan la fotosíntesis, parte de las plantas sirven de alimento a los animales, otra parte muere; los animales a su vez, mueren en parte. Las plantas y animales muertos, al descomponerse debido a la oxidación y ataque bacteriano, regresan al ciclo del carbono generando bióxido de carbono; otra parte de esta materia proveniente de los organismos muertos, se conserva y se fija formando parte de los sedimentos.

En el ciclo secundario tenemos el gran volumen de carbono orgánico constituido por 6.4×10^{15} toneladas de carbono orgánico, representado por la materia orgánica fija en los sedimentos fósiles, carbón y kerógenos. Una vez que la materia orgánica se incorpora a un sedimento, puede suceder que se conserve, se entierre y, sometida a la temperatura necesaria, se transforme en aceite, gas o carbón; la otra posibilidad dentro del ciclo, es la referente al hecho de que debido a procesos de tipo tectónico (levantamiento y erosión) la materia orgánica en el sedimento se oxide y transforme nuevamente en bióxido de carbono. El tiempo de vida de este ciclo se calcula en millones de años.

Carbono orgánico en el Mar Negro

El Mar Negro es un ejemplo típico que permite establecer las condiciones necesarias para la formación de sedimentos del tipo de las rocas generadoras. Las observaciones citadas aquí corresponden básicamente a los

descubrimientos y estudios de (Deuser, 1971), según cita Tissot en su libro y son, a saber, las siguientes:

La principal fuente de materia orgánica se debe a la fotosíntesis "in situ", con gran aporte debido a algas de tipo unicelular. Se produce anualmente una generación de aproximadamente 100 g de carbono orgánico/metro cuadrado. Esta cantidad de materia orgánica equivale aproximadamente al 85% de la materia orgánica total formada en el Mar Negro, un 10% corresponde a material de tipo detrítico transportado por medio de ríos y de los mares de Azof y Mármara (principalmente).

Otro aporte de materia orgánica es debida al fenómeno de la quimiosíntesis "in situ" el cual alcanza cantidades anuales menores de 15 g/m^2.

Este carbono orgánico es sintetizado por bacterias autótrofas y aporta aproximadamente 5% del material orgánico total.

Sin embargo, la mayor parte de la materia orgánica producida es nuevamente oxidada (80%), transformándose en bióxido de carbono dentro del área fótica (área de los 200 m), regresando al sistema hidrósfera-atmósfera. Este bióxido de carbono será empleado para la fotosíntesis, una parte muy pequeña regresa a los mares.

El 20% restante va a la parte anóxica (debajo de los 200 m) y es sometido a un ataque químico-bacteriano, regresando aproximadamente del 16 al 19% a la columna superior del agua.

El resto de materia orgánica se sedimenta, entierra y fosiliza (del 1 al 4%). Esta cantidad máxima del 4% es más alta que el contenido normal en sedimentos marinos debido, principalmente, a la baja oxigenación y a la mayor velocidad de sedimentación que se presenta en el Mar Negro.

Con esto, se concluye la parte correspondiente al estudio del fenómeno de la fotosíntesis y su directa relación con la generación de materia orgánica. El siguiente paso será el estudio de la Biomasa y los principales tipos de materia orgánica.

Estudio de la biomasa
Evolución de la biosfera

Desde el cámbrico y hasta el devónico, el fitoplancton, las bacterias, cierto tipo de algas bentónicas y el zooplancton eminentemente marinos, han sido considerados como los precursores de la materia orgánica indispensable para generar los crudos. Más tarde, con la aparición de los vegetales terrestres, el aporte de la materia orgánica se considera mixta (marina y continental).

Fitoplancton y bacterias

La historia geológica, que estudia los organismos que existieron y generaron la materia orgánica precursora de los hidrocarburos, abarca desde el precámbrico, donde hace aproximadamente 2,000 millones de años las algas azul-verdosas y las bacterias fotosintéticas fueron los organismos dominantes. Según los estudios realizados por Tappan y Loeblich (1970), la producción del fitoplancton fósil se inicia en el precámbrico, aumenta durante el paleozoico temprano y disminuye ostensiblemente en el devónico tardío; durante el pérmico, carbonífero y triásico la producción fue bajada, se vuelve a producir un máximo en el jurásico y cretácico, disminuye al final de éste, continuando la bajada durante el paleoceno temprano, se vuelve a tener un máximo en el paleoceno tardío y eoceno, disminuye en el oligoceno y finalmente se produce un nuevo máximo en el mioceno, seguido de una declinación hasta casi estabilizarse al nivel actual.

Características principales del fitoplancton, zooplancton y bacterias fósiles

Las características principales de los organismos dominantes en las diversas eras geológicas, anteriores a la aparición de las plantas superiores terrestres, se pueden resumir de la manera siguiente:

Durante el paleozoico temprano, los organismos se caracterizan por presentar pared orgánica y carecer de esqueleto (algas y acritarcas son los principales representantes).

En el mesozoico (jurásico-cretácico), se presenta el dominio del nanoplancton calcáreo (caracterizado por plantas unicelulares con esqueleto calcáreo, representado básicamente por los dinoflagelados y los cocolitofóridos).

En el tiempo geológico comprendido entre el cretácico tardío y el cenozoico, los organismos dominantes corresponden al fitoplancton silíceo (diatomeas y silicoflagelados principalmente).

En cuanto a las bacterias, es necesario recurrir a los registros fósiles debido a que por su talla microscópica raramente se fosilizan; en los casos raros de fosilización este proceso está unido con una asociación de materia orgánica.

Las bacterias y algas azul-verdes (organismos unicelulares), son denominados también procariotes (no presentan núcleo celular). Por el contrario, aquellos organismos con núcleo celular definido se denominan eucariotes.

Las algas y las bacterias (principalmente), son considerados como los principales pioneros ecológicos, debido a su gran adaptabilidad, sobre todo en las bacterias. Por estudios realizados se ve que existen aproximadamente 100 especies que se alimentan básicamente de la materia orgánica de suelos y de sedimentos (Zobell 1964).

Unida al fitoplancton, se encuentra la producción del zooplancton, el cual existe desde el Precámbrico con la aparición de radiolarios y foraminíferos unicelulares. Otros organismos importantes son los gusanos, moluscos y artrópodos.

Durante el período comprendido entre el cámbrico y el silúrico, tenemos la aparición en grandes cantidades de trilobites.

En el jurásico tardío se presentan los foraminíferos en gran escala. Los foraminíferos planctónicos han sido considerados como el principal contribuyente (animal) de materia orgánica, en cierto tipo de sedimentos marinos.

Contrariamente a lo que se pudiera pensar, los animales altamente organizados, incluyendo los peces, proporcionan una contribución raquítica de materia orgánica en los sedimentos.

Plantas superiores

Las plantas superiores son, después del fitoplancton y las bacterias, el principal contribuyente a la materia orgánica en los sedimentos. Con la aparición de las psilofitas durante el silúrico tardío, se inicia el aporte de las plantas superiores; los precursores de estas plantas terrestres son principalmente algas (verdes, azul-verdes y superiores).

De acuerdo con los registros macrofósiles, no fue sino hasta el silúrico, que las psilofitas invaden el continente; se considera que se trata de plantas vasculares sin raíces y sin hojas.

Otro parámetro empleado para determinar la aparición de estas plantas superiores es el estudio de las esporas, las cuales aparecen durante el silúrico y se incrementan en el devónico.

Durante el devónico temprano, se desarrollan las pteridofitas; durante el devónico medio aparecen la mayor parte de las especies primitivas de plantas vasculares.

En el devónico tardío, las psilofitas son escasas y aumentan las pteridofitas, las cuales se caracterizan por presentar raíces y hojas pequeñas. La flora, durante este tiempo, es similar a la del carbonífero temprano, en el cual aparecen los helechos con semillas, los arbustos y árboles grandes; se genera la gran masa de madera precursora de los yacimientos de carbón.

Durante el paleozoico (pérmico) aparecen las plantas gimnospermas (plantas con semilla descubierta).

Es a partir del cretácico temprano, cuando las angiospermas (plantas con semilla de cubierta protegida) aparecen en la tierra, generando plantas más resistentes. Las angiospermas constituyèn la mayor parte de las especies actuales.

La evolución y desarrollo de las plantas siempre ha estado adelante de la evolución animal (Bulow, 1959), debido a que los vegetales constituyen el principal alimento animal.

Durante el Paleozoico Temprano, las algas son los organismos dominantes, originando al morir las lutitas marinas obscuras ricas en materia orgánica.

Con la aparición de las angiospermas (cretácico temprano) se produce la gran explosión de las plantas terrestres, equilibrando el predominio marino y generando la materia orgánica necesaria para producir los grandes yacimientos de carbón.

Producción orgánica en los medios acuáticos modernos

Los principales productores de la materia orgánica en los medios marinos son una serie de microorganismos de tipo planctónico constituida principalmente por dinoflagelados, diatomeas, algas cianofíceas y el nanoplancton. Se da el caso de algunos organismos, como las algas diatomeas, que generan gotitas de aceite para reducir su peso específico y poder flotar.

La producción de los organismos en los océanos está regulada por una serie de parámetros tales como: la temperatura, el suministro de energía luminosa, la composición química del agua (relacionada directamente con los nutrientes del tipo de los nitratos, fosfatos y con las vitaminas principalmente). Estos parámetros se encuentran íntimamente vinculados con características fisiográficas del océano, entre las cuales tenemos la morfología, los tipos de corrientes oceánicas y el mezclado de los diferentes cuerpos acuosos.

La mayor parte de la materia orgánica en los océanos se produce a partir del fenómeno de la fotosíntesis, que llevan a cabo especialmente las algas unicelulares; aunque la zona fótica comprende los 200 m superiores de las aguas superficiales, es entre la superficie y los 60 m donde se genera la mayor proporción de materia orgánica.

La temperatura es el parámetro que va a servir para determinar el tipo de organismo representativo del medio. Así vemos que en agua de tipo tropical, predominan organismos como los dinoflagelados, en aguas donde las temperaturas son del orden de los 25°C o mayores, mientras que otros organismos son característicos de aguas frías como los radiolarios que viven principalmente en aguas con temperaturas entre los 5 y 15°C.

Asimismo, existe una mayor diversidad de especies en las aguas calientes que en las frías, la diversidad es distinta de la cantidad.

En cuanto a la composición química del agua, se encuentra controlada por la salinidad, la cantidad de nutrientes y las vitaminas.

Las aguas con menor salinidad contienen una menor cantidad de especies, en términos generales el principal componente salino del agua es el cloruro de sodio, siguiéndole en importancia el cloruro de magnesio y los sulfatos de magnesio, calcio y potasio, con cantidades menores de carbonato de calcio y bromuro de magnesio.

Otro factor importantísimo en el control de la vida oceánica, es el referente a la cantidad de nutrientes presentes, representados básicamente por los nitratos y los fosfatos. El nitrógeno se consume como amoníaco o nitrato y el fósforo como fosfato. Los nutrientes controlan no sólo el aspecto de la fotosíntesis, sino también los fenómenos de reproducción y composición celular.

En cuanto a las vitaminas, éstas son importantes para el crecimiento de las plantas.

La producción de la materia orgánica está relacionada con las corrientes. Así vemos que en las aguas costeras es de 100 g de carbono orgánico/metro cuadrado anualmente. En el océano abierto la producción es el doble (Strikland, 1965).

También observamos que las áreas más productivas, son aquellas en las cuales se presentan corrientes ascendentes, tal como sucede en algunas partes de las plataformas continentales occidentales.

Por otra parte la mayor parte de los oceános tropicales (latitud entre 10 y 40°) y los lugares tropicales estancados son poco productivos.

Composición química de los organismos vivos

Como se ha señalado anteriormente, el fitoplancton, bacterias y el zooplancton son en este orden los principales contribuyentes de la materia orgánica presente en los sedimentos marinos. Los tipos de asociaciones de estos organismos van a determinar, por lo tanto, la composición y el tipo de materia orgánica contenida o presente en los sedimentos.

Considerando el aspecto de la generación del petróleo, las asociaciones naturales propicias, se encuentran presentes en las plataformas y taludes continentales. En términos generales se incluyen los márgenes continentales y las grandes cuencas rodeadas por tierra (del tipo de los mares marginales como el Báltico, Negro, etc.) así como una serie de cuerpos de agua más pequeños representadas principalmente por las lagunas (Tissot).

Cuando se analiza la materia orgánica presente en los sedimentos, se observa cierto cambio con respecto a la materia orgánica original.

Los organismos se encuentran formados por una serie de moléculas que pueden ser agrupadas de acuerdo a su composición química. Estas moléculas contienen proporciones elevadas de carbono e hidrógeno, y proporciones menores de oxígeno, nitrógeno y azufre.

Siendo el petróleo un producto derivado de la materia orgánica, es razonable pensar que en la misma se presenten sustancias conocidas como precursores del petróleo (ácidos grasos, proteínas, etc.); inclusive se han encontrado, tanto en sedimentos recientes como antiguos, cierto tipo de sustancias, presentes también en el petróleo, llamadas marcadores biológicos o fósiles geoquímicos, las cuales no han modificado su estructura a pesar de haber transcurrido millones de años.

Eliminando las conchas, esqueletos y toda clase de material no 'orgánico , observamos que en la parte "órgánica", representada básicamente por las partes blandas de los organismos, se presentan una serie de moléculas o grupos químicos, los cuales pueden ser agrupados de la siguiente manera: 1) proteínas, 2) lípidos y 3) carbohidratos (presentes en organismos animales y vegetales y 4) lignina y celulosa (presente sólo en vegetales).

Proteínas

Las proteínas se definen como el producto de polimerización de los aminoácidos. Constituyen el mayor aporte de compuestos de nitrógeno en los organismos. Se encuentran en materiales tan diversos como los músculos, seda, etc. Su función en los organismos está relacionada con procesos enzimáticos y de mineralización biológica. Al ser hidrolizadas, generan aminoácidos, empleados en el estudio de los procesos diagenéticos en sedimentos. Abelson (1956) demostró que los aminoácidos más termoestables como la alanina, glicina, etc., se encuentran presentes en los sedimentos antiguos más profundos, mientras que los menos estables están ausentes o en pequeñas proporciones. Como su nombre lo indica, un aminoácido es un compuesto que presenta grupos ácidos (-COOH) y aminos ($-NH_2$). Cuando se encuentran presentes mayor cantidad de grupos -COOH se hablará de aminoácidos "ácidos"; si la cantidad dominante corresponde a los grupos amino se estará haciendo mención de los aminoácidos "básicos", y si ambos grupos se encuentran en equilibrio, se trata de aminoácidos "neutros".

Carbohidratos

Es el nombre que se ha dado a los azúcares, incluye los mono, di, tri y polisacáridos. El término carbohidratos se deriva de "hidrato de carbono", éste es en realidad un nombre falso ya que los azúcares son compuestos polihidroxilados, presentando en su estructura otros grupos, del tipo de los aldehidos y cetonas.

Los carbohidratos se encuentran abundantemente distribuidos en plantas y animales, representando la fuente energética y el soporte de las plantas y cierto tipo de animales. La celulosa y la quitina son tal vez, los compuestos de este tipo más abundante en la naturaleza, así por ejemplo la madera contiene de 40 a 60% de celulosa y lignina. La celulosa es un producto típico de las plantas superiores, las cuales la sintetizan y emplean para generar la parte protectora del vegetal. Por el contrario, los vegetales inferiores tales como las algas, hierbas de mar y otras similares, carecen de celulosa, al no poseer las características necesarias para sintetizarla, ni la necesidad de hacerlo.

Analizando la estructura de la celulosa y de la quitina, podemos observar que son similares, estando constituidas principalmente por glucosas ($C_6 H_{12} O_6$) y glucosamina.

En algunas ocasiones, los monosacáridos se combinan con otras moléculas, formando los compuestos llamados glicósidos, en donde la unión es a través de los grupos alcohólicos, en muchos de los casos se unen los grupos oxhidrílicos del azúcar con anillos de tipo aromático, entre los glicósidos más conocidos está la amigdalina ($C_{20} H_{27} O_{11} N$) y la arbutina ($C_{12} H_{16} O_7$).

Algunas algas (cafés), contienen un polisacárido similar a la pectina y a la celulosa, el cual recibe el nombre de ácido algínico, en cantidades próximas al 40%; por su parte, la pectina es un compuesto que se encuentra en las plantas superiores y en las bacterias.

Lípidos

El término lípido se deriva del griego y significa grasa. Agrupa una gran cantidad de compuestos, que se caracterizan por ser insolubles en agua, pero solubles en disolventes tales como el éter, cloroformo, benceno, etc.

Lípidos típicos

Están constituidos por tres grupos principales, a saber: 1) las grasas animales, 2) los aceites vegetales y 3) las ceras.

Grasas naturales

Se encuentran constituidas básicamente por ésteres de triglicéridos, los cuales al ser hidrolizados en medio acuoso (básicos), se descomponen en ácidos grasos y glicerol.

Los ácidos grasos naturales presentan un número par de átomos de carbono (debido a que se sintetizan a partir de los acetatos). Los más abundantes son el palmítico (C_{16}) y el estéarico (C_{18}), (saturados ambos).

Aceites vegetales

Los ácidos grasos insaturados son comunes en los aceites vegetales. Las semillas, esporas y frutos son ricos en lípidos; asimismo las algas diatomeas contienen gran cantidad de lípidos, aumentando su contenido cuando el alga se desarrolla en condiciones deficientes de nitrógeno y en aguas frías. Entre los más importantes ácidos insaturados tenemos al oleico ($C_{18} H_{34} O_2$) y el linoleico ($C_{18} H_{32} O_2$).

Debido a que, tanto las grasas como los aceites representan una fuente energêtica, son empleados como una reserva por los organismos.

Ceras naturales

Las ceras naturales son eminentemente terrestres, debido a que son empleadas para proteger a los organismos contra la pérdida de agua o humedad. En el medio acuâtico no son necesarias las ceras, ya que lo que sobra es agua.

Las ceras de abeja y plantas se encuentran constituidas principalmente por alcoholes alifáticos superiores y alcoholes complejos (esteroles). Normalmente tenemos una mayor proporción de alcoholes que de ácidos. Otros compuestos importantes de las ceras son los hidrocarburos parafínicos normales, los cuales manifiestan un predominio impar de átomos de carbono en ocasiones bastante desproporcionado.

Sustancias del tipo de los lípidos

Podrían ser clasificadas en cinco grupos principales, a saber: 1) terpenoides, 2) esteroides, 3) fosfolípidos, 4) pigmentos solubles en aceite y 5) suberina y cutina.

Muchos de estos compuestos se encuentran constituidos básicamente por una unidad estructural conocida como isopreno, integrada por cinco átomos de carbono, la cual, al ser polimerizada, constituye una serie de compuestos acíclicos y cíclicos.

Terpenos

Los terpenos constituyen una gama muy amplia de compuestos y se pueden presentar en formas de hidrocarburos, alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos principalmente.

Haciendo un resumen de los diferentes tipos de terpenos se tiene el siguiente cuadro:

NOMBRE	No. DE ATOMOS DE CARBONO	DISTRIBUCION PRINCIPAL	PRINCIPALES REPRESENTANTES
Monoterpenos	10	Algas y plantas superiores	Geraniol y citronelol
Sesquiterpenos	15	Gran variedad de plantas superiores y en bacterias	Farnesol
Diterpenos	20	Plantas superiores (constituyendo las resinas). (normalmente bicíclicos y tricíclicos).	Alcohol coniferílico Fitol
Triterpenos	30	Plantas superiores, bacterias y algas. (frecuentemente pentacíclicos)	Escusleno Hopano
Tetraterpenos	40	Pigmentos de las plantas	Caroteno Licopeno

Esteroides

Se trata de compuestos tetracíclicos, bastante distribuidos en los reinos animal y vegetal, son derivados de los triterpenoides tetracíclicos, siendo un producto de demetilación de éstos. Haciendo un cuadro similar al realizado en el caso de los terpenos se tendría lo siguiente:

NOMBRE	No. DE ATOMOS	DISTRIBUCION PRINCIPAL	PRINCIPALES REPRESENTANTES
Esteroides	27	Organismos animales	Colesterol
	29	Hongos	Ergosterol
	29	Algas	Fucosterol
	29	Plantas superiores	Sitosterol y estigmasterol

Fosfolípidos

Constituyen parte de las membranas de los organismos. Se encuentran asimismo en tejidos de órganos tales como el hígado y riñón. Difieren de

las grasas en que presentan ácido fosfórico y frecuentemente, nitrógeno básico.

Pigmentos solubles en aceites

En este grupo se encuentran incluidos los derivados de la clorofila, compuesto órgano metálico, constituido por un núcleo central metálico (Mg) y 4 ciclos pirrólicos. Su estructura se deriva de las porfirinas, en las cuales el núcleo central metálico es el cobre. En los petróleos el cobre es frecuentemente sustituido por vanadio y níquel.

Suberina y cutina

Constituyen parte de los tejidos protectores de las plantas (cutículas, corcho y esporas).

La cutina se encuentra formando la parte externa protectora y la suberina, la parte interna; ambas sustancias se caracterizan por su alta resistencia al ataque microbiano, enzimático y químico. Sus constituyentes principales son alcoholes y ácidos grasos.

Aparentemente sólo se encuentran en las plantas superiores terrestres.

La suberina está constituida principalmente por ácidos carboxílicos y ácidos hidroxílicos, con 12 a 16 átomos de carbono; por su parte la cutina está constituida básicamente por ácidos hidroxicarboxílicos, con predominio de compuestos con 16, 18 y 26 átomos de carbono.

Lignina y taninos

Este grupo de sustancias está limitado prácticamente a los organismos vegetales, ya que el tipo de estructuras aromáticas de naturaleza fenólica no son sintetizados por los animales.

En las plantas, estos núcleos son sintetizados a partir de los monosacáridos mediante el proceso fotosintético.

La lignina constituye el soporte de las plantas. Son compuestos polifenólicos de alto peso molecular, derivados de los alcoholes coniferílico, sanapílico y cumanílico.

Los taninos, por su parte, están más ampliamente distribuidos aunque en cantidades menores que la lignina. Se derivan del ácido gálico. Se presentan principalmente en las plantas superiores (Francis 1954), aunque también forman parte de ciertos hongos y algas.

Una vez analizados los grupos químicos más importantes en la constitución de los organismos, el siguiente paso será el de realizar un estudio breve acerca de la composición de los citados grupos en las diferentes clases de organismos.

Composición química en fitoplancton zooplancton, bacterias y plantas superiores

Aunque en términos generales, los organismos contienen el mismo tipo de compuestos, éstos varían en cuanto a su proporción. A continuación se presenta una tabla en la cual se resumen las composiciones químicas, según el tipo de organismos.

Tipo de organismos	Tipo de compuestos y porcentaje	
Fitoplancton y zooplancton marinos	Proteínas más del	50
	Lípidos	5-25
	Carbohidratos menos del	40
Bacterias	Proteínas	50
	Material de tipo lípido (esteranos y triterpenos constituyentes de la pared celular)	20
	lípidos	10
	acidos ribonucleico y desoxirribunucleico	20
Plantas terrestres superiores	Celulosa	30-50
	Lignina	15-25
	Proteínas menos del	10
	Carbohidratos	menor proporción
	Lípidos	

Fitoplancton.- Es el principal productor de materia orgánica en el medio acuático· las condiciones ambientales tales como temperatura, nutrientes, etc. influyen muchísimo más que las diferencias de clases o especies en la composición química de los organismos.

Analizando por ejemplo el caso de las algas, vemos que se encuentran constituidas por ácidos grasos, hidrocarburos y esteroides principalmente; un detalle importante, es que las algas marinas llegan a sintetizar alcanos normales entre C_{14} y C_{32}, con una relación impar-par próxima a 1, la cual es típica de los petróleos y de los extractos maduros. Entre los hidrocarburos más abundantes están el C_{15} y el C_{17}, predominando preferentemente este último (Gelpi). En las algas del género Botryococcus se

observa una distribución de C_{17} a C_{33} . Esto es importante porque se ha llegado a considerar a estas algas como la principal fuente de materia orgánica para la generación de los hidrocarburos. Otro detalle importante de las algas, es la gran proporción de ácidos grasos no combinados, los cuales al momento de descarboxilarse producen parafinas normales.

Zooplancton.- La contribución principal de materia orgánica se debe a los foraminíferos y copépodos. De ellos, estos últimos constituyen los organismos simples más abundantes en el zooplancton marino. Se encuentran formados por una proporción muy alta de proteínas, arriba del 70%. Otro detalle importante de estos copépodos se refiere a que el principal componente de la grasa de su cuerpo es el pristano (isoprenoide en correlación para el estudio de ambientes de tipo oxidante o reductor).

Plantas superiores.- Aunque los principales componentes de los árboles son la celulosa y la lignina, podemos encontrar cantidades importantes de lípidos en las semillas, frutas, esporas y polen. Los lípidos de plantas superiores contienen compuestos entre 10 y 40 átomos de carbono, con un marcado predominio impar, manifestándose sobre todo en el intervalo de C_{27} a C_{31} . El alcano menor que se presenta es el C_7 y el mayor el C_{62} .

Este predominio impar ha sido utilizado en estudios geoquímicos para determinar si la materia orgánica obtenida por extracción es de origen continental o marino. Las plantas terrestres están formadas por ácidos pares que al descarboxilarse generarán hidrocarburos impares.

Aparte de emplear la relación de imparidad-paridad para determinar el origen del petróleo o del extracto, se emplean otros estudios los cuales serán tratados en detalle al hablar de los métodos de análisis y correlación. Como introducción, un estudio importante es el de la relación H/C, la cual va de 1.3 a 1.5 en medios terrígenos (la materia orgánica es más aromática y oxigenada) y de 1.7 a 1.9 en medios acuáticos (predominio de material alifático).

Conservación de la materia orgánica

La preservación de la materia orgánica se realiza preferentemente en los sedimentos de medios acuáticos; dependiendo de cómo y dónde fueron formados, contienen proporciones y variables de materiales provenientes de rocas (principalmente detritos arrastrados o formados "in situ"); asimismo, la materia orgánica contenida en el sedimento puede ser alóctona o autóctona (transportada o formada "in situ").

Los diferentes tipos de ambientes de depósito están representados por diferentes tipos de materia orgánica alóctona o autóctona, con una contribución biológica específica.

Lo anteriormente señalado se refleja, por ejemplo, en la composición de las rocas sedimentarias. Las rocas formadas por precipitación, como las evaporitas y algunos carbonatos, presentan escasa proporción de material alóctono, comparadas con las calizas y lutitas, rocas formadas por material detrítico.

El modelo de depositación de los sedimentos estará en función directa con la distribución geométrica de la materia orgánica en la roca.

La preservación de la materia orgánica estará definida por una serie de factores tales como el clina y el tectonismo. Una vez que el sedimento se ha formado, comienza a ser sometido a un proceso diagenético el cual afectará la materia orgánica del sedimento. Esta materia orgánica se verá sometida a una serie de procesos tales como el metabolismo microbiano, los cambios de pH y los fenómenos de óxido-reducción entre otros; factores de tipo físico y mecánico, tales como la capacidad de retención de agua en el sedimento, la porosidad y la compresibilidad del mismo vienen a determinar la cantidad de materia orgánica en el sedimento (Welte).

Otro factor que debe de ser tomado en consideración, es que la materia orgánica varía local y regionalmente dentro de una unidad estratigráfica.

Para continuar con el estudio inicial de la formación y conservación de la materia orgánica, se presenta un cuadro en el cual se pueden ver los contenidos de ésta en una serie de rocas.

Rocas	% de Materia orgánica
Arenas	0.04
Lutitas rojas	0.05
Lutitas verdes	0.13
Dolomías	0.25
Calizas	0.56
Lutitas del Precámbrico	0.95
Lutitas grises	1.5
Lutitas negras	5.4
Lutitas calcáreas	7.9

Materia orgánica actual

El término actual no es sinónimo de reciente, al mencionarlo nos estamos refiriendo a las formas principales en las cuales podemos encontrar la materia orgánica y ésta es, a saber:

1) Fracción hidrolizable
2) Fracción húmica (formada principalmente por ácidos húmicos y fúlvicos)
3) Fracción bituminosa (soluble en disolventes orgánicos)
4) Fracción residual (kerógenos, insoluble en disolventes orgánicos)

El siguiente paso para finalizar con el estudio de la materia orgánica, es el del estudio de la transformación de la misma, el cual puede resumirse mediante el análisis de la diagénesis, catagénesis y metagénesis de la citada materia orgánica.

Diagénesis, catagénesis y metagénesis de la materia orgánica

Los términos de diagénesis, catagénesis y metagénesis, no son otra cosa sino la serie de pasos sucesivos a los cuales es sometida la materia orgánica, desde su depositación en el sedimento hasta su transformación en kerógeno, petróleo o carbón.

Diagénesis

Es el proceso mediante el cual los biopolímeros (compuestos orgánicos constituyentes de los seres vivos tales como carbohidratos, proteínas, etc.) son sometidos a un ataque básicamente de tipo microbiano, el cual se realiza a poca profundidad y bajas temperaturas (generalmente menos de 50°C). Este ataque trae como consecuencias la degradación de los biopolímeros a compuestos más sencillos denominados bionómeros (ácidos grasos, aminoácidos, etc.); estos bionómeros, al ser sometidos a procesos de condensación y polimerización, se convierten en una serie de compuestos estructurados que reciben el nombre de geopolímeros, entre los cuales se encuentran los materiales de tipo húmico (ácidos húmicos y fúlvicos principalmente), los cuales han sido considerados como los precursores del kerógeno. El principal hidrocarburo generado durante esta etapa es el metano, se produce asimismo una serie de gases como el CO_2, H_2O y NH_3 principalmente y algunos compuestos heteroatómicos. El metano generado durante esta etapa, recibe el nombre de biogénico o biológico y es básicamente producido por el proceso de descomposición de la materia orgánica, también es llamado gas seco. En esta etapa se presenta generalmente la consolidación del sedimento.

Catagénesis

Una vez que se tienen los sedimentos consolidados, se entierran profundamente (profundidades mayores de 2,000 m normalmente) debido al depósito de nuevos sedimentos. En estas condiciones aumenta la temperatura y la presión lo que genera nuevos cambios en la materia orgánica (kerógeno). El kerógeno sufre una transformación y genera el petróleo (geomonómero), gas húmedo y condensado.

Posteriormente, y debido a condiciones más drásticas de temperatura y profundidad, se produce la generación de gas seco (metano catagénico).

Las temperaturas que se alcanzan en esta etapa son del orden de 50° hasta 180°C aproximadamente.

Metagénesis y metamorfismo

La tercera etapa dentro del proceso corresponde a la metagénesis, que se realiza generalmente a grandes profundidades y temperaturas elevadas. En esta etapa la materia orgánica se transforma en metano y carbón (antracita).

La metagénesis está considerada también como el inicio del metamorfismo. La metagénesis se desarrolla a temperaturas mayores de los 180°C y es la última etapa dentro de la transformación de la materia orgánica, considerada importante para la generación de gas.

Finalmente, durante el proceso fuerte del metamorfismo, tenemos la transformación del carbón en metaantracita y del kerógeno residual en grafito. En estas condiciones es imposible considerar la producción aun mínima de hidrocarburos gaseosos.

Formación y tipos de kerógeno

Como ya mencionamos, el punto final en la etapa diagenética es la formación del kerógeno, considerado como la principal fuente generadora de petróleo y carbón, dependiendo del tipo de materia orgánica a partir de la cual se originó dicho kerógeno y del grado de alteración térmica.

Como ya se analizó, durante la etapa diagenética, debido a procesos de degradación bacteriana, policondensaciones sucesivas y procesos de insolubilización, es posible transformar la materia orgánica en kerógeno.

Este fenómeno no se realiza de manera aislada, sino a través de procesos activos que se desarrollan conjuntamente sobre todo en lo referente a la degradación y la polimerización.

Por su parte, el proceso de insolubilización se presenta durante la etapa diagenética, a una profundidad mayor que en las etapas anteriores (generalmente se realiza a varios cientos de metros). Después de períodos de tiempo bastante grandes, que abarcan desde uno hasta varios millones de años, con el aumento de la condensación y la eliminación de los grupos oxhidrílicos, se genera la insolubilización.

El proceso diagenético en esta última etapa trae como resultado la formación de un compuesto bastante complejo, que recibe el nombre de humina que presenta una estructura muy similar al kerógeno. Cabe anotar que la fracción soluble en los kerógenos antiguos es prácticamente despreciable, de lo cual puede inferirse que con la profundidad se generan estructuras o compuestos más estables, esto es claro hasta ciertas profundidades y solamente durante la etapa diagenética.

Una vez analizado el proceso de formación de los kerógenos, será conveniente hablar acerca de la clasificación general de los mismos.

Tipos de kerógenos

La clasificación de los kerógenos puede realizarse basándose en diferentes tipos de estudios: palinológicos, petrográficos o bien geoquímicos. Los términos para clasificar los carbones (sapropélico y húmico) pueden ser empleados también en los kerógenos.

El término sapropélico se refiere al producto obtenido de la descomposición y polimerización del material algáceo y herbáceo principalmente, depositado en condiciones acuáticas, con bajo contenido de oxígeno atmosférico.

Por su parte, la palabra húmico se aplicará al producto obtenido de la descomposición de plantas terrestres superiores, depositadas en medios terrígenos con abundante oxígeno atmosférico.

Considerando además los estudios de la composición elemental de los kerógenos, empleando las relaciones de H/C y O/C, así como también considerando el origen del kerógeno y el producto final del proceso de transformación de los kerógenos, obtenemos, la siguiente clasificación.

Tipo de kerógeno	Tipo de materia orgánica	Clase de kerógeno	Relación H/C	Relación O/C	Origen	Producto final
I	Sapropélica	Algáceo	1.7-0.03	0.1-0.02	Marino o lacustre	Principalmente aceite. Además lutitas oleosas y carbones bog head y cannel
II	Sapropélica	Algáceo-Amorfo o Amorfo (Fluorescente)	1.7-0.3	0.1-0.02	Marino o lacustre (Continental)	Igual al tipo I
II	Sapropélica	Herbáceo	1.4-0.3	0.2-0.02	Terrestre (Marino)	Aceite y gas
III	Húmica	Maderáceo	1.0-0.3	0.4-0.02	Terrestre y reciclado	Principalmente gas. Además carbones húmicos
III	Húmica	Carbonoso (Inertinítico)	0.45-0.3	0.3-0.02	Terrestre y reciclado	Trazas de gas

Fósiles geoquímicos

Paralelamente, con el proceso de transformación de la mayor parte de la materia orgánica hasta el kerógeno, tenemos una fracción menos importante en cantidad, la cual representa la primera fuente de hidrocarburos en el subsuelo. Este grupo de sustancias recibe el nombre de fósiles geoquímicos y se caracterizan por no haber sufrido cambios, o éstos han sido mínimos en comparación con la materia orgánica original.

Por su parte, los hidrocarburos originados a partir de los kerógenos, aunque similares a los presentes en la materia orgánica original, se caracterizan en términos generales por tener estructuras más simples, constituyendo una segunda fuente de hidrocarburos en el subsuelo.

Considerando las dos fuentes de hidrocarburos antes citadas se presentan dos teorías acerca de la generación del petróleo. La primera considera que se forma a poca profundidad (etapa diagenética), la segunda a profundidades relativamente grandes (etapa catagenética).

Analizando los pros y los contras de cada teoría, se ha llegado a la conclusión de que aunque es importante la contribución de hidrocarburos derivados directamente de la materia orgánica (del 10 al 15%) éstos no representan sino una parte mínima, si la comparamos con los hidrocarburos derivados del kerógeno (del 85 al 90%). Como el kerógeno durante la catagénesis, se transforma en petróleo, se ha llegado a la conclusión de que el origen es principalmente catagenético.

A pesar de que los fósiles geoquímicos no representan sino una fracción menor en la composición de los aceites, como se indicó anteriormente, constituyen el puente de unión para el estudio del origen del petróleo.

Entre los principales grupos constituyentes de los fósiles geoquímicos tenemos a las porfirinas, los esteroides, terpenos, alcanos y ácidos grasos.

El estudio de estos fósiles geoquímicos, llamados también marcadores biológicos, es bastante antiguo, abarca estudios en sedimentos recientes, sedimentos antiguos y petróleos principalmente.

En el libro de Tissot se mencionan algunos de estos estudios. Así por ejemplo, Treibs (1934) identifica porfirinas en crudos, relacionando su origen con la clorofila de las plantas. Smith (1952, 1954 y 1956) demostró que en sedimentos recientes del Golfo de México se encuentran presentes una serie de hidrocarburos. Erdman (1958 y 1965) realiza estudios en el delta del Mississippi y en sedimentos provenientes de pantanos y de la costa de California encontrando lípidos, carotenoides y esteroles. Kidwell y Hunt (1968) identifican hidrocarburos aromáticos y saturados en sedimentos del delta del Orinoco. Meinschein (1959 y 1961) identifica hidrocarburos saturados, poliaromáticos, esteranos y triterpenos en sedimentos del Golfo de México. Emery (1960) estudia sedimentos del sur de California y encuentra hidrocarburos líquidos y gaseosos. Blumer y colaboradores (1963 y 1964) aíslan el pristano de sedimentos marinos recientes, siguiendo su huella hasta el fitol (proveniente de la clorofila).

A partir de estos trabajos se ha logrado un gran auge en este tipo de estudios, que comprueban el origen orgánico del petróleo.

La presencia de los marcadores biológicos en sedimentos y crudos, así como el estudio comparativo con las moléculas sintetizadas ha sido ampliamente estudiado por autores tales como Eglinton y Calvin (1967), Macwell et al (1971), Blumer (1973), Whitehead (1973) y más recientemente Albaigés (1977), Schaffner et al (1979), Volkman et al (1979), Gilbert et al (1981) Eglinton et al (1981), Gilbert (1982), Eglinton (1982) y Kaplan et al (1983) entre otros.

Haciendo un resumen de algunos de estos trabajos, vemos que Albaigés (1977) estudia la presencia de isoprenoides acíclicos con hasta 45 átomos de carbono en aceites crudos. Schaffner (1979) realiza la determinación cualitativa y cuantitativa de hidrocarburos alifáticos y olefínicos en sedimentos recientes en Greifensee, Suiza. Volkman et al (1979) estudian los ácidos grasos de origen bacteriano en sedimentos marinos recientes en Australia. Gilbert et al (1981) hacen estudios de sesquiterpenos bicíclicos en crudos de la cuenca de Gippsland en Australia. Eglinton et al (1981) estudian la distribución de alcanos y esteroides aromáticos en los campos productores de aceite en Sengli, China. Gilbert (1982) realiza estudios acerca de la presencia de triterpenos del tipo del hopano en rocas generadoras de aceite en la cuenca de Gipaland en Austria y finalmente Kaplan et al (1983) realizan estudios acerca del contenido de hidrocarburos con más de 15 átomos de carbono en Alaska.

Aunque en términos generales la mayoría de los fósiles geoquímicos se han encontrado en sedimentos recientes y antiguos y en petróleos, existe la evidencia que al realizarse el fenómeno catagenético en el kerógeno, se producen estos marcadores biológicos. Se considera que estos compuestos se encuentran unidos con la matriz del kerógeno, produciéndose debido al efecto de la profundidad y la temperatura la ruptura de estos enlaces, básicamente de tipo oxigenado.

El siguiente paso en el estudio de la prospección geoquímica es el relativo a la relación que existe entre el petróleo y gas con el carbón.

El carbón y su relación con el petróleo y gas

Cuando se estudia el fenómeno de la formación y localización del petróleo, es necesario realizar paralelamente el estudio de la formación del carbón. Tanto el petróleo como el carbón son, en esencia, el producto de la transformación de la materia orgánica de tipo vegetal primordialmente. Ambos productos son el resultado de una serie de procesos geológicos que se encuentran resumidos en los procesos diagenéticos y catagénicos. Otra diferencia notable es la relativa al medio de formación marino o lacustre, principalmente en los aceites y terrígenos, sobre todo en los carbones.

Origen del carbón

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el carbón se forma principalmente en medios marginales y en deltas y es el producto de la transformación que experimenta la materia orgánica proveniente de los restos de plantas superiores ricas en lignina y celulosa, debido a los procesos arriba mencionados.

El primer paso en la formación de los carbones es el de la transformación de la materia orgánica en turba.

Formación de la turba

La acumulación, transformación y posterior conservación de un volumen grande de restos de plantas trae como consecuencia la formación de la turba. Se trata de un material orgánico blando, con alto contenido de agua, su composición en base seca nos presenta las siguientes proporciones de sustancias: material soluble 5%, ácidos húmicos 41.4%, celulosa 5.6%, hemicelulosa 22.5, lignina 10.5%, bituminosos 12.9% y otras sustancias para tener el 100%.

El proceso de la turbidificación abarca dos etapas. La primera en un ambiente oxidante y con un fuerte ataque de tipo microbiano se desarrolla a poca profundidad, seguida del depósito de detritos que producen enterramiento del material orgánico, generando condiciones reductoras en donde el ataque químico comanda la transformación de la materia orgánica.

Para que se pueda formar la turba es necesario un volumen de materia orgánica vegetal. Esta acumulación está directamente relacionada con el fenómeno de la fotosíntesis a gran escala y la aparición durante el Devónico de las plantas superiores terrestres. La flora que produce la turba es de tipo costero.

En la formación de la turba intervienen principalmente factores de tipo climatológico y tectónico (Teichmuller 1962). Existe una relación directa entre el aumento de la temperatura y humedad y el desarrollo de la vegetación. Sin embargo, estas condiciones altas de humedad y temperatura favorecen la destrucción de la materia orgánica, observándose por tanto grandes depósitos de turba en países fríos como Canadá y Alaska (Hedberg 1977).

En cuanto a los aspectos tectónicos, la formación de depresiones y grabenes favorecen la formación de la turba.

El material inicial para la formación de la turba consiste principalmente de celulosa, lignina y tejidos vegetales, principales constituyentes de las plantas; en menor proporción intervienen las resinas, ceras y proteinas.

La degradación de la lignina se realiza principalmente en medios oxigenados, mientras que la celulosa es fácilmente hidrolizable, motivo por el cual se pierde rápidamente.

Las teorías originales suponían que la celulosa constituyente de la madera representaba la principal fuente en la formación de la turba y el carbón.

Otros autores como Fischer y Schrader (1922) indican que el papel de la celulosa es insignificante debido a que es rápidamente atacada por las bacterias. En estudios posteriores (Rakowski 1962), se indica que la celulosa no se encuentra directamente ligada con la formación de sustancias húmicas y que sirve solamente como un nutriente para los microorganismos. La formación de estos materiales húmicos es importante en la generación del carbón, así como también su relación con los grupos macerales, como la huminita (carbón café) y vitrinita (carbones bituminosos) y su presencia e integración en la formación de kerógenos en las rocas sedimentarias.

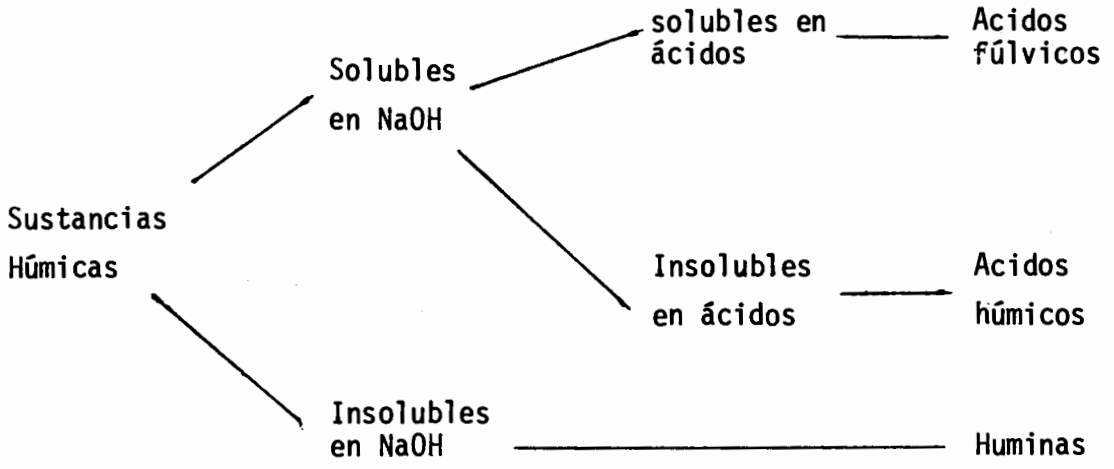
Ender (1943) indica que los azúcares, en presencia de aminoácidos, pueden ser transformados en sustancias de tipo húmico y que la lignina y la celulosa pueden participar en la formación de ácidos húmicos cuando las condiciones son desfavorables para el desarrollo de los microorganismos. Los hongos y la microfauna, junto con las bacterias, intervienen activamente en los procesos de humificación, que presenta una etapa inicial aeróbica durante la cual se produce la desaparición de las partes superficiales de las plantas, seguida de una fase anaeróbica en la cual la velocidad de descomposición es baja, apareciendo en este momento un proceso de mineralización.

La estructura del ácido húmico presenta características fenólicas, las cuales pueden ser fácilmente explicadas por la transformación de la lignina cuhas unidades estructurales son de naturaleza fenólica. Este proceso se observa en la reacción siguiente:

La reacción sintetizada de la transformación de la lignina en carbón es la siguiente:

Lignina	Estructuras primarias
Acidos húmicos	Acidos fúlvicos
Carbón	Metabolitos de microorganismos

Se considera este material húmico como una materia orgánica estable, clasificándose de acuerdo a su solubilidad en tres tipos básicos de sustancias: los ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas.



El problema difícil consiste en explicar la formación de ácidos húmicos a partir de la celulosa. Flaig y Schulze (1952) suponen que con la descomposición de la celulosa se generan ceto-ácidos, los cuales muestran tendencia a la aromatización.

Debido a que los lípidos (provenientes de las esporas, polen y frutos) son insolubles en agua, difícilmente son consumidos por los microorganismos, acumulándose con la lignina y los taninos, y son una fuente importante para la generación de hidrocarburos.

Se ha visto que las proteinas desaparecen rápidamente con la descomposición de las plantas (se hidrolizan). (Fuchs 1931) piensa que los aminoácidos identificados en las turbas son el producto de un metabolismo microbiano y no se derivan directamente de las plantas.

Algunas sustancias químicas estables, presentes en las plantas (tales como ceras, isoprenoides y resinas), resisten parcial o toalmente el ataque químico y microbiano y pueden por tanto ser hallados en la turba y los carbones "cafés", mientras que la celulosa, homicelulosa, lignina y aminoácidos decrecen durante la humificación, produciéndose contrariamente un fuerte incremento de los ácidos húmicos. Las sustancias estables arriba mencionadas se conservan, aunque algunas de ellas sufren cambios en cuanto a la proporción de carbono y oxígeno, aumentando el primero y disminuyendo ligeramente el segundo.

La acumulación anual de turba es de aproximadamente 1 mm por año (Teichmuller, 1962 y Dickinson et al, 1973). Se conocen depósitos de turba en Australia que alcanzan hasta 300 metros de espesor.

Un factor importante es que los depósitos de turba se encuentran asociados con una variedad de tipos sedimentarios. Así observamos secuencias litológicas repetidas, correspondientes a areniscas, lutitas y ciertas calizas, típicas de la mayor parte de los depósitos de carbón. Los eventos tectónicos y climatológicos, producen ascensos y descensos del nivel marino relativo, constituyendo un factor geológico importantísimo en la formación de carbón; en estos ciclos sedimentarios, se presentan depositaciones en condiciones subáreas, fluviales, de intramares y marino somero.

Debido a que el proceso de sedimentación es inestable, comúnmente el depósito es erosionado y redepositado, las corrientes pluviales, al transportarse lateralmente, erosionan los depósitos (no consolidados). El material así disgregado puede ser transportado a aguas más quietas, mezclarse con material algáceo autóctono, constituyendo el carbón sapropélico. Otra posibilidad, es que se deposite este material en sedimentos con contenidos altos de minerales, mezclándose y constituyendo parte de los kerógenos. Otro destino de este material puede ser la oxidación y destrucción del mismo.

El siguiente paso en nuestro estudio será la consideración del proceso de carbonización a partir de la turba, el cual se realiza en la forma que se describe a continuación.

Proceso de carbonización

El término carbonificación fue empleado en 1883 en el periódico Standard (Inglaterra) y fue reintroducido en 1955, por el Subcomité de Nomenclatura del Comité Internacional de Petrología para designar el proceso de transformación de la turba en carbón duro, incluyendo la antracita.

Efectuando una descripción de la carbonización o carbonificación, vemos que es el proceso por medio del cual los componentes vegetales de la turba se transforman, en ausencia parcial de aire y bajo la influencia de la temperatura, presión y profundidad, en lignito y carbones subsecuentes a través de un cierto tiempo geológico.

Como se ha mencionado con anterioridad, el proceso de carbonización presenta una etapa inicial (diagenética) en la cual influye principalmente un ataque de tipo bacteriano, realizado a temperaturas, presiones y profundidades relativamente bajas. El producto final en esta etapa es el lignito blando; posteriormente se presenta la llamada carbonización geoquímica o metamórfica, la que se lleva a efecto a presiones y temperaturas elevadas ligada generalmente con profundidades considerables.

Analizando ambas etapas, vemos que en la primera etapa (diagenética), el cambio no es muy brusco. Por el contrario, durante la etapa segunda (metamórfica), se presentan una serie de cambios drásticos; a saber:

1.- Se produce fuerte incremento en el contenido del carbono y una disminución del oxígeno e hidrógeno.

2.- Una disminuación considerable, en términos generales, del contenido de materia volátil.

3.- Aumenta el poder calorífico.

Como se mencionó, la influencia de la temperatura y la presión es determinante en el proceso, observándose que con el incremento de la temperatura, se modifica la composición química del carbón debido a una serie de reacciones que se presentan tales como las condensaciones, polimerizaciones, aromatización y pérdida de grupos funcionales. Por su parte, el incremento de la presión (controlado básicamente por el aumento de la profundidad y el tectonismo), afecta principalmente las propiedades físicas de los carbones, tales como la dureza, la porosidad, anisotropía óptica, aumento de la densidad, etc.

Los carbones son conocidos en rocas de prácticamente todas las edades, desde el Precámbrico hasta el Reciente, pero es sólo después del auge de las plantas terrestres, cuando se presenta la materia orgánica en cantidades tales que favorecen las grandes acumulaciones o depósitos, (hace 400 millones de años; final del Silúrico y principio del Devónico).

Desde entonces se han presentado dos grandes períodos de formación y acumulación de carbón (yacimientos enormes). El primero es el carbón del Paleozoico, en su etapa final, es decir, del Carbonífero al Pérmico, período que se alarga por 120 millones de años. El segundo se desarrolla principalmente en el Terciario. Durante el primero, se acumula aproximadamente 39% del carbón total formado y durante el segundo se calcula en 54% el total de carbón. Durante la era mesozoica se produce la formación de carbón, el cual, cuantitativamente, no tiene mayor significado. Es en el período Jurásico donde se forma aproximadamente el 4% de carbón; el Triásico y el Cretácico contribuyen conjuntamente con aproximadamente 1%.

Los principales tipos de carbones formados son el lignito y los carbones cafés durante el Terciario; mientras que durante el Paleozoico se forman los carbones bituminosos, semiantracitas y antracitas principalmente.

Medios de formación de los carbones

Muchos de los grandes campos de carbón son de tipo parálico, caracterizándose por la presencia de sedimentos marinos o relacionados dentro de la sucesión o proceso sedimentario. Con frecuencia se forman en las depresiones en franjas costeras; durante el Carbonífero, debido a una serie de movimientos tectónicos se afectan estas franjas, produciéndose una alternancia de períodos con baja subsidencia, con otros de rápido hundimiento. Las vetas de carbón en las cuencas parálicas son generalmente delgadas, con pocos metros de espesor total de yacimientos, cada veta o capa es característica de un ciclo sedimentario, repetido muchas veces, presentándose normalmente los sedimentos marinos arriba del carbón y los sedimentos fluviales (terrígenos) abajo de la capa carbonífera.

Los carbones lacustres o límnicos son aquellos que no tienen conexión con el mar abierto. Las cuencas con este tipo de material se pueden formar debido a una gran variedad de causas geológicas, tales como tectonismo, actividad glacial y solución en el subsuelo; generalmente se trata de cuencas limitadas, teniendo tendencia a mostrar una transición gradual hacia cuencas del tipo parálico. Muchas veces el proceso de carbonización se realiza a grandes alturas, así observamos que este proceso durante el Permo-Carbonífero se desarrolla en alturas próximas a los 2,000 m y a varios cientos de kilómetros del mar; por lo general el carbón más antiguo en el campo está intimamente ligado con una glaciación.

Análisis de los carbones

La categoría o clase de carbón puede determinarse mediante una serie de análisis generales, tales como la microscopía, la determinación del contenido de humedad, el porcentaje de materia volátil (carbón volátil), el contenido de materia residual (carbón fijo), la reflectancia (determinación especial microscópica), el contenido de carbono e hidrógeno, el poder calorífico, el análisis por medio de rayos X, el estudio por medio de espectroscopía de fluorescencia, el estudio por medio de resonancia magnética nuclear y otras.

Toda la gama de análisis arriba mencionados, nos va a servir no sólo para realizar una tabla de categorías de los carbones, sino también para conocer detalles estructurales, físicos y químicos muy importantes.

No existen sin embargo, parámetros únicos o generales para todas y cada una de las categorías de carbones. Así por ejemplo, observamos que la humedad y el poder calorífico o calórico se emplean ampliamente para los carbones cafés, en el caso de los carbones duros bituminosos se emplea la reflectancia y el contenido de material volátil, mientras que en el caso de los carbones bituminosos duros (de menor volatilidad) y las antracitas se emplean valores de contenido de carbono e hidrógeno.

La determinación del contenido de humedad se realiza fácilmente pesando una cantidad exacta del carbón (generalmente un gramo) y colocándolo en una estufa o mufla precalentada a 100-120°C. El material deberá permanecer alrededor de dos horas en estas condiciones; la diferencia entre el peso inicial y el peso del material deshidratado proporciona el valor o contenido de humedad; este valor se multiplica por 100 para obtener el porcentaje de humedad.

El contenido de carbono volátil (material volátil) se determina pesando 1 g de muestra en un crisol de platino, el cual se coloca en una mufla precalentada a 950°C durante 7 a 10 minutos. La diferencia de pesos, multiplicada por 100, es equivalente al porcentaje de material volátil.

La cuantificación del contenido de cenizas se realiza poniendo un gramo del carbón en un crisol de platino, se coloca en una mufla fría y aireada, aumentando gradualmente la temperatura hasta llegar a los 750°C, se mantiene la temperatura tanto tiempo como sea necesario hasta alcanzar el peso constante. El peso obtenido, multiplicado por 100, proporciona el % de cenizas. Algunos autores consideran que este valor de cenizas no es el adecuado y que es necesario efectuar una corrección al resultado (Ver: Report on Fixed Carbon and Ash Proceeding. Am. Soc. for Testing Mats. Vol. XIV, parte 1, p 426 (1914).

El porcentaje de carbono fijo puede determinarse de manera indirecta, restándole a 100 el valor constituido por la suma de la humedad, las cenizas y la materia volátil.

El método directo consiste en pesar un gramo del carbón en un crisol de platino, colocarlo en una mufla fría e ir incrementando la temperatura hasta aproximadamente 825°C (a 13.8°C/minuto). Una vez alcanzada la temperatura, mantenerla durante hora y media. El peso obtenido, multiplicado por 100, corresponde al porcentaje de material fijo.

La naturaleza molecular del carbón se ha determinado, aunque no totalmente, a través de análisis químicos (Cooper y Murchinson 1969) efectuando la identificación de diversos grupos funcionales y del esqueleto general del carbón, como una aportación para la determinación de la estructura general de los carbones.

La idea general fue la de establecer las estructuras en los carbones menos metamorfizados (desde el café duro hasta el bituminoso), observándose que los núcleos aromáticos se encuentran unidos a través de grupos metilenos (CH_2) e hidroaromáticos.

Asimismo, se ha podido determinar que conforme avanza el proceso metamórfico, aumenta el grado de aromaticidad (mayor proporción de ciclos aromáticos). Así, observamos que los carbones liptiníticos presentan los porcentajes menores de ciclos aromáticos (50%), mientras que en los carbones inertiníticos el porcentaje alcanza del 90 al 100%, en tanto que los carbones vitriníticos, presentan alrededor de 70% de ciclos aromáticos.

Otros tipos de análisis utilizados han sido el de rayos X, para determinaciones de tipo estructural; el estudio por medio de la espectroscopía de fluorescencia ha permitido identificar una serie de componentes del carbón, muy útil para determinar el grado de evolución térmica.

Otro análisis efectuado es el estudio de los carbones por medio de resonancia magnética nuclear que determina la relación de grupos alifáticos y aromáticos en los carbones.

Además de los métodos antes señalados (de tipo químico y fisícoquimíco principalmente), tenemos los métodos ópticos que emplean propiedades eminentemente físicas, tales como la reflexión.

La reflexión es la propiedad que presentan los carbones en superficie pulida de reflejar la luz. Para efectuar esta determinación se emplea un microscópico de tipo petrográfico.

El índice de reflexión de un carbón es la relación de la luz reflejada en función del 100% de la luz incidente.

La reflectancia es la cantidad de luz incidente reflejada. La determinación se realiza efectuando la comparación con un estándar con reflectancia conocida, la medición se lleva a cabo empleando una fuente luminosa con luz verde monocromática, con longitud de 546 nm.

Los análisis anteriores han servido para establecer unas clasificaciones diferentes a la petrografica, mencionada al hablar del carbón y los tipos del carbón al inicio del curso.

Entre otras clasificaciones tenemos las siguientes:

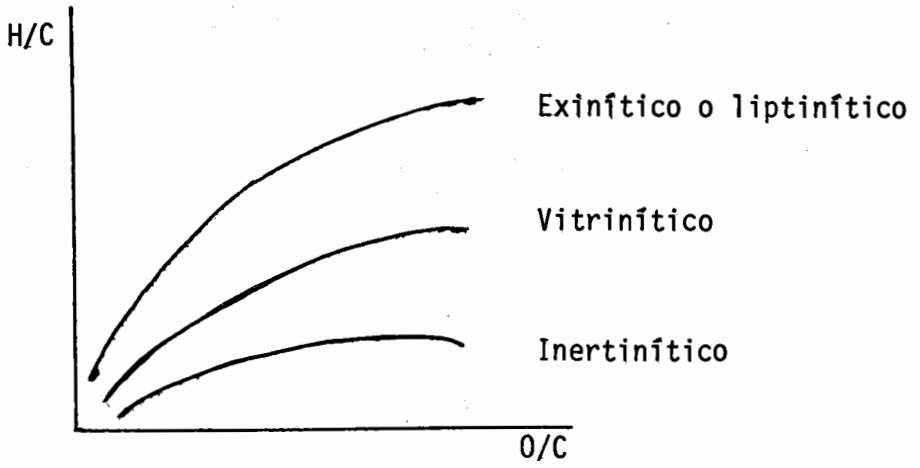
Clasificación por volatilidad

Tipo de carbón	Porcentaje de material volátil
Carbón de alta volatilidad	Menos del 35
Carbón bituminoso de volatilidad media	Menos del 22
antracita	Menos del 5

Clasificación de carbones en base a su reflectancia

Categoría o clase	Subcategoría o subclase	Reflectancia
Turba	———	———
Carbón café	Carbón café blando	0.3
	Carbón café mate (duro)	0.3-0.5
	Carbón café brillante (duro)	0.3-0.5
Carbón duro	Carbón duro bituminoso	0.5-2.2
	Antracita y grafito	2.2-11.0

Al realizar una comparación entre los cambios evolutivos que experimentan los carbones y los kerógenos, podemos observar que existen grandes similitudes. Así, de acuerdo con el diagrama de Van Krevelen, se puede inferir que los carbones húmicos y el kerógeno de tipo II (rico en material terrestre) son parecidos. Este diagrama de Van Krevelen emplea las relaciones atómicas de H/C y O/C para determinar los diferentes tipos de carbón.



Finalmente, para concluir con el estudio del proceso de la carbonización, diremos que el producto final es la meta antracita, la que presenta una estructura similar a la del grafito.

Al realizar los estudios de la reflectancia, se vio que podía emplearse para determinar el grado de maduración en los sedimentos y relacionar estos resultados con la posibilidad de generación de los hidrocarburos, motivo por lo cual se hará un breve análisis del método, enumerando las ventajas y desventajas del mismo.

La reflectancia y su relación con las rocas generadoras

Esta medición ha sido empleada para determinar si un sedimento se encuentra lo suficientemente maduro para generar aceite y gas (Vassoevich et al 1969, Teichmuller 1971 y Dow 1977 entre otros).

De los macerales empleados para la determinación de la reflectancia, el más utilizado es la vitrinita, material de tipo eminentemente terrígeno, el cual sufre su proceso de endurecimiento con la maduración; al aumentar ésta, se produce un aumento en la reflectancia.

La vitrinita reúne una serie de características que la hacen ideal para la medición de la reflectancia, a saber: 1) se halla en casi todos los tipos de rocas (terrígenas o mezcla de terrígenas y marinas), 2) por constituir un material compacto es fácil de pulir y 3) por ser gruesa, no se estudia por transmisión.

Considerando la información que de ella se puede obtener, vemos que es bastante amplia, empleándose entre otras cosas para determinar el grado de maduración de la materia orgánica constituyente de los sedimentos y ver si son capaces o no de generar aceites. Sirve para determinar la profundidad de perforación en la cuenca, en la cual los sedimentos se han

preservado, se puede estimar el grosor de la sección estratigráfica removida por erosión o falla, etc.

Para poder ser estudiada al microscopio, la muestra conteniendo la vitrinita deberá ser sometida a una serie de ataques con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico para eliminar la fracción mineral, analizando solamente la parte orgánica. Los puntos o granos de vitrinita se montan mezclándose con una resina acrílica plástica, la cual, una vez endurecida, es pulida.

La determinación se realiza en el microscopio, para localizar los puntos de vitrinita. Acoplado al microscopio tenemos un detector (fotomultiplicador) y un galvanómetro, mediante los cuales es posible medir la reflectancia; es necesario tomar varias lecturas elaborando un histograma con los resultados.

Para poder efectuar la medición es necesario emplear una muestra tipo o patrón, la cual puede ser un zafiro o un diamante. El valor de la reflectancia se representa como R%, la muestra se puede analizar normalmente, llamándosele $R_A\%$ o bien mediante una inversión en aceite, en este caso se designa como $R_o\%$. Se considera que una muestra deberá tener como mínimo 20 puntos para proporcionar resultados válidos; normalmente se emplean entre 50 y 100 puntos.

Como se ha mencionado con anterioridad, la medición de la reflectancia se ha empleado para determinar si la roca está lo suficientemente madura o no para generar hidrocarburos. A continuación se presenta una tabla, donde se pueden observar los valores de la reflectancia, su relación con el grado de maduración y el producto generado.

$R_o\%$	Grado de maduración	Producto principal
Menor de 0.6	Inmaduro	Gas biogénico
0.6-1.3	Maduro	Aceite y gas húmedo
1.3-2	Sobremaduro	Gas catagénico
Mayor de 2	Metamórfico	Gas seco, escaso o nada

Sin embargo, este método no se puede tomar como absoluto. A pesar de sus ventajas existe una serie de limitaciones o causas de error en la medición de la reflectancia, a saber:

1) Falta de vitrinita (calizas puras y rocas ricas en aceite)
2) Valores de reflectancia menores de 0.3
3) Se pueden tener fallas, e identificar como vitrinita un producto intermedio entre la vitrinita y la inertinita.
4) El material retrabajado afecta los porcientos de reflectancia

5) La litología influye en la reflectancia

6) La reflectancia se incrementa con el grosor del lecho del carbón.

El siguiente paso en el estudio geoquímico es el relativo al mecanismo y condiciones por medio de las cuales se originan los diferentes tipos de gases.

Mecanismos de formación, orígenes y principales tipos de gases

El origen de los componentes del gas natural es muy diverso; dependiendo principalmente del tipo de material generador y de una serie de factores como la profundidad, temperatura y tectonismo serán generados una gama diversa de productos.

El gas natural se encuentra constituido, en términos generales, por una serie de compuestos como el metano (el más abundante de los hidrocarburos gaseosos), etano, propano y butano (se encuentran en menor proporción), otros hidrocarburos líquidos como el pentano y el hexano en concentraciones bajísimas y una serie de gases diferentes a los hidrocarburos representados principalmente por el bióxido de carbono, el amoniaco, nitrógeno, helio e hidrógeno, en proporciones variables, y ácido sulfhídrico, (en la zona reductora).

El origen de los gases anteriormente mencionado es diverso, pudiendo proceder de las siguientes fuentes:

1) Degradación térmica de la materia orgánica contenida en los sedimentos (se generan metano, bióxido de carbono, nitrógeno, ácido sulfhídrico, helio e hidrógeno).

2) Degradación microbiana de la materia orgánica de los sedimentos (se generan principalmente metano y bióxido de carbono).

3) Maduración de yacimientos de carbón (se producen metano, bióxido de carbono y nitrógeno).

4) Alteración térmica de los depósitos de aceites y asfaltos (se generan metano y ácido sulfhídrico básicamente).

5) Productos de difusión de las rocas ígneas y metamórficas (nitrógeno y helio).

6) Disolución térmica de rocas carbonatadas (bióxido de carbono).

7) Aire atrapado (nitrógeno principalmente).

Los gases generados pueden ser agrupados en dos tipos principales, a saber: el gas biogénico y el gas de tipo catagenético o metagenético.

El gas biogénico es aquel que se obtiene a partir de la materia orgánica contenida en el sedimento original, debido a un ataque de tipo bacteriano; este gas se caracteriza porque el único hidrocarburo saturado presente es el metano (el etileno gas insaturado también se encuentra en ocasiones). Conforme aumentan las condiciones de profundidad y temperatura los microorganismos van desapareciendo y la influencia térmica se vuelve definitiva, ocasionando la formación de otro tipo de hidrocarburos como el etano, propano, butano, etc.

El gas natural constituye la fase gaseosa del petróleo y se clasifica en dos grandes grupos, a saber: "gas seco" constituido principalmente por metano con una proporción bajísima de etano hasta hexano y el "gas húmedo" el cual, por el contrario, contiene a los homólogos superiores del metano en proprciones altas, sin embargo el metano sigue siendo el gas predominante.

El porcentaje de humedad del gas se ha empleado como un parámetro geotérmico para determinar la ventana de generación de los hidrocarburos líquidos.

Las fórmulas para determinar el porciento de humedad de un gas son las siguientes:

$$\text{Humedad del gas} = \frac{(C_2+C_3+C_4+C_5+C_6+C_7 + \text{isómeros}) \times 100}{C_1+C_2+C_3+C_4+C_5+C_6+C_7+\text{isómeros}}$$

O bien de acuerdo con la siguiente relación

$$\text{Humedad del gas} = \frac{(C_2+C_3+iC_4+C_4 \times 100)}{C_1+C_2+C_3+iC_4+C_4}$$

En la etapa diagenética, el hidrocarburo que se forma principalmente es el metano, el cual procede del ataque microbiano al que es sometida la materia orgánica en el sedimento. Junto con el metano se producen otra serie de gases no hidrocarburos como el bióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco.

Los compuestos anteriormente señalados, se forman a partir de las reacciones siguientes:

ZONA AEROBICA

$$CH_2O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2S= + 2H_2O$$

ZONA ANAEROBICA

$$CH_2O + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$$

$$4H_2 + SO_4= \longrightarrow S= + 4H_2O$$

$$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

$$3H_2 + N_2 \longrightarrow 2NH_3$$

$$10H_2 + 4HNO_3 \longrightarrow 2N_2 + 12H_2O$$

En términos de profundidad, se considera que el gas de tipo biogénico se forma entre los 0 y los 1,000 m.

Entre los 1,000 y los 2,000 m tenemos la formación de gas húmedo e hidrocarburos líquidos en proporción menor. De los 2,000 a los 3,000 m tenemos la formación principal de hidrocarburos líquidos y arriba de los 3,000 m se presenta la formación de gas térmico o metagenético (principalmente metano).

Considerando el aspecto de la influencia de la temperatura, se ha establecido en términos generales la siguiente escala:

Temperaturas menores de 50°C, formación de gas biogénico o nada
Temperaturas entre 60 y 90°C, formación de gas húmedo
Temperaturas entre 90 y 130°C, formación principalmente de hidrocarburos líquidos
Temperaturas de 180-200°C, formación de gas seco (metagenético)
Temperaturas mayores de 200°C, nada.

Se considera que la mayor proporción de gas natural se forma durante la catagénesis y la metagénesis; la influencia de la temperatura regulada por la profundidad y los factores tectónicos alcanza su auge a través de cierto tiempo geológico; se producen una serie de cambios en la materia orgánica (kerógeno) en condiciones reductoras, eliminándose el hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en forma de una serie de compuestos como el amoníaco, dióxido de carbono, agua y ácido sulfhídrico.

La relación temperatura/profundidad se denomina gradiente geotérmico y se representa en °C/Km; a mayor gradiente geotérmicc se tendrá una mejor posibilidad de generación de hidrocarburos, claro está, hasta ciertos límites y contando desde luego con la materia orgánica apropiada. El promedio de estos gradientes geotérmicos se considera de 35°C/km, variando en términos generales desde 15°C/km hasta 100°C/km.

Formación de gases no hidrocarbonados

Como se indicó, junto con los hidrocarburos se generan otros gases como el amoníaco, el cual proviene principalmente de la descomposición de las proteínas; parte de este amoníaco es transformado a nitrógeno por efecto de la profundidad. A través del contacto con óxidos metálicos y aguas meteóricas, el nitrógeno formado puede migrar más lejos que el metano, debido a su menor tamaño molecular (Goetz, 1977).

Asimismo, parte del nitrógeno puede provenir de la descomposición de altas temperaturas de los compuestos orgánicos cíclicos nitrogenados durante el proceso de metamorfismo a que son sometidos algunas rocas sedimentarias.

Otra posible fuente de nitrógeno, es la desgasificación de rocas del basamento, lo cual ha sido determinado en el estudio de rocas ígneas ricas en nitrógeno (Beebe y Curtis, 1968).

Por lo que se refiere a la generación de bióxido de carbono, en la parte superficial proviene de la descomposición termoestalítica de la materia orgánica oxigenada; sin embargo, la mayor parte de este bióxido de carbono es consumido por los microorganismos. Existe además un origen catagenético del bióxido de carbono proveniente de la descomposición de los grupos carbonilo, metoxilo y fenólico presentes en la materia orgánica. Este CO_2 catagenético constituye la principal fuente del citado bióxido de carbono en los gases naturales. El material de tipo húmico es el principal productor.

Otra fuente de bióxido de carbono proviene de la descomposición térmica de las calizas con ciertas impurezas minerales (Germann y Ayres, 1942).

En cuanto al ácido sulfhídrico, el más mortal de los gases producidos en la naturaleza, es generado en grandes proporciones a partir de la reducción de los sulfatos en sedimentos someros. Sin embargo, este gas es tan reactivo que rápidamente se transforma en azufre, sulfuros metálicos y compuestos orgánicos azufrados, por lo tanto la cantidad de ácido sulfhídrico biogénico en el gas natural es prácticamente despreciable.

Se considera que las grandes acumulaciones de ácido sulfhídrico provienen de la alteración térmica de los compuestos orgánicos azufrados y de la reducción termocatalítica de los sulfatos contenidos en las aguas de formación al estar en contacto con los depósitos de hidrocarburos (Le Tran, 1972). Sin embargo, la formación masiva no es posible, sino hasta alcanzar temperaturas arriba de los 100°C (profundidades mayores de 2,000 m, en términos generales).

Las grandes acumulaciones de ácido sulfhídrico están ligadas con rocas de tipo carbonatado, debido principalmente a que existe menos fierro para formar sulfuro ferroso (pirita) que en el caso de las secuencias de arenas-lutitas y de que los minerales de las rocas carbonatadas, catalizan la reacción del azufre con los hidrocarburos, para formar el ácido sulfhídrico.

Existen además elementos huella como el helio, el cual es el producto de la desintegración de elementos reactivos. La proporción de helio en un depósito de hidrocarburos se encuentra relacionada con la distancia desde el basamento granítico.

El hidrógeno, por su parte, es un constituyente en aguas de subsuelo y pozos productores de gas; debido a su gran movilidad y reactividad, es difícil que sea retenido por mucho tiempo en las trampas geológicas.

Origen de los hidrocarburos gaseosos

Aproximadamente el 80% del metano y sus homólogos superiores se forman durante la catagénesis; el etano, propano y butano se forman entre 70 y 150°C. La cantidad de hidrocarburos gaseosos formados, dependerá principalmente del tipo de materia orgánica generadora. Así observamos que el material húmico (continental) produce principalmente metano y tazas de otros hidrocarburos; por su parte, el material sapropélico (marino) genera una mayor proporción de etano y sus homólogos superiores, aunque el producto principal sigue siendo el metano.

Se considera asimismo, que el mayor aporte de gas se debe al proceso de degradación del aceite ya formado por efecto de la temperatura y la profundidad.

Los hidrocarburos gaseosos pueden ser formados también a partir de ciertos carbones, los cuales al ser calentados, generan metano principalmente; sólo los carbones menos metamorfizados llegan a generar hidrocarburos más pesados (etano, propano, etc.) y aún destilados, pero en proporciones relativamente bajas.

Diferenciación entre el gas biogenético y el catagenético

Es importante realizar este estudio porque nos va a permitir conocer el grado de maduración de la materia orgánica, determinando si los sedimentos se encuentran lo suficientemente maduros para generar aceite o sí, por lo contrario, están inmaduros (gas biogénico) o sobremaduros (gas metagenético).

El problema del origen de los gases puede determinarse mediante el estudio de su composición química e isotópica, conjuntamente con el conocimiento de la Geología histórica del área.

Composición isotópica relación C^{13}/C^{12}

Un isótopo es aquel elemento químico que contiene la misma cantidad de protones pero diferente proporción de neutrones en el núcleo atómico, lo cual significa una menor masa en un elemento con relación a sus isótopos.

Los isótopos estables del carbono son dos, el C^{12} y el C^{13}, existe además, el C^{14} , el cual se transforma rápidamente en N^{14} ; el C^{14} se emplea para distinguir el metano de pantano del producido en yacimientos del petróleo, debido a que el C^{14} sólo se encuentra presente en sedimentos jóvenes.

La composición isotópica en el gas, está representada por la siguiente relación:

$$\delta\ C^{13}\ (0/00) = \left[\frac{C^{13}/C^{12}(gas) - C^{13}/C^{12}(estándar}{C^{13}/C^{12}(estándar)} \right] \times 1000$$

Equivalente a la relación

$$\delta\ C^{13}\ (0/00) = \left[\frac{C^{13}/C^{12}(gas)}{C^{13}/C^{12}(estándar)} - 1 \right] \times 1000$$

El estándar más empleado ha sido el PDB (Peedee Belemnite), el cual representa la composición de un carbonato marino, dándose un valor de $\delta C^{13}=0$.

La determinación isotópica se realiza mediante el uso de un espectrómetro de masas. La espectrometría de masas es una técnica que emplea una relación masa/voltaje para determinar estructuras moleculares; al aplicar un voltaje se produce la formación de iones los cuales son acelerados, orientados y seleccionados en función de su relación masa/carga; primero saldrán los iones más pesados y posteriormente los más ligeros; los valores obtenidos se reportan en unidades δ (delta).

Las variaciones naturales de los isótopos de carbono son ocasionados por un proceso cinético de fraccionamiento en diferentes ciclos del carbono (Hoefs, 1973).

Los isótopos de carbono proporcionan una valiosa arma en la determinación del origen, maduración y correlación genética de hidrocarburos y sus precursores, parámetros que pueden ser empleados en la exploración de aceite y gas.

Por una serie de estudios realizados en muestras de gas, empleando la relación isotópica C^{13}/C^{12} , se han podido distinguir los diferentes tipos de gas. Así vemos que el metano biogénico presenta valores de $\delta C^{13}(0/00)$ entre -90 y -55 mientras que el metano metagenético tiene $\delta C^{13}(0/00)$ entre -40 y -20.

En términos generales se observa que el gas proveniente del carbón es más pesado que el generado en el petróleo y éste a su vez más pesado que el biogénico. (Tissot et al, 1982).

Relación D^2/H^1

El estudio isotópico del hidrógeno (H^1 y D^2) nitrógeno (N^{14} y N^{15}), ha sido empleado por (Boigket et al, 1976) y (Schoel, 1980), obteniendo resultados correlacionables con los del carbono para la determinación del origen del gas. De los resultados logrados en el caso del δ^2 deuterio se pudo establecer la siguiente relación de δD^2: valores δD^2 menores de -180 caracterizan a gas eminentemente biogénico y de -150 a -130 se trata de metano metagenético.

Relación metano/Σ homólogos superiores

La relación obtenida, al dividir la cantidad de metano entre la suma de los hidrocarburos homólogos superiores (normalmente hasta el hexano), ha sido empleada para determinar el origen de los gases.

Los principales caracteres o tipos de hidrocarburos gaseosos han sido estudiados entre otros por (Stahl, 1975), Galimov, 1980), (Schoell, 1980) y (Claypool, 1981), por citar sólo algunos de los más recientes; con base en estos estudios, se ha podido determinar que en la etapa diagenética tenemos prácticamente sólo gas seco (metano biogénico), observándose una relación $C_1/\Sigma Cn$ mayor o igual a 0.97.

Durante la etapa catagenética se observa la producción de gas húmedo, obteniéndose una relación de $C_1/\Sigma Cn$ menor de 0.98.

Finalmente, por lo que respecta a la etapa final donde se generan gases, llamada metagenética, la relación $C_1/\Sigma Cn$ vuelve nuevamente a ser mayor o igual a 0.97.

Otros parámetros que pueden emplearse para la caracterización de los gases se basan en el estudio de los contenidos de bióxido de carbono, ácido sulfhídrico, nitrógeno y gases raros cuando se encuentran presentes.

Analizando los estudios anteriormente señalados, podemos deducir que mediante el empleo de los isótopos y de la relación obtenida del metano y sus homólogos, es posible efectuar una primera caracterización del tipo de gas y de las condiciones de formación del mismo.

A continuación, se anotan algunas relaciones, obtenidas a través de una serie de estudios realizados por varios investigadores, los cuales emplean resultados de prospección superficial para determinar el tipo de gas biogénico.

Autor y año	Relación	Tipo de gas
Davies (1954)	C_1/C_2 mayor de 500 p.p.b.	biogénico
Frank (1970)	C_1/C_2 mayor de 1,000 p.p.b.	biogénico
Bernard (1976)	C_1/C_2+C_3 mayor de 1,000 p.p.b.	biogénico
Sackett (1977)	C_1/C_2+C_3 mayor de 1,000 p.p.b.	biogénico
Reitsema (1978)	C_1/C_2 mayor de 500 p.p.b.	biogénico

Otros conceptos interesantes son los vertidos por Hunt (1980) el cual, de acuerdo con su experiencia y estudios de tipo bibliográfico, determina que:

1. En la superficie sólo se produce metano (99%) con un poco de etileno (menos del 1%).

2. La relación C_1/C_2 mayor de 500 p.p.b. delimita el gas biogénico del termocatalítico.

3. Proporciones mayores de 250 p.p.b. de etano, propano o butano en proporciones superficiales son interesantes para considerar que el gas proviene de un yacimiento petrolero.

4. No se puede usar prospección superficial para la exploración de yacimientos, sino solamente como un arma regional para determinar áreas favorables o desfavorables.

5. En términos generales, no hay proceso de ascenso vertical de los hidrocarburos, ya que existe el fenómeno de dispersión, la migración sólo se puede efectuar por canales permeables, los cuales no van verticalmente hacia la superficie.

Con lo anterior, se termina la parte correspondiente a la formación del gas y su origen, sin embargo posteriormente, durante el estudio de los métodos empleados en la prospección superficial y de subsuelo, se estudiarán algunas técnicas de análisis, así como la importancia de los gases como un parámetro empleado para la determinación de la madurez térmica y la prospección de yacimientos de hidrocarburos líquidos.

El siguiente paso será el de analizar los mecanismos y condiciones de formación del petróleo.

Mecanismo y condiciones de formación del petróleo

Origen inorgánico.- Dentro de las teorías inorgánicas, empleadas para tratar de determinar el origen del petróleo, tal vez las más conocidas son la cósmica, la volcánica y la de emanación.

En el primer caso, la teoría cósmica postula que debido a las radiaciones cósmicas (solares) el metano (hidrocarburo más simple en la naturaleza) se polimeriza hasta hidrocarburos más pesados (constituyentes del petróleo.

La teoría de la emanación, postulada por el Barón Von Humboldt, supone que el petróleo es el producto obtenido de la destilación a que son sometidos ciertos tipos de compuestos inorgánicos.

Finalmente, la teoría volcánica propuesta por Mendeleyeev, supone que a partir de las sustancias que emanan de las fumarolas se pueden obtener hidrocarburos.

En términos generales, todas estas teorías carecen de bases firmes, por lo cual se acepta casi unánimemente que el petróleo es de origen orgánico.

Origen orgánico.- Como se ha mencionado, se piensa que el petróleo se produce a partir de una mezcla de materia orgánica vegetal o bien una mezcla de materia vegetal y animal.

Anteriormente se ha hablado acerca de la composición química de los seres vivos, de cómo al morir crean la materia orgánica necesaria para la generación de petróleo, primero a través de un proceso de degradación microbiano en condiciones someras, a bajas temperaturas y presiones (diagénesis) y posteriormente, conforme se incrementa la profundidad y la temperatura, a través de un proceso eminentemente térmico (catagénesis), mediante el cual el kerógeno es transformado en petróleo.

El petróleo se origina debido a un proceso de transformación de la materia orgánica depositada en rocas sedimentarias, como se mencionó anteriormente. Parte de esta materia proviene de plantas y animales marinos principalmente y la otra parte procede de la materia orgánica transportada por las corrientes fluviales y el viento hacia las cuencas sedimentarias.

Como ya se vio el origen del petróleo es eminentemente orgánico. Incluso en el petróleo podemos encontrar una serie de sustancias que solamente pueden provenir de organismos vivos (fósiles químicos). El ejemplo clásico son las porfirinas, relacionadas directamente con la hemina (sangre) y la clorofila (savia).

Otro apoyo en la consideración del origen orgánico de los petróleos la encontramos en la presencia de las parafinas normales en los crudos, las cuales pueden presentar un predominio par o impar; las grandes ca-

denas de parafinas impares presentan un origen eminentemente biológico, observándose que el predominio de parafinas con átomos de carbono impares vienen a indicarnos un origen terrígeno, debido a que estos compuestos se derivan de las ceras contenidas en plantas terrestres, las cuales presentan compuestos con 25 a 35 átomos de carbono. Por el contrario, el predominio de parafinas con átomos de carbono par, determina un origen marino, en donde podemos observar parafinas con 15 a 25 átomos de carbono (derivadas principalmente de material algáceo). Por estudios realizados se ha visto que las parafinas con 17 y 29 átomos de carbono son, de manera dominante, marina y continental respectivamente.

La mayoría de los autores está de acuerdo en afirmar que el petróleo se origina principalmente debido a la materia orgánica depositada en sedimentos de grano fino o en lodos calcáreos, depositados en cuencuas sedimentarias bajo condiciones reductoras.

Anteriormente hemos anotado que la mayor parte de los hidrocarburos constituyentes del petróleo son el producto de la transformación experimentada por la materia orgánica, la cual no contenía hidrocarburos como tales. La contribución de los hidrocarburos formados por los seres vivos y preservados con solamente ligeros cambios químicos es definitivamente menor.

La calidad y cantidad de materia orgánica presente en un sedimento será lo que determine el tipo y cantidad de hidrocarburos generados. Como se indicó anteriormente, el kerógeno (Geopolímero) es la fuente principal generadora de los hidrocarburos del petróleo, por tanto, la cantidad y la calidad de los hidrocarburos generados dependerá de la composición inicial del kerógeno (Tissot).

Se considera que las principales cuencas generadoras de hidrocarburos se formaron durante el Cenozoico y Mesozoico (Triásico y Cretácico principalmente) y Paleozoico (hasta el Pérmico); sin embargo, la mayor parte de las cuencas paleozoicas fueron destruidas por los choques producidos al originarse los continentes.

Asimismo, podemos observar que el origen de las cuencas es diferente. Así vemos que las de América se forman por frotamiento, y las de Africa y Asia por colisión.

Analizando los diversos sistemas geológicos vemos que durante el Devónico (Paleozoico) existen tres grandes continentes: Gondwana, Norte América-Europa y Asia, observándose por ejemplo, petróleo Devónico en Canadá (el cual se encontraba en áreas intertropicales en ese tiempo).

Durante el Triásico (Mesozoico) se produce la destrucción y separación de la Pangea; tenemos formación de petróleo Triásico en zonas templadas y tórridas, en áreas donde las corrientes oceánicas generaban grandes acumulaciones de materia orgánica.

Durante el Jurásico (Mesozoico), se forman las montañas debidas al movimiento de placas, ocasionadas por la desintegración de la Pangea.

En el Jurásico Temprano las corrientes oceánicas presentan patrones diferentes al Triásico; en relación a Europa y América se produce un canal y se genera el petróleo en el Mar del Norte (se reúnen las corrientes del norte y del sur).

Finalmente, durante el Cretácico, los continentes son invadidos por el agua, se crean corrientes restringidas de mares poco profundos en el Golfo de México, Irán, Persia, Arabia Saudita, etc.

Rocas generadoras

Las áreas productoras se encuentran relacionadas generalmente con las partes donde se separaron los continentes, generándose las condiciones necesarias para producir el petróleo a través de la formación de las rocas generadoras; las condiciones óptimas para la producción de los constituyentes de las rocas madres son las siguientes:

1. Proximidad a la tierra
2. Circulación restringida de agua
3. Altas temperaturas
4. Aporte suficiente de materia orgánica
5. Aporte de nutrientes
6. Iluminación
7. Salinidad
8. Evolución orgánica

Una vez reunidas las condiciones arriba señaladas, se tendrá la materia orgánica en la proporción y condiciones adecuadas para que al momento de depositarse en los sedimentos de grano fino y ser sometida a la temperatura y profundidad, genere el petróleo. La formación del mismo estará determinada por los siguientes pasos o factores.

1. Materia orgánica con calidad y en cantidad suficiente

Cuando hablamos de la calidad de la materia orgánica nos estamos refiriendo a material marino o terrígeno, o bien a una mezcla de ambos. El material de excelente calidad estará representado por material eminentemente algáceo (marino). La generalidad de los petróleos se origina normalmente de material de tipo marino de regular calidad o bien de una mezcla de material marino y terrígeno.

En cuanto a la cantidad de materia orgánica, es necesario tener la suficiente debido a que bajo condiciones favorables, sólo un 10% de la materia orgánica en el sedimento es convertida a su forma soluble (hidrocarburos del tipo del petróleo) y no más de un 25% de este material formado migra (2.5% de la materia orgánica total).

En estudios realizados por Gehman (1962) se determinan los valores mínimos de contenidos de carbono orgánico para determinar las características de una roca generadora, siendo 0.5% en las lutitas y de 0.25% en las calizas; sin embargo, se ha visto que la mayoría de las rocas generadoras contienen valores mucho más altos que este mismo.

Recientemente el Instituto Francés del petróleo (1980), estableció una escala para evaluar el contenido de carbono orgánico, encaminada a determinar las rocas generadoras, con base en diversos estudios realizados en varias cuencas. Los valores son los siguientes:

Porcentaje	Potencial de roca
0.01-0.2	Muy pobre
0.21-0.5	Pobre
0.5 -1.0	Medio
1.01-3.0	Rico
Mayor de 3.0	Muy rico

2. Depositación de la materia orgánica en sedimentos de grano fino

Los sedimentos de grano grueso tales como arenas, arrecifes y oolitas no son generalmente rocas generadoras de petróleo en virtud de que se depositan en aguas donde la circulación no es restringida, lo cual, aunado al alto contenido de oxígeno, tiende a destruir los hidrocarburos; en los sedimentos de grano fino es al contrario, presenta las condiciones adecuadas para formar y conservar los hidrocarburos.

3. Preservación mediante el depósito de nuevos sedimentos en ambientes de tipo reductor

Se considera que aproximadamente del 80 al 90% de los petróleos formados son de origen marino o lacustre, mientras que los petróleos de origen terrígeno son raros. Esto se debe a una serie de causas, entre las cuales tenemos el alto contenido de oxígeno en el continente (alrededor del 21%), la circulación en el agua es más lenta que en el aire, el medio continental es mucho más erosivo que el marino y, finalmente, en los océanos las temperaturas son más altas y se conservan más fácilmente.

4. Transformación en hidrocarburos

Se deben a la influencia de la temperatura, la profundidad y los eventos tectónicos principalmente.

Cuando mencionamos el término roca generadora, estamos hablando de un tipo de roca con buena calidad y cantidad de materia orgánica, así como con el grado de madurez suficiente para generar petróleo. Al hablar de una roca generadora nos estamos refiriendo a rocas sedimentarias de gra

no fino depositadas en ambientes reductores; entre los principales tipos de rocas generadoras tenemos las calizas arcillosas, las lutitas calcáreas, las lutitas con excepción de las lutitas verdes y las rojas y las calizas (no puras).

La exploración geoquímica nos va a permitir localizar las áreas de una cuenca, donde se presenten rocas con características generadoras. Lo anterior tiene gran importancia en la exploración petrolera, debido a que se considera que menos del 1% del total de una cuenca representa el potencial petrolero de la misma.

Una vez que los hidrocarburos han sido generados, interviene de manera determinante la presión. En efecto, este parámetro juega un papel importantísimo en la expulsión (migración primaria) y migración de los hidrocarburos hacia la roca receptora o almacenadora (formación del yacimiento). Esta expulsión se logra cuando la presión en la roca generadora es mayor que la presión externa.

Si la presión interna es menor que la externa, entonces los hidrocarburos permanecen en la roca generadora, constituyendo los depósitos de esquistos y lutitas bituminosas.

Una vez fuera del fluido de la roca generadora, se produce la circulación del petróleo por un medio poroso (migración secundaria), llegando un momento en el cual se presenta un material permeable y poroso que entrampa a los hidrocarburos (formación del yacimiento y fin de la migración secundaria); sin embargo, para que se tenga un yacimiento estable será necesario un sello que evite la pérdida del petróleo, el cual se acumula en los poros de la roca y no forma, como erróneamente se creía, estanques o grandes depósitos de hidrocarburos.

El siguiente paso en nuestro estudio será el de establecer el proceso y los factores que influyen en la migración y el entrampamiento de los petróleos.

Migración y acumulación del petróleo

En el año de 1909, Munn da a conocer el principio llamado "Teoría hidráulica de la migración y acumulación de los aceites", que postula que el aceite originado en rocas sedimentarias de grano fino (arcillas), se mueve fuera de los poros de la roca generadora debido a la compactación.

A partir de este momento, numerosos investigadores han propuesto una serie de mecanismos encaminados a determinar el proceso por el cual el aceite migra fuera de la roca y se acumula.

Así por ejemplo vemos, que en el año de 1933, V.C. Illing define los conceptos de migración primaria y secundaria de la siguiente manera: la migración primaria, es el fenómeno por medio del cual, el gas, aceite y agua son expulsados de la roca generadora, y la migración secundaria

es el movimiento de los fluidos dentro de unos conductos permeables hasta el momento en el cual el aceite encuentra una barrera impermeable depositándose en la roca almacenadora.

Se considera que el proceso de migración es muy complejo y que envuelve una serie de mecanismos combinados, en los cuales está involucrado el tipo de sedimento donde se ha formado el petróleo. Por medio de estos mecanismos se tratará de explicar el proceso de migración y acumulación de los hidrocarburos.

Migración primaria. factores que intervienen en la misma

Antes de entrar de lleno en los mecanismos y los factores que generan la migración de los aceites, se considera necesario mencionar brevemente dos conceptos relacionados con la migración y la acumulación, como son los términos porosidad y permeabilidad.

La porosidad es, por definición, la relación del volumen del espacio abierto con respecto al volumen total de la roca, expresada en porcentaje Se pueden distinguir dos tipos de porosidad, a saber: 1) porosidad "efectiva" en la cual los poros están interconectados, permitiendo el paso de los fluidos a través de la roca y 2) la porosidad "total" que incluye tanto los poros abiertos como los poros sellados por material cementante.

Las rocas con baja porosidad presentan un porcentaje bajo de poros; por el contrario, las rocas con alta porosidad presentan gran cantidad de poros.

En cuanto al término permeabilidad, se refiere al número total de canales o aberturas presentes en la roca, los cuales deberán de ser lo suficientemente grandes como para permitir el paso de los fluidos. Es decir, que para que una roca sea permeable, deberá presentar cierta cantidad de poros interconectados (presentar cierta proporción de porosidad "efectiva").

Al tomar en cuenta que el agua es un vehículo catalogado como indispensable en el proceso de la migración del aceite y si en una roca sedimentaria la mayor parte de los poros se encuentra ocupada por agua llamada de "formación", se considera conveniente hacer algunas consideraciones con respecto a los tipos de aguas y su concentración salina, así como también al diverso grado de salinidad que se presenta en los sedimentos.

1) Se ha considerado que la mayor parte de los poros de una roca sedimentaria de yacimiento son ocupados por el agua de formación. El agua contenida en los poros se llama intersticial y su concentración salina varía con el origen.

2) Las aguas de formación presentan una alta concentración salina, según nos indica Hunt en su libro. Existen aproximadamente 260 campos gigantes de petróleo, de ellos aproximadamente la mitad contiene sali-

nidades menores de 40,000 ppm, 1/4 parte presentan salinidades mayores de 150,000 ppm y el resto son intermedias.

3) La principal salinidad, en depósitos de areniscas, es del orden de 27,000 ppm, mientras que en las calizas es de alrededor de 90,000 ppm. Esto se debe, tal vez, a la mayor permeabilidad en las arenas.

4) La salinidad en los sedimentos paleozoicos es del orden de cuatro veces mayor que en los Cenozoicos; esto podría explicarse debido a un proceso de filtración iónica.

5) La salinidad aumenta con la profundidad. Se han llegado a presentar salinidades hasta 10 veces mayores en aguas de formación que en aguas de mar.

6) Considerando que las aguas hayan tenido o no contacto con la superficie, se les clasifica en meteóricas y congénitas y sus diferencias son básicamente las siguientes:

   a) Aguas meteóricas.- Contienen alrededor de 10,000 ppm de sólidos totales, son ricas en sodio, bicarbonatos, sulfatos; la relación Mg/Ca es del orden de 3 a 1; esta agua contiene microorganismos y oxígeno en solución debido a que se trata de aguas superficiales. Es posible que penetre por afloramientos superficiales permeables hacia el subsuelo. Esta agua, al llegar a un yacimiento de petróleo, puede ocasionar la degradación del mismo.

   b) Aguas congénitas.- Son aquellas que no han tenido contacto con la superficie, presentan una gran proporción de cloruros, no presentan bicarbonatos, ni sulfatos (en la mayoría de los casos); la relación de Ca/Mg alcanza proporciones hasta de 10/1. Su contenido salino es alto (mayor de 15,000 ppm).

7) Agua estructurada es aquella que se localiza cerca de las superficies minerales. Recibe varios nombres, a saber: anómala, adsorbida, fija, etc. Este tipo de agua está formada por estructuras tetrahedrales, las cuales constituyen un polímero. El tiempo de vida de esta agua es muy corto (del orden de 10^{-10} segundos) pero así como se van destruyendo las estructuras, se van formando otras; presenta una serie de propiedades tales como volumen específico, coeficiente de expansión térmica y viscosidad completamente diferente a la mayoría de las aguas (por ejemplo su viscosidad es mayor). Se considera que el aceite puede migrar entre las diversas masas de esta agua estructurada, al romperse las estructuras.

Mecanismos en la migración primaria

Se considera que la primera causa que origina el movimiento de los fluidos de la roca generado hacia el exterior, es el fenómeno de la compactación. Por estudios realizados por varios autores se ha podido observar que las rocas almacenadoras presentan un menor grado de compactación, en comparación con las rocas generadoras. A esto se debe que puedan retener los hidrocarburos.

El fenómeno de la compactación está ligado directamente con la presión y la deshidratación, siendo esta última de gran importancia sobre todo en las arcillas debido a que se genera una gran cantidad de poros, los cuales son empleados por los fluidos para salir de la roca. Esta deshidratación se produce, en términos generales, a temperaturas comprendidas entre los 80 y los 120°C y se encuentra controlada por la química del sistema, produciéndose un intercambio de tipo catiónico, en el cual el sodio y el silicio son reemplazados por el potasio y el aluminio.

La migración y la acumulación parece ser que se realizan a través de períodos largos de tiempo; se ha calculado que la velocidad promedio de migración es del orden de 1 cm/año.

Se ha podido determinar que la migración primaria se realiza a través de los sedimentos de grano fino (roca madre), dentro de ciertos rangos de permeabilidad del orden de 10^{-3} a 10^{-11} milidarcys. La permeabilidad en las lutitas está controlada por la proporción y tipos de minerales arcillosos y por el grado de compactación; asimismo el diámetro de los poros en la arcilla está controlado por los factores antes citados.

La relación entre la porosidad y el diámetro de los poros ha sido estudiada por Welte (1972). Otro autor, Momper (1978) ha efectuado asimismo estudios sobre la porosidad. Piensa que en una lutita típica, compactada y con baja porosidad, el 70% o más de los poros es menor de 3 nm, mientras que en el resto de los poros se pueden presentar incluso hasta varios cientos de nm.

Un factor importante durante la migración primaria es la relación aceite-agua, como se ha indicado con anterioridad. La generación principal del petróleo en términos generales se realiza entre 2000 y 3000 nm; por estudios efectuados por varios autores se ha visto que se pierde de 5 a 20% de porosidad en el intervalo de temperatura entre los 1000 y los 4000 m.

Analizando un ejemplo presentado por Hunt en su libro vemos que una capa de sedimentos de 1 m de espesor y 100 km^2 de superficie (10×10^9 m^3 de volumen) nos proporcionarían entre 0.5 y 2×10^9 m^3 de agua durante el tiempo de generación del aceite.

Por otra parte, considerando una roca generadora con características de moderada, podemos observar que produce alrededor de 600 ppm (en volumen) de hidrocarburos (Hunt 1977).

Si relacionamos el volumen total de las rocas con la producción de hidrocarburos y suponemos que solamente alrededor del 15% de estos migran, se obtiene el siguiente valor.

$$\frac{600\ (0.15)}{10^6}\ (10 \times 10^9\ m^3) = 900 \times 10^3 m$$

Este valor de $900 \times 10^3 m$, representa el total de hidrocarburos migrados. Para calcular la relación aceite-agua basta relacionar los hidrocarburos migrados con el volumen total de agua generado en el sedimento, obteniéndose lo siguiente:

$$\frac{900 \times 10^3\ m^3}{2 \times 10^9\ m^3} = 450 \text{ ppm (en volumen)}$$

El valor anterior corresponde a una roca generadora modesta; en el caso de los grandes campos acumuladores de petróleo se calcula que la relación debió de haber sido del orden de 2000 a 9000 ppm.

Por una serie de estudios se ha podido determinar que en el caso de las lutitas, con porosidades del 5 al 10%, es posible la migración de compuestos bastante complejos; sin embargo, se ha observado que es muy difícil la migración de compuestos como los asfaltenos, considerándose por tanto, que lo más probable es que se formen dentro de la roca almacenadora.

En cuanto a la presión, aparte de favorecer la expulsión de los hidrocarburos a través de la compactación de las rocas, genera una serie de fracturas pequeñas en la roca, las cuales son utilizadas por los fluidos para migrar.

A continuación vamos a realizar el análisis de algunas de las más importantes teorías de migración para posteriormente hablar de las distancias de migración, de los caminos seguidos y de las principales rocas consideradas como receptoras y sello.

Teorías de migración

1) Coloidal o micelar

Esta teoría supone que el aceite es transportado en solución coloidal a través de los poros de la arcilla. Analizando este concepto vemos que la teoría presenta fallas, las cuales limitan su validez. El principal problema se debe a que el tamaño de los poros en la roca es menor que el tamaño de las soluciones o compuestos micelares. Otra falla consiste en que una solución micelar requiere para su formación

de varios gramos/litro de materia orgánica mientras que el contenido de materia orgánica en las aguas de formación es del orden de 0.01g/1.

2) Migración a través de materia orgánica

Se trata de una antigua teoría, revivida por McAuliffe (1978), en la cual se supone que la migración de los hidrocarburos se realiza independientemente de los movimientos del agua a través de una malla orgánica continua.

Se considera que este tipo de migración sólo puede realizarse en ciertas clases de rocas generadoras con abundante contenido de materia orgánica, debido a que se requieren importantes cantidades de la citada materia orgánica para poder generar la suficiente cantidad de líquidos orgánicos integrantes de la malla necesaria para el flujo de los hidrocarburos.

3) Migración en solución acuosa

El mecanismo de solución molecular es tal vez el más probable para el tratamiento de hidrocarburos ligeros sobre todo del tipo gaseoso; aunque observamos que el metano es relativamente insoluble en agua (en condiciones normales de temperatura y presión) por efecto del aumento de los parámetros anteriores, relacionados directamente con la profundidad, se observa un incremento en la solubilidad.

El etano es aproximadamente 30% más soluble que el metano (en agua), aunque con el aumento de la presión su solubilidad disminuye si se le compara con el metano.

En cuanto a la solubilidad de los hidrocarburos gaseosos más pesados y de los hidrocarburos líquidos, se nota una relación con respecto a la familia o tipo de hidrocarburos, observándose que las parafinas son menos solubles que las cicloparafinas y éstas menos que los hidrocarburos aromáticos, mientras que en el caso de las mono olefinas su solubilidad es similar a las cicloparafinas (McAuliffe 1966).

Zhuze, et al (1971) y Price (1976) hacen estudios para determinar la influencia de la temperatura en la solubilidad de los hidrocarburos en agua, observando un aumento considerable de la solubilidad con el incremento de la temperatura.

Price (1973) indica que el incremento de la solubilidad de los hidrocarburos en agua aumenta en forma gradual hasta llegar a temperaturas próximas a los 100°C, a partir de los cuales se produce un incremento aún más drástico, debido tal vez a la destrucción del agua estructurada, la cual aparentemente es la que produce el aumento en la solubilidad de los hidrocarburos al pasar a su forma normal.

Asimismo, también se ha observado, que el agua saturada con gases disuelve una menor proporción de hidrocarburos líquidos. Entre los hidrocarburos líquidos más solubles en agua tenemos al benceno, tolueno y xileno.

Simonenko (1974) observó que existe un marcado incremento en la solubilidad de los hidrocarburos en agua en el rango de temperaturas entre 80 y 150°C; esto se debe tal vez, a la pérdida de la polaridad del agua arriba de los 100°C.

El mecanismo de solución, en la migración primaria, requiere que algunos de los hidrocarburos se encuentren fuera de la solución en la roca reservorio.

El más serio problema para establecer las posibilidades de este mecanismo en la migración de los hidrocarburos, radica en el hecho de que aún a 100°C o más, la solubilidad de los hidrocarburos no es tan alta como para producir las grandes acumulaciones de hidrocarburos; esta situación es analizada ampliamente por Price (1981), el cual estudió una serie de factores que hacen prácticamente imposible pensar en la solución molecular como una forma de transporte de los petróleos en cantidades masivas, éstos son a saber:

a) La gran diferencia de composición entre los hidrocarburos solubles en agua y los presentes en los aceites crudos.

b) La solubilidad de los compuestos del petróleo no es lo suficientemente alta como para formar las grandes acumulaciones.

c) Se ha visto que a temperaturas entre 275 y 375°C se presenta una gran solubilidad del petróleo en el agua. Price considera que a temperaturas menores no es posible la migración en solución molecular a gran escala; sin embargo observa que a estas temperaturas tan altas (275-375°C) los hidrocarburos son destruidos térmicamente por lo cual no es factible el mecanismo; asimismo la proporción de agua que se tiene a estas temperaturas es muy baja como para generar la migración en grandes volúmenes.

4) Migración en fase gaseosa

Esta teoría se basa en el hecho de que el gas sometido a altas presiones (gas comprimido) puede disolver cantidades importantes de hidrocarburos líquidos pesados. Con el aumento de la presión, tendremos el incremento de la temperatura.

Sokolov (1963) realiza estudios observando que se produce un gran incremento en la solubilidad de los hidrocarburos en condiciones de temperatura y presión similares a las que se tendría entre los 2000 y los 3000 m (principal zona de generación de los hidrocarburos líquidos).

Rzasa, et al (1950) indican que los hidrocarburos con hasta 18 átomos de carbono pueden ser disueltos a 1050 atmósferas de presión y de 153°C de temperatura.

Neglia (1979) piensa que los gases generados en la roca migran verticalmente a través de microfracturas, disolviendo el aceite contenido en los poros adyacentes.

La migración en fase gaseosa, a través de las arenas terciarias mediante fallas verticales, ha sido empleada para explicar la presencia de condensados ricos en hidrocarburos aromáticos en el Pleistoceno (Costa del Golfo); condensados de este tipo han sido hallados también en la Cuenca Oeste del Canadá y en el Este de Turkumen en Rusia.

Este tipo de migración podría explicar algunas acumulaciones en los deltas de los ríos Niger, Mackenzie y del Mar del Norte, aunque se considera difícil que por este mecanismo se hubieran podido formar las grandes acumulaciones del Medio Oriente (Hunt).

5) Migración en fase oleosa

Esta teoría considera que, a cierta profundidad, el aceite presente en los poros pequeños de la roca madre muestra una relación de espacio-masa suficiente como para ser sacado de la roca por medio de fuerzas capilares, en unión del gradiente potencial del fluido.

Algunos de los autores que han intervenido en el estudio de este mecanismo de migración, son los siguientes:

Katz (1959) indica que a presiones de 4000 psis y 93°C el gas y el aceite forman una sola fase, en cuencas típicas. Estas condiciones de presión y temperatura las tenemos a 2500 m.

Barker (1974) supone que el incremento de la presión causado por la expansión térmica del agua genera la fuerza necesaria para expulsar el aceite (limitado a poros pequeños).

Momper (1978) supone que al generarse el aceite y el gas se produce aumento en el volumen, creándose una presión anómala la cual produce microfacturas en la roca por donde el aceite migra.

Se piensa que la migración primaria en fase oleosa es un mecanismo muy factible a profundidades grandes.

La posibilidad de la migración primaria del aceite en fase oleosa fue discutida por Dickey (1975) en virtud de la dificultad de explicar la gran cantidad de aceite migrado de las lutitas a arenas por solución en agua o en forma de micelas.

Magara (1978) indica que en la migración primaria en fase oleosa debe de tomarse en cuenta el movimiento del agua para poder efectuar la migración, ya que la expulsión del agua es esencial para producir una saturación del aceite generado en la fase agua-fluído en las lutitas.

6) Migración por difusión

Esta teoría se basa en el hecho de que los hidrocarburos se encuentran formando pequeños agregados de moléculas, poseyendo cierta energía potencial; estos agregados son capaces de moverse en el subsuelo, lo cual se realiza de áreas de alta energía potencial a otras de baja

energía potencial. Es factible que por medio de esta energía se rompa el agua estructurada, saliendo los hidrocarburos de la roca.

Termodinámicamente, esta energía potencial de los complejos de hidrocarburos rodeados por agua estructurada es expresado como la fugacidad o tendencia al escape, la cual es mayor en las arcillas que en las arenas. Esta energía se encuentra directamente relacionada con los coeficientes de actividad (el hidrocarburo es repelido por el agua estructurada).

D. Leythaeuser et al (1982) estudian los "coeficientes de difusión" de los hidrocarburos ligeros, con 1 a 10 átomos de carbono, a través de los poros de las lutitas saturadas con agua; establecen un modelo para analizar el transporte de los hidrocarburos gaseosos. Concluyen que la difusión representa un proceso efectivo en la migración primaria de los gases, pero no en los aceites. Determinan las velocidades de difusión y presentan un ejemplo de una roca madre en el Mesozoico del Canadá, considerando que para tener una acumulación de 10^9kg de metano, fue necesario un tiempo de 540,000 años para poder recorrer una área de 1000 km^2 de ancho x 200 m de espesor.

Otros trabajos dignos de considerarse para tratar de explicar o proporcionar algunas ideas que ayuden a esclarecer el problema de la migración son las que se enuncian a continuación.

JG Erdman et al .- El fluido que se encuentra en mayor proporción en las rocas de grano fino, del tipo de las lutitas, es el agua. La historia de la presión de los fluidos en estas rocas está controlada por el agua y por la velocidad a la cual pueda fluir fuera de la roca. El flujo del agua y el gradiente de presión sirven para transportar el petróleo de la roca madre a la roca acumuladora.

En el problema de la compactación de las lutitas se debe considerar que forman cuerpos tubulares constituyendo estratos de los cuales la anchura es cientos de veces mayor que el grosor. Por otra parte, la permeabilidad en las lutitas es muchísimo más pequeña que en la mayoría de las litologías en contacto con ella, por esta causa el agua puede ser expulsada de la lutita y acumularse en los estratos permeables más próximos, arrastrando a los hidrocarburos.

B Tissot et al (1982).- Indica que la formación y migración de los hidrocarburos están relacionados con tres factores, a saber: la composición de la matriz mineral, el contenido de materia orgánica y el tipo de materia orgánica. En particular, las propiedades de un aceite que se pudiera formar y posteriormente migrar, sufrirían un cambio si estos tres factores lo hacen. Ponen un ejemplo de una lutita con bajo contenido de materia orgánica, constituida por un kerógeno del tipo III, la cual presenta un gran poder de retención de los productos pesados generados y de una caliza con alto contenido de materia orgánica del tipo II del kerógeno, la cual retiene poco a los hidrocarburos pesados que genera.

Reitsema et al (1981).- Emplean las relaciones isotópicas en hidrocarburos ligeros para tratar de ayudar a comprender el proceso de la migración. El etano, propano y butano se generan a profundidades con

siderables y a temperaturas relativamente altas. Durante la migración se produce sólo un ligero cambio en la relación isotópica de estos hidrocarburos. La migración se produce a través de fallas y microfracturas.

Conclusiones acerca de las teorías de migración primaria

Lo más seguro es que exista una combinación de mecanismos en la migración primaria, dependiendo principalmente de la cantidad y tipo de la materia orgánica en la roca generadora. Así podemos observar que rocas con menos de 1% de materia orgánica o bien con apreciables cantidades de gas generado, presentarían mecanismos de migración de hidrocarburos por difusión, solución o bien en fase gaseosa hasta alcanzar la fractura o el sistema de fallas (ej. Costa del Golfo en EU).

Rocas con más de 5% de materia orgánica, las cuales han generado principalmente aceite.migrarían por fase oleosa o gaseosa (ej. Cuenca Williston en EU y Canadá, Cuenca Uinta en EU).

Cuando se tienen contenidos intermedios de materia orgánica (mezclas de aceite y gas), utilizarían mecanismos diferentes, dependiendo.del tipo y tamaño de las moléculas.

Aunque algunos geoquímicos consideran que el agua no es necesaria en la migración, debe pensarse que esto no es correcto ya que el agua es muy importante excepto tal vez en rocas generadoras fracturadas ricas en materia orgánica (migración en fase oleosa).

Sin embargo debe considerarse que, como el agua se mueve fuera del sedimento durante la compactación, es de vital importancia en la dirección y control de la migración, la cual estará también directamente relacionada con el gradiente de potencial del fluido y con la permeabilidad.

Migración secundaria y distancias de migración

El segundo tipo de migración es la secundaria, que abarca desde la migración en el medio poroso hasta el acomodamiento, en la roca receptora. En el momento en el cual los hidrocarburos pasan de una roca de grano fino a otras de grano grueso, se encuentran con presiones menores y salinidades mayores.

Los caminos a través de los cuales los hidrocarburos migran son muy diversos, pudiendo ser fallas, fracturas, discordancias y cabalgaduras principalmente, a través de rocas como las areniscas, la limolita y cuerpos arenosos con lodos compactos, hasta el momento de llegar a encontrar la barrera impermeable que les impide seguir migrando. En este momento se produce la acumulación de los hidrocarburos en la roca almacenadora o re

ceptora, la cual reúne las características de ser de grano grueso con buena porosidad y suficiente permeabilidad para permitir la acumulación. Entre las principales rocas almacenadoras tenemos a las areniscas, además calizas, arrecifes, basaltos, etc.

El proceso de migración y acumulación es bastante lento, calculándose que la velocidad de migración es del orden de 1 cm/año.

Las distancias de migración son variables dependen entre otros factores del conducto de migración, de las condiciones estructurales, de la permeabilidad y porosidad.

Ejemplo de migraciones a largas distancias las encontramos en Venezuela (60-120 millas), Cuenca del Volga en la URSS (100 millas), Cuenca de Williston en EU y Canadá (100 millas) y Cuenca de Athabasca en Canadá (240 millas).

Un ejemplo de migración relativamente corta, la tenemos en algunas áreas de la Cuenca Reforma-Chiapas en México, donde las rocas generadoras y las almacenadoras se encuentran muy próximas.

En ocasiones, debido a una serie de eventos de tipo tectónico (acomodamientos, fracturamientos, etc. se produce la migración de una roca receptora a otra, como en el caso de los campos Asmari en Irán e Irak, donde se encontraron acumulaciones de petróleo en rocas terciarias, las cuales provienen del campo Ainzalah, que presenta acumulaciones jurásicas y del cretácico inferior (Hunt).

En cuanto al sentido de la migración, ésta puede ser horizontal o vertical (a través de fisuras y fracturamiento de la roca generadora); la más común es la migración horizontal, debido a que normalmente los hidrocarburos tienden a dispersarse, por lo que el ascenso vertical es muy difícil, salvo en el caso de fracturamiento de la roca generadora arriba mencionado.

Acumulación y cambios en el yacimiento

Para que pueda formarse un yacimiento comercial, es necesaria la conservación del mismo, por lo cual debe de existir un sello que impida la pérdida del aceite y del gas; entre las principales rocas y estructuras geológicas que pueden actuar co-mo sello tenemos las siguientes: anhidritas, lutitas negras plásticas, asfaltos, hidratos de gas, calcita comentada con sílice y las fallas.

Sin embargo, si no se tiene la tectónica adecuada, es posible que el yacimiento sufra una alteración o inclusive destrucción del mismo. Esta tectónica desfavorable, unida a factores como ataque bacteriano y oxidación, degrada o destruye el petróleo formado. Con la degradación del aceite, se presenta un cambio en la composición del mismo.

El petróleo en los yacimientos está sujeto a una serie de alteraciones tales como la térmica, la bacteriana, la oxidación y la desasfaltación.

Los tipos de alteración arriba citados han sido estudiados por diversos autores.

Así, por ejemplo, Le Tran et al nos indican que el petróleo está sujeto a dos tipos principales de alteración, la llamada alteración térmica debido al incremento de la temperatura, y la alteración bacteriana ocasionada por el ataque de los microorganismos transportados por aguas meteóricas que se introducen en el yacimiento.

La fracción saturada, como citan también otros autores, sufre un cambio debido a la desaparición selectiva de los alcanos y los naftenos con uno o dos anillos.

En el caso de la alteración térmica, es evidente la disminución de la relación aromáticos/saturados, debido a la precipitación de los primeros, y a temperaturas altas; se presenta así, una gradual formación de pirobituminosos insolubles.

Otros autores como Bailey et al, (1973) han realizado estudios determinando el tipo de microorganismos que degradan los aceites, indicando que debido al ataque bacteriano, primero son degradadas las parafinas de bajo peso molecular junto con los cicloalcanos con pocos anillos y las aromáticas; los isopronoides son consumidos después de los hidrocarburos pesados, produciéndose inclusive la ruptura de los hidrocarburos cíclicos.

Los productos pesados, especialmente los asfaltenos, se incrementan en los crudos biodegradados aunque a su vez pueden ser sometidos a cierto proceso metabólico variando su proporción de oxígeno.

En términos generales los crudos biodegradados tienden a ser más sulfurosos debido a la pérdida de compuestos sin azufre.

Bailey indica que la degradación puede ser aeróbica o anaeróbica, solamente que los organismos anaeróbicos realizan la alteración del crudo más lentamente.

Entre los principales tipos de microorganismos que realizan la degradación, tenemos los siguientes: Flavobacterium, Achromobacter, Bacilos y Pseudomonas.

Otros autores como Winters et al (1969) nos indican que la alteración en la composición de los aceites dificulta en muchos casos la correlación genética de los aceites, motivo por el cual es necesario primero, determinar el tipo de alteración para tratar de reconstruir los cambios efectuados en el aceite, observándose por ejemplo en el caso de yacimientos someros, localizados cerca de afloramientos o fallas un fenómeno de oxidación debido a la penetración del oxígeno atmosférico o al contacto del agua meteórica con el aceite. Otros tipos de alteración, pueden ser el resultado de la reacción del crudo con constituyentes sedimentarios tales como el azufre.

En la literatura frecuentemente se hace referencia a la pérdida selectiva de las parafinas, debido principalmente al ataque bacteriano, lo cual se debe a la oxidación selectiva de las parafinas por parte de los microorganismos aeróbicos. En su mayor parte se trata de aceites someros, siendo por lo tanto más fácil el filtrado de las aguas, las que contienen los microorganismos y los elementos necesarios para realizar la oxidación.

Otros autores como Curiale, A.J., mencionan como otro proceso importante de degradación el fenómeno de desasfaltación en los aceites, ocasionado por el aumento de los hidrocarburos gaseosos los cuales precipitan a los asfaltos. Asimismo consideran también a las degradaciones térmicas y por flujo de agua como las tres más importantes.

De los estudios anteriormente señalados puede decirse que la alteración térmica se lleva a cabo a profundidades relativamente considerables, mientras que la degradación bacteriana es generalmente somera.

Los yacimientos de crudo se encuentran en el subsuelo. Por este motivo son sometidos a temperaturas moderadas o altas, las cuales propician el cambio en la composición del aceite, transformándose de un tipo de compuestos en otros que estructuralmente son más estables. Los compuestos finalmente formados estarán en función de la energía del sistema, de la temperatura y de la presión; la tendencia será la de obtener hidrocarburos con la menor energía libre de formación y por tanto con mayor estabilidad.

Características del yacimiento de petróleo

La composición de los hidrocarburos en los yacimientos es muy variable, así es posible observar grandes acumulaciones de hidrocarburos ligeros del rango de las gasolinas, hasta asfaltos muy pesados y viscosos. En cuanto al gas presente en el yacimiento, puede encontrarse fuera de la fase oleosa o prácticamente disuelto en el petróleo; un yacimiento de condensado está constituido por una acumulación gaseosa en la cual los hidrocarburos líquidos están disueltos en el gas. Si se produce una reducción de la presión del yacimiento, los hidrocarburos líquidos condensan, disminuyendo la posibilidad de explotación.

En cuanto a la ubicación del yacimiento se ha determinado que en las cuencas geosinclinales típicas, cerca de las dos terceras partes de los campos gigantes de petróleo se encuentran en la orilla de las estructuras, donde es posible la conjunción del lecho almacenador y de las facies generadoras.

Desde el punto de vista de acumulación se ha visto que en términos generales, se produce una mayor acumulación en las arenas que en los carbonatos, sin embargo, considerando la cantidad total acumulada en cada litología, se pueden observar cantidades similares.

Se considera que la era más productiva es la mesozoica, sin embargo si se excluye la productividad en el Medio Oriente, observamos la mayor producción en la era cenozoica.

Composición y clasificación de los aceites

Con base en una serie de estudios, se ha podido determinar la composición de los aceites y realizar una clasificación de los mismos. Entre las principales conclusiones obtenidas de los citados estudios, tenemos las siguientes:

1) Las parafinas son los hidrocarburos más estables a bajas temperaturas.

2) Los hidrocarburos aromáticos son los más estables a altas temperaturas.

3) La estabilidad de las parafinas se incrementa en los compuestos con menor número de átomos de carbono.

4) Los naftenos presentan una estabilidad intermedia entre los hidrocarburos aromáticos y los parafínicos (bajas temperaturas).

5) La relación naftenos/parafinas en un petróleo, decrece con la edad y la profundidad (aumento de la temperatura).

6) La formación de una mayor proporción de parafinas con número menor de átomos de carbono requiere de hidrógeno libre, el cual es escaso en el yacimiento pero se puede formar a partir de la condensación de ciclos aromáticos. Esta condensación puede incluso llegar hasta la formación del grafito.

7) El gas húmedo y los condensados formados durante la maduración del yacimiento del petróleo,pueden ocasionar una desasfaltación de la "fracción asfáltica", pobre en hidrógeno presente en el petróleo. Durante el proceso se genera la precipitación de bituminosos sólidos, los cuales según Roger, et al (1974) presentan dos orígenes diferentes, unos se forman debido al proceso térmico de alteración de los petróleos, y otros debido a la presencia de gas húmedo en los aceites pesados.

El autor arriba citado interpreta la historia térmica en el yacimiento a partir de las propiedades analizadas en el material bituminoso, tales como la relación atómica H/C y la solubilidad en disulfuro de carbono, obteniendo los resultados siguientes:

a) Los aceites maduros presentan material bituminoso con una relación H/C mayor de 0.58 y una solubilidad en disulfuro de carbono mayor del 2%. La relación H/C en el material bituminoso, en los depósitos de gas húmedo o condensado, es del orden de 0.53 a 0.58 mientras que abajo de 0.53 tenemos los bituminosos provenientes del gas metamórfico.

Con base en una serie de estudios tales como la determinación de la gravedad API, la rotación óptica y otros, ha sido posible efectuar clasificaciones en los aceites, determinando su grado de maduración o evolución; de los resultados obtenidos podemos observar lo siguiente:

BIBLIOTECA DE DEPFI

1) Al aumentar la profundidad, se produce un incremento en la maduración del aceite, lo cual trae como resultado el aumento de la gravedad API.

2) Con la maduración se ocasiona una disminución en la gravedad específica del aceite.

3) Un petróleo joven o poco evolucionado presenta una actividad óptica alta, debido a que contiene una mayor proporción de compuestos de origen biológico (los cuales son los que producen la desviación de la luz polarizada); por el contrario, los petróleos antiguos o bien evolucionados prácticamente no presentan actividad óptica.

4) El contenido de azufre es elevado en aceites con bajo API.

5) Los crudos inmaduros contienen cantidades importantes de isoprenoides, terpenoides y otros marcadores o fósiles geoquímicos.

6) Mediante el estudio de la relación isotópica C^{13}/C^{12} es posible determinar el grado de evolución del aceite. Silverman determina los valores de δC^{13} en varias fracciones del petróleo, concluyendo que en las fracciones ligeras (con punto de ebullición abajo de 93°C) se presenta deficiencia en el contenido de C^{13} si las comparamos con las fracciones con punto de ebullición superior, hasta llegar a la fracción residual en la cual se observa un pequeño aumento en la relación de C^{13}, debido a que por efecto de la temperatura durante el cracking, se origina la formación de gas y gasolinas.

7) La relación vanadio/níquel decrece con la edad del petróleo, debido a que el vanadio es térmicamente menos estable en los complejos organometálicos que el níquel.

Como ya se mencionó con anterioridad, la gravedad API, el peso específico y otros parámetros son empleados para establecer una clasificación de los aceites. Sin embargo, desde el punto de vista de una clasificación geoquímica, empleada sobre todo para determinar el grado de maduración de los aceites y su correlación con las rocas generadoras, se toman en cuenta aspectos de la composición química por grupos en el petróleo.

Esta composición en fracciones constituye lo que se ha denominado "base del petróleo" ya citada anteriormente.

Considerando las principales fracciones que se encuentran presentes en los petróleos, se hablará de crudos de base parafínica, asfáltica, nafténica y aromática principalmente, con algunas series de combinaciones de un tipo con el otro.

En el libro de Tissot se hace referencia a tres clases principales de aceites no degradados a saber:

1) parafínicos, 2) parafínicos-naftênicos y 3) aromáticos-intermedios.

Crudos parafínicos

Estos aceites contienen más del 50% de hidrocarburos saturados de los cuales un 40% o más corresponde a parafinas. Su porcentaje de azufre es menor del 1%.

La clase de crudos parafínicos está representada por algunos aceites del Paleozoico de Africa del Norte, E.U. y Sudáfrica, por ciertos petróleos del Cretácico Inferior en Africa Occidental y algunos crudos del Terciario de Africa Occidental, Libia e Indonesia. Otros aceites de este grupo con alto contenido de cera se presentan en Green River y la Cuenca de Uinta en E.U.

Aceites parafínicos-nafténicos

En el caso de estos crudos se puede observar un contenido moderado de resinas y asfaltos (entre el 5 y 15%), porcentajes bajos de azufre generalmente menores del 1%, la proporción de compuestos de tipo aromático (hidrocarburos aromáticos + asfaltenos + resinas) es del orden del 25 al 40%. La proporción de hidrocarburos parafínicos y nafténicos es menor del 40% y la proporción de hidrocarburos saturados es mayor del 50%.

Algunos aceites representantes de esta base son: la mayoría de los crudos del devónico y el cretácico de Alberta en Canadá, aceites del paleozoico en E.U. y Africa del Norte. Se incluyen asimismo ciertos crudos de las Cuencas de Aquitania, París y Mar del Norte, algunos aceites de Indonesia, etc.

Aceites aromáticos-intermedios

Están constituidos por crudos pesados con un contenido de 10-30% de asfaltenos. Los aromáticos constituyen entre el 40 y el 70%. El porcentaje de azufre es mayor del 1. Los benzo y dibenzotiofenos son abundantes. Las parafinas presentes son del orden del 10%.

Entre los principales aceites de este tipo tenemos la mayor parte de los crudos del jurásico y cretácico del Medio Oriente (Arabia, Kuwait, Siria, etc.), la Cuenca Pérmica de Texas en E.U., algunos aceites de Venezuela, España, California, etc.

En cuanto a otros tipos de aceites, se considera que en la mayoría de los casos, se trata de petróleos degradados, los cuales constituyen los siguientes grupos.

Aceites nafténicos

Excepto algunos aceites inmaduros del Jurásico y Cretácico en Sudamérica, se considera que el resto son formados por efectos de la degradación bacteriana sobre aceites del tipo parafínico y parafínico-nafténico. Esta clase de crudos presentan generalmente bajo contenido de azufre. En cuanto a la proporción de naftenos presentes, se tienen contenidos de más de 40%; en estos petróleos; los naftenos son más abundantes que las parafinas.

Entre los aceites representativos de esta clase, tenemos algunos del Mar del Norte y la URSS.

Crudos aromáticos-nafténicos

Se derivan principalmente de la degradación de los parafínicos y parafínico-nafténicos. Su contenido de azufre es menor del 1%. En cuanto a su composición por fracciones, los naftenos se encuentran presentes en proporciones mayores del 25% y las parafinas menos del 10%.

Algunos aceites representativos de este tipo son, en la mayoría de los casos, del tipo pesado y se han localizado en formaciones del cretácico inferior del Africa Occidental y en el jurásico inferior de las arenas de Malagasy.

Aceites aromáticos-asfálticos

Aunque en esta clasificación se incluyen ciertos aceites no degradados de Venezuela y Africa Occidental, en términos generales son el producto de la degradación de los aromáticos-intermedios ricos en azufre, debido a ello, a través de la degradación se obtienen aceites con contenido entre 1 y 9% de azufre. En cuanto a su composición por fracciones, presenta más de 25% de nafténicos y menos del 10% de parafinas. Su proporción de resinas y asfaltos es alta y está comprendida entre 30% y 60%.

Entre los aceites representativos de este tipo, se encuentran los de Athabasca en Canadá y algunos aceites pesados de Venezuela y la Cuenca de Aquitania.

Hunt por su parte, al clasificar las bases de los petróleos, no incluye la base aromática, debido a que considera que no existen petróleos con predominio de hidrocarburos aromáticos y al hablar de las bases se refiere exclusivamente a los parafínicos, parafínicos-nafténicos y asfálticos.

Esto hace pensar que en la clasificación propuesta de aromáticos intermedios, pudiera estar alterada, por los asfaltos y las resinas, las cuales contienen en su composición sustancias de tipo aromático, y que, al momento de realizarse la separación en fracciones, pudieron incrementar el por

centaje de aromáticos. Sin embargo no es fácil de comprobar, siendo por lo tanto difícil de eliminar una u otra.

El siguiente paso en nuestro estudio es el relativo a la aplicación de la geoquímica en la exploración petrolera de cuencas sedimentarias.

En primer término tenemos la exploración superficial, encaminada a la ubicación de zonas generadoras de aceite y/o gas.

Exploración superficial

En cuanto a la Geoquímica, las primeras exploraciones son de tipo superficial y fueron realizadas cerca de los años treinta de este siglo por Laubmeyer en Alemania, el cual inventó un aparato para detectar hidrocarburos en el suelo; casi al mismo tiempo Sokolov en Rusia realiza estudios para detectar elementos como el radón liberado durante la desintegración del uranio. Este investigador relaciona la alteración de los gases radioactivos con la absorción de los mismos a través de los hidrocarburos gaseosos superficiales.

En los últimos años, sobre todo en Rusia y E.U., ha tenido gran aceptación el método geoquímico de exploración, basado en la cuantificación de los hidrocarburos ligeros, desde el metano hasta el pentano generalmente.

En algunos casos se han aplicado estos métodos en la prospección de medios marinos. Entre las personas que en E.U. han realizado más trabajos acerca de la exploración superficial, tenemos a Leo Horvitz, pionero de la geoquímica superficial junto con Rosaire (1938) en E.U.

Horvitz señala que en la superficie se presentan frecuentes indicios de hidrocarburos en forma de aceite o gas.

El propósito en sus trabajos es el de fijar el concepto de que los hidrocarburos se mueven desde el subsuelo hasta áreas muy próximas a la superficie, presenta ejemplos de prospección superficial en las áreas de Flomatón, Jay, BlackJack-Creek y en otras adyacentes, en los Estados de Alabama y Florida; asimismo presenta un estudio realizado en Louisiana, como un caso de prospección marina, ejemplo anterior al descubrimiento del Campo Cognac.

En el estudio superficial se emplean varias técnicas. Entre las más usuales tenemos los métodos de cuantificación de los hidrocarburos ligeros (del metano al pentano), los estudios de tipo isotópico (relación C^{13}/C^{12}) y el análisis por fluorescencia.

Análisis de hidrocarburos ligeros

Los estudios de hidrocarburos ligeros se basan en la detección y la cuantificación de los hidrocarburos superficiales, considerándose que en el

caso de los homólogos superiores del metano, tales como el etano, propano, etc. sólo pueden provenir de la generación de productos del petróleo.

Los estudios superficiales se basan en la determinación de halos, donde las concentraciones mayores de hidrocarburos se encuentran hacia la periferia, mientras que los valores menores se presentan en la parte central. Esto constituye las llamadas anomalías; si se perfora en las partes donde se encuentran estos valores bajos, existirá una buena posibilidad de obtener producción de hidrocarburos. En los halos, las concentraciones altas se presentan en las orillas de los campos, en la parte central donde se encuentra el yacimiento se tienen las rocas sello y por ello la acumulación mayor es hacia las orillas (Horvitz).

Según Horvitz, es posible desarrollar primero una exploración superficial y posteriormente determinar si existen las estructuras adecuadas.

En el caso de los estudios superficiales, las muestras son colectadas entre los dos y los cuatro metros generalmente.

En la prospección en tierra las muestras se colectan entre los tres y los cuatro metros; en cuanto a la prospección marina se presentan valores apreciables de gases en los primeros dos metros, no existiendo diferencias apreciables con las muestras tomadas entre los tres y los cuatro metros. El muestreo en sedimentos marinos se realiza normalmente a dos metros y en ocasiones a profundidas menores si se presentan rocas duras.

El espaciamiento entre muestra y muestra es del orden de cada 400 a 600 metros. Los valores obtenidos se reportan en ppb (partes por billón), realizándose el análisis en el material fino (arcillas), eliminando el material grueso considerado con tamaño de partículas mayor a los 63 micrones (arenas) con el objeto de realizar un análisis uniforme.

Los estudios efectuados indican que las arenas presentan poca atracción por los hidrocarburos, mientras que las arcillas adsorben fuertemente a los hidrocarburos; por esta razón las arenas actuan como un diluyente, disminuyendo la magnitud de las anomalías. Sin embargo se han realizado estudios, observándose que solamente que la arena se presente en proporciones mayores al 90% será imposible realizar la determinación (en realidad se puede hacer, pero es poco confiable). Estas condiciones de alto contenido en arenas se presenta en las zonas marinas (costeras).

Con base en estos estudios, se logró determinar que las arcillas no pierden su poder de adsorber a los hidrocarburos, aun cuando sean sometidos a procesos de filtrado en condiciones húmedas. Por este motivo se adoptó el procedimiento para la eliminación de las arenas.

En un principio se aplicó la eliminación solamente en las muestras con contenidos mayores al 25% de arenas, pero actualmente y por rutina, se aplica el proceso en todas las muestras próximas a la superficie.

En el proceso de eliminación de las arenas, cantidades del orden de 300 a 1000 g son agitadas en un mezclador, añadiendo agua destilada. Este

mezclado dura cinco minutos, el material húmedo es filtrado a través de un tamiz de 63 micrones; posteriormente se efectúa una nueva filtración para eliminar el agua.

En el método de extracción y análisis de los hidrocarburos ligeros, éstos son removidos mediante la adición de ácido fosfórico (al 50%), calentando a 100°C durante 10 minutos cantidades de muestra variable (entre 15 y 50 gramos). El sistema se tiene al vacío. Los hidrocarburos liberados son captados en un tubo al vacío y posteriormente analizados por cromatografía en fase de vapor, empleando un detector de ionización de flama. Los resultados, como se indicó anteriormente, se expresan en p.p.b. (partes por billón) (Horvitz, 1969 y 1972).

El análisis cromatográfico es rapidísimo, realizándose en aproximadamente ocho minutos, al término de los cuales se obtiene el cromatograma de la muestra, que se compara con un cromatograma tipo en el que se encuentran presente el metano, etano, propano, isobutano, butano, isopentano y pentano.

Uno de los primeros estudios realizado en los E.U., se efectuó en el campo Hastings (1946). Las muestras colectadas entre los tres y cuatro metros no se trataban con ácido fosfórico y eran solamente calentadas. El proceso era muy lento (casi una semana) y las concentraciones muy bajas (10 a 15 p.p.b.); al emplear el ácido se obtuvieron altas concentraciones (0-200 p.p.b.) en 10 minutos o menos.

En 1968 se repitió el análisis en el campo Hastings, en muestras tomadas a la misma profundidad (3 a 4 metros) las anomalías habían desaparecido; al hacer la prospección entre 6 y 7 metros se repitieron los resultados obtenidos 22 años atrás.

Prospección terrestre

Las áreas de Flomatón, Black Jack-Creek y otras adyacentes son consideradas como ejemplos clásicos de prospección superficial debido principalmente a tres razones: 1) la acumulación en estas áreas se encuentra a gran profundidad (cerca de los 5000 metros) constituyendo un ejemplo de un depósito profundo localizado debido a la exploración superficial; 2) el más importante campo es el Jay (dentro de esta área), el cual se encuentra presente en un tipo de estructura difícil de localizar y 3) la geología de subsuelo en los Campos Jay y Black Jack-Creek, es apropiada para la comparación de resultados de los hidrocarburos superficiales.

En estas áreas se obtuvieron valores mínimos de etano e hidrocarburos más pesados, del orden de 25 a 43 p.p.b. (anomalías), rodeados de valores entre 50 y hasta más de 100 p.p.b.

En cuanto a los valores de metano, los mínimos fueron del orden de 50 a 99 p.p.b. (anomalías), mientras que los valores máximos (extremos de los halos) son superiores a los 100 p.p.b.

El campo de Flomatón fue descubierto en 1963 y está localizado en una estructura bien definida, produciendo en las arenas Norphlet; el campo Jay localizado al Sureste del Flomatón se descubrió en 1970, es productor en la formación Smackover, y finalmente el campo Black Jack-Creek, localizado al Sureste del Jay a profundidades cercanas a los 5000 metros que fue descubierto en 1972.

La acumulación principal en el área estudiada corresponde al campo Jay con cerca de 350 millones de barriles de aceite y 300 billones de pies cúbicos de gas.

El contenido de metano en las muestras del prospecto total es bajo, en relación al contenido de etano y los homólogos superiores. Así, observamos que en el caso de las áreas de Flomatón, Jay y Black Jack-Creek el contenido de metano en volumen es del orden del 52% de la fracción (normalmente, el metano representa del 85 al 95% de la fracción total). Esta baja proporción parece deberse a las apreciables cantidades de gases, tales como el ácido sulfhídrico, el bióxido de carbono y el nitrógeno.

El pentano, representante de los hidrocarburos líquidos, se presenta en toda el área estudiada en proporciones bajísimas (menos de 1 p.p.b.).

Prospección marina

Desde enero de 1967, muestras de sedimentos marinos han sido colectadas en muchas áreas para efectuar en ellas el análisis de hidrocarburos saturados ligeros, desde el metano hasta el pentano. El muestreo se realiza colectando a profundidades próximas a los dos metros mediante un nucleador de pistón. Las muestras removidas del nucleador fueron empacadas en bolsas de plástico.

En otros casos el muestreo se realizó a mayores profundidades (cerca de 4 metros), definiéndose que la profundidad no es demasiado crítica, debido a que la proporción y uniformidad en las concentraciones es mayor en el agua que en la tierra. En términos generales, en la parte superior del núcleo se presentan concentraciones mayores de hidrocarburos que en partes más profundas. En el caso de la mayoría de las áreas marinas, como se presentan contenidos altos de arenas, es necesario colectar cantidades importantes de muestra.

La técnica seguida en el análisis de muestras marinas es la misma descrita para el caso de muestras terrígenas. Los valores obtenidos, tanto del metano como de sus homólogos, es bastante mayor en el mar que en la tierra.

Un ejemplo de esta prospección lo tenemos en Louisiana, en el Golfo de México, donde durante 1973 y 1974 se realizaron exploraciones. Se obtuvieron valores mínimos de etano y sus homólogos superiores del orden de 75 a 89 p.p.b. (anomalías) y valores máximos arriba de los 90 p.p.b. (hasta 500 p.p.b. inclusive).

En cuanto al metano, se observaron valores mínimos entre 250 y 299 p.p.b. y valores máximos arriba de 300 p.p.b. (incluso hasta 1000 p.p.b.).

En cuanto al pentano, se observaron valores mínimos entre 12 y 14 p.p.b. (anomalías), rodeados por valores altos arriba de 15 p.p.b. (valores máximos de hasta 100 p.p.b.).

La compañía Shell perforó en estas áreas descubriendo varias zonas productoras de aceite y gas que, en conjunto, recibieron el nombre del Campo Cognac ignorándose su producción real aunque se piensa en una producción superior a los 100,000 barriles de aceite.

En estas áreas estudiadas, el porcentaje de metano representa el 89% de la fracción total de hidrocarburos.

Prospección por estudios isotópicos

La relación C^{13}/C^{12} es empleada para determinar el origen de los gases; esto ya fue analizado con anterioridad.

En trabajos presentados por Horvitz, nos muestra una serie de valores de δC^{13} de metano de diferentes orígenes, a saber:

Metano adsorbido (suelos), obtenido del Campo Francitas en Texas

$\delta C^{13} = - 44.0$

Metano intersticial (suelos), de la misma procedencia $\delta C^{13} = - 40.0$

Metano de depósitos de gas, en el campo antes señalado

$\delta C^{13} = - 41.0$ a $- 43.8$

Metano adsorbido (en sedimentos) en Louisiana $\delta C^{13} = - 37.3$ a $- 39.2$

Areas productoras de gas en E.U., Canadá, Venezuela y Trinidad

$\delta C^{13} = - 33.6$ a $- 47.4$

Gas bacteriano en Rusia $\delta C^{13} = - 50$ a $- 80$

Estudios por fluorescencia

Esta determinación se ha aplicado recientemente en el análisis de suelos y sedimentos que presentan sustancias que fluorescen al ser excitadas por radiación ultravioleta.

Este tipo de fluorescencia se produce tanto en los suelos como sedimentos que se encuentran sobre la superficie de los campos petroleros así como en los crudos. Cuando el petróleo es excitado con luz ultravioleta de 265 nanómetros de longitud de onda se producen espectros de emisión a 320 y 365 nanómetros, ambos o bien sólo uno de ellos; por medio de un espectrofotómetro de fluorescencia, es posible cuantificar la intensidad de la emisión, graficándose el espectro. UV 900 - 4000 Å.

En experimentos con 10 fracciones obtenidas de la destilación de un aceite, se pudo observar que mientras más pesada es la fracción, mayor será la intensidad de la fluorescencia. La composición exacta de las sustancias que fluorescen no es bien conocida, aunque generalmente se relaciona con estructuras aromáticas de alto peso molecular.

Horvitz opina que la fluorescencia por si sola no trabaja y que debe emplearse en combinación con las otras determinaciones.

Influencia de la vegetación en la prospección superficial

Con base en estudios de tipo cromatográfico, Smith and Ellis (1963) establecen que los vegetales, en especial las hierbas secas y las raíces vivas, contienen cantidades importantes de hidrocarburos saturados e insaturados, concluyendo que la exploración geoquímica superficial presenta un valor muy relativo; en sus cromatogramas es posible observar hidrocarburos gaseosos desde el etano hasta el pentano normal.

En el caso de las hierbas y pasto seco, analizando el cromatograma, se pueden observar entre otros compuestos el propano, isobutano, butano, isopentano y pentano, los cuales, sin embargo se encuentran en menor proporción que los hidrocarburos insaturados.

En el caso de las raíces frescas se observa la misma distribución, aunque los hidrocarburos saturados gaseosos se presentan en proporciones menores.

En cuanto al análisis de los suelos, se obtuvo una distribución similar al de las raíces vivas, aunque la proporción de hidrocarburos tanto saturados como insaturados es menor que en el caso de las raíces.

En la técnica de extracción de hidrocarburos, Smith y Ellis (1963) sólo emplean temperatura, y al momento de observar los resultados obtienen valores similares en muestras de suelo colectadas sobre campos petroleros, sobre todo tipo de muestras sin relación con la producción de crudos.

Debido a que la extracción es deficiente, el análisis no se realiza en condiciones óptimas y por tanto los resultados son falsos (Horvitz, 1971).

Horvitz indica que, efectivamente, existen hidrocarburos del etano al pentano tanto en los pastos o hierbas secas como en las raíces, pero que

éstas, al ser calentadas y aun tratadas con ácido fosfórico, no representan sino un aporte mínimo en el conjunto total de hidrocarburos superficiales. Horvitz proporciona un ejemplo en el cual, a partir de 100 gramos de suelo que contienen un 5% de materia vegetal, sólo se obtiene un aporte del orden del 1 p.p.b. de etano y sus homólogos superiores.

Horvitz indica que, de acuerdo a su amplia experiencia en la recolección, extracción y análisis de muestras de suelo (varios miles de análisis) realizada en diferentes provincias petroleras, de diferentes países y en muestras marinas variadas (terrígenas y marinas), puede afirmar que la relación entre el metano y el etano, así como los homólogos superiores en muestras colectadas en la superficie, es del mismo orden a las que se presentan en los hidrocarburos gaseosos componentes del petróleo. Solamente se observan diferencias notables en las regiones pantanosas, donde se presentan relaciones muy altas entre el metano y el etano. Sin embargo debe considerarse que el contenido de metano cuantificado en estas áreas es de escaso valor.

Método de prospección superficial con base en las anomalías del benceno

Este método de prospección está basado en la utilización del benceno como índice geoquímico para la detección de yacimientos petroleros en el subsuelo. El método, sin embargo, no se debe tomar como absoluto ya que en realidad no es sino un índice goequímico.

La validez del mismo dependerá de una serie de factores tales como la litología, la hidrología, el tipo de vegetación, las condiciones climatológicas, etc. (Leplat, 1972).

Este tipo de estudios han sido realizados por la compañía Labofina de Bélgica en la exploración petrolera de algunos países de Africa; en la mayoría de los casos las áreas estudiadas son desérticas y en ellas se han determinado las anomalías del benceno que consisten en tener valores "bajos" de benceno rodeados por valores "altos" de benceno. Al perforar en las zonas anómalas (contenidos "bajos") se ha encontrado petróleo y gas, aunque a ciencia cierta se desconoce el porcentaje de aciertos y fallas.

Estudio original de la prospección de anomalías del benceno

El estudio original está basado en realizar una pirocromatografía en la muestra de roca. El Dr. Leplat (1972) emplea para sus estudios dos cromatógrafos de gases; uno, equipado con un detector de ionización de flama y el otro con un detector de ionización de argón. Para el caso del último aparato se emplea una unidad de pirólisis constituida por un alambre de níguel-cromo (80/20); en el equipo que utiliza el detector de ionización de flama se emplea un tubo de cuarzo calentado por un horno tubular. La temperatura del horno se mantiene entre 400 y 600°C y en otras

ocasiones a 800°C. Dentro del sistema del gas vector se intercalan dos bandas electromagnéticas de tres vías, justo a la entrada del cromatógrafo, lo cual permite que el gas acarreador (nitrógeno) pase por el horno o directamente por la columna.

En el caso del equipo que presenta detector de argón, la muestra pesada se coloca en el centro de la espiral de alambre y se calienta durante 15 segundos a 600°C ó a 800°C, dependiendo del análisis.

En el caso del detector de ionización de flama la muestra se coloca en un recipiente de cuarzo, se purga la cámara de pirólisis y enseguida se introduce la muestra en la zona de calentamiento a 600°C durante 5 minutos.

La identificación del benceno se efectúa por tres métodos cromatográficos.

1) Tiempos de retención
2) Indices de Kovats
3) Métodos del estándar interno.

La cuantificación del benceno se realiza a partir de una mezcla estándar, con concentraciones conocidas de tolueno y benceno.

Además de realizar el análisis en las muestras de roca, estudia el contenido de benceno en asfaltos, petróleos blancos (parafínicos), petróleos oscuros (aromáticos) y resinas.

Con los resultados obtenidos realiza un estudio estadístico de frecuencias.

Mediante este estudio de anomalías del benceno, puede hacer la distinción de tierras de tipo areno-calcáreas y arcillosas. El estudio, en el segundo tipo de tierras, lo realiza en el área de Juprelle, encontrando valores de benceno entre 11 y 25 p.p.m.; en el caso de las tierras del primer tipo, los valores determinados son entre 39 y 63 p.p.m.

El análisis se efectúa en muestras colectadas entre 2 y 3 metros de profundidad, con un espaciamiento de 600 metros entre muestra y muestra.

Según su experiencia los valores bajos se sitúan debajo de los yacimientos, mientras que los valores altos se encuentran distribuidos hacia las orillas.

Aparte de realizar el estudio de las anomalías del benceno, Leplat complementa su trabajo con el estudio del contenido de carbono orgánico, el color de la muestra (emplea la escala de colores Chroma de Munsell en el caso de muestras muy oscuras) y la cuantificación de la materia orgánica soluble en cloroformo.

En su tesis doctoral proporciona ejemplos de prospecciones en áreas de 50 km^2, 100 km^2 y 340 km^2, en las cuales, las anomalías del benceno coinciden con los valores de carbono orgánico y extracto bituminoso.

Una de las conclusiones a las cuales llega es que por medio de técnicas sencillas tales como la pirocromatografía, es posible simular la diagénesis de las rocas a temperaturas relativamente elevadas, pudiendo determinar la posibilidad de generación y acumulación de las mismas.

El Dr. Leplat es uno de los creadores del Rock-Eval, aparato que emplea la pirocromatografía integrada en la evaluación del potencial almacenador y generador de las rocas.

Actualmente el citado Dr. Leplat (1979) utiliza un método indirecto en la determinación de las anomalías del benceno, aplicando la técnica de pirólisis a partir del Rock-Eval.

Este método se basa en el principio de que el carbono pirolizable, obtenido a partir del pico S_2 del Rock-Eval, presenta una correlación lineal con el contenido del benceno proveniente de la descomposición térmica del kerógeno.

La relación obtenida a partir de los estudios efectuados por el Dr. Leplat es la siguiente:

$$\text{Carbono pirolizable} = 1.85 \text{ benceno} - 63$$

$$\text{El carbono pirolizable} = \frac{\text{mg de hidrocarburos pesados} \times 0.083}{\text{gramos de roca}}$$

La técnica es la siguiente: 100 mg de roca molida y seca son pirolizados en el Rock-Eval bajo una programación de temperatura hasta 600°C, en una atmósfera inerte de helio. El valor del área del pico S_2 se correlaciona con un estándar, obteniéndose el carbono pirolizable.

Esta relación, obtenida entre el carbono pirolizable y las anomalías del benceno es lineal; sin embargo desde el punto de vista químico, no presenta una respuesta o relación satisfactoria y explicable.

Conclusiones

Las anomalías del benceno no representan valores absolutos, estos estudios deberán tener un buen complemento geológico-geofísico (Leplat 1979). Este tipo de estudios ha presentado buenos resultados en áreas de tipo desértico; sin embargo, en áreas subtropicales y tropicales donde la variedad de materia orgánica es muy alta, no es recomendable esta prospección.

Objeciones a los métodos superficiales

A pesar de que los defensores de la prospección superficial señalan una gran cantidad de aciertos, se desconoce la proporción de las fallas, las cuales se piensa son muy altas. Esta prospección se basa en la suposición de una migración de tipo vertical hacia la superficie, lo cual rara-

mente ocurre, ya que generalmente los hidrocarburos se dispersan horizontalmente.

En cuanto al análisis por fluorescencia, los hidrocarburos en los gases naturales y en los destilados que constituyen las fracciones más ligeras y por tanto con mayores posibilidades de migrar hacia la superficie, no fluorescen. Además, cierto número de productos naturales presentan sustancias que fluorescen sin estar relacionadas con el petróleo. Por tanto, se considera que la técnica de la fluorescencia no trabaja definitivamente en muestras superficiales.

En cuanto al análisis definitivo de la prospección superficial, se ha llegado a la conclusión de que no es posible emplearla para ubicar yacimientos y que su empleo debe limitarse a una simple arma regional para determinar áreas favorables y desfavorables, (Hunt).

El siguiente paso en el estudio de la Geoquímica, aplicada a la prospección petrolera, es el relativo a la prospección en el subsuelo, la cual se realiza generalmente en dos diferentes tipos de muestras, las de canal y las de núcleo. Mediante este tipo de estudios será posible determinar conjuntamente con una buena información geológica y geofísica, el potencial generador y/o almacenador de las muestras, así como también definir el grado de madurez térmica esencial para la formación de los hidrocarburos.

Las diferentes técnicas aplicadas en la exploración del subsuelo están encaminadas, básicamente, a responder a una serie de preguntas para poder definir si se ha generado gas y/o aceite en cantidades suficientes como para constituir acumulaciones comerciales.

En cuanto a los tipos de análisis efectuados, éstos son variables. Así vemos por ejemplo, en el caso de la gasometría, que su aplicación fundamental está encaminada a la determinación del grado de madurez térmica, obteniéndose asimismo, aunque con ciertas reservas, la llamada ventana de generación de los hidrocarburos líquidos, relacionados directamente con la formación del petróleo. Se considera que los resultados en este tipo de análisis son semicuantitativos, debido a que por su volatilidad, parte de los hidrocarburos gaseosos se pierden ocasionando que los valores obtenidos no sean absolutos.

Se considera mucho más confiable el análisis que se realiza en las fracciones de hidrocarburos más pesados (de 12 átomos de carbono en adelante), debido a que por su alto peso molecular se conservan durante un tiempo bastante prolongado en la roca.

Por lo que respecta al tipo de muestras empleadas en los análisis (canal y núcleo), se piensa que éstas últimas, en términos generales, son mejores para la prospección petrolera en virtud de que, durante su muestreo y envío para su análisis, se encuentran sometidas a una menor influencia de factores contaminantes que las muestras de canal, que en muchos de los casos muestran un alto grado de contaminación ocasionado por los lodos empleados en la perforación en cuya composición hay una serie de sustan-

cias orgánicas e inorgánicas que alteran los resultados obtenidos y por tanto, la interpretación de los mismos.

En el caso del análisis por gasometría, los resultados obtenidos deberán ser considerados solamente como el inicio del proceso en la exploración petrolera como un método para discriminar áreas favorables y desfavorables. Estos estudios deberán ser complementados por otra serie de análisis tales como la cuantificación del carbono orgánico, el análisis por pirólisis y el estudio de la composición del extracto soluble en cloroformo, el cual para que pueda ser estudiado en detalle será separado en fracciones, las que a su vez se analizarán para determinar el grado de evolución de los hidrocarburos y productos formados. Entre otros análisis se realizarán los estudios por infrarrojo, cromatografía en fase de vapor y espectrometría de masas.

Asimismo, en la roca extraída, se efectuará la extracción del kerógeno, el cual se estudiará por las técnicas de infrarrojo y análisis elemental para poder determinar la calidad y tipo de materia orgánica presente en la roca.

Análisis por gasometría

El estudio de la composición de los hidrocarburos gaseosos (C_1-C_4) en muestras de canal (también llamadas recortes) ha sido empleado por una serie de autores para identificar los diversos estados de madurez térmica en la materia orgánica, aplicando los resultados en la prospección de yacimientos de petróleo y/o gas; personalmente, el que suscribe, considera que los resultados con semicuantitativos, sin embargo se trata de una buena arma para discriminar áreas favorables y desfavorables pero estos estudios se deberán complementar con análisis más detallados realizados en las fracciones pesadas (compuestos con más de 12 átomos de carbono).

Muestreo y análisis

Las muestras de canal se lavan con agua en la boca del pozo, se envasan en botes de lámina, en los cuales 2/3 partes del volumen total corresponde a la muestra con agua; al bote se le añade un bactericida, se sella y se envía al laboratorio para su análisis.

Una vez en el laboratorio la muestra es analizada por la técnica de cromatografía en fase de vapor. La primera determinación se realiza en el espacio libre de aire del bote y, posteriormente la muestra de roca es triturada en un molino con recipientes especiales; debido al proceso de molido los hidrocarburos gaseosos son liberados.

Se cuantifican los resultados obtenidos, a través de un cromatograma estándar en el cual los contenidos de metano, etano, propano, isobutano, butano, isopentano y pentano son conocidos.

La Compañía Geochem en Houston, aplica la siguiente escala para determinar la llamada ventana del petróleo.

Contenido de hidrocarburos gaseosos (ppm)	Potencial
0-500	pobre
500-1,000	regular
1,000-5,000	moderadamente rico
5,000-50,000	rico
50,000-100,000	muy rico
Mayor de 100,000	excelente

La Compañía Suntech emplea no sólo el estudio de los hidrocarburos gaseosos sino también el de los hidrocarburos líquidos C_5-C_7 (rango de las gasolinas) para la determinación de la humedad del gas, estableciendo una serie de valores aplicados a la prospección de intervalos estratigráficos que pueden originar hidrocarburos líquidos, a saber:

1) Humedad del gas mayor del 30% (C_1- C_7)
2) Contenidos mayores de 5,000 ppm de C_1 (metano)
3) Contenidos mayores de 1,000 ppm de C_2 a C_4 (de etano a butano)
4) Contenidos de 1,000 ppm de C_5 - C_7 (pentano a heptano)

Debe considerarse, sin embargo, que el contenido de C_5 a C_7 es bastante variable.

Entre otros estudios efectuados, tenemos los siguientes:

Evans y Staplin (1971) realizan estudios sobre hidrocarburos gaseosos adsorbidos (C_1-C_4), en unión con análisis ópticos de TAI (índice de alteración térmica) y Ro (reflectancia de la vitrinita). A partir de los resultados obtenidos se determinan tres facies orgánicas metamórficas: 1) inmadura, 2) madura y 3) metamórfica. Empleando el análisis de los hidrocarburos gaseosos en la muestra, concluyen que la facie madura corresponde a un porcentaje de 30% o más de gas húmedo y se determina de acuerdo a la siguiente relación:

$$\% \text{ de gas húmedo} = \frac{\Sigma C_2+C_3+iC_4+C_4}{C_1+C_2+C_3+iC_4+C_4} \times 100$$

Este límite del 80% no puede considerarse general, ya que está sujeto a los diferentes factores que controlan la desadsorción del gas en la muestra.

Snowdon y McCrossan (1973), por medio del estudio de los gases desadsorbidos durante el molido de la muestra, definen la zona madura cuando se tiene una proporción de gas húmedo superior al 50%. Este valor ha sido profusamente aceptado (Rashid y McAlary 1977, Purcell, et al, 1978 y 1979 y Rashid, et al, 1980).

Para Powell (1978) y Powell et al (1978) una proporción de 30% de gas húmedo representa el inicio de la evolución en el estado maduro mientras que por abajo del 60% el estado pleno de madurez será alcanzado.

El estado o facie marginalmente madura está precedido por un estado de gas seco, reconocido en los estudios realizados en Labrador (Canadá) por Kubler (1979) y Bertrand et al (1981), los cuales corresponden al gas seco de la zona inmadura propuesta por Evans y Staplin (1971).

En los estudios realizados por Kubler, Bertrand y Desjardins (1979-1982) en la Península de Labrador (Canadá), la finalidad es determinar la similitud o diferenciación entre los estudios efectuados en el espacio libre del bote (GAB) y el estudio realizado en la muestra molida (GAM). Entre las conclusiones obtenidas en estos dos tipos de análisis tenemos las siguientes:

1) La distribución de frecuencias (método estadístico) de las muestras GAM y GAB son similares en cuanto a una relación logarítmica normal.

2) La composición del GAB es diferente a la del GAM, las muestras en el espacio libre de aire (GAB) son ricas en gas seco y en etano, mientras que el contenido de gas obtenido del molido de las muestras (GAM) es rico en propano y butano.

3) Aunque de composición diferente, los contenidos del GAB son directamente proporcionales al GAM.

4) Los gases húmedos en el GAB presentan un comportamiento con respecto al metano, casi idéntico al de los gases húmedos en el GAM, aunque entre los dos es más homogéneo el de los gases húmedos del GAM.

5) La zonificación térmica en base a los valores de MES (estado superior al metano seco, que comienza entre los 30 y 40°C) y el estado CS (de gas a condensado), obtenidos del análisis de los respectivos valores logarítmicos de gas adsorbido, son casi idénticos para los dos tipos de gas, GAM y GAB.

6) A esta zoneografía térmica se le podía añadir el inicio de la FHP (ventana del aceite), identificable gracias a la prospección de gas húmedo y a la relación iC_4/C_4 (menor de 1), las cuales pueden ser modificadas por los valores logarítmicos y dar resultados equivocados.

Es conveniente emplear los valores logarítmicos para las correlaciones en lugar de los valores brutos con el fin de obtener resultados más selectivos y coherentes.

Desde el punto de vista económico, el análisis del gas en el espacio libre del bote es suficiente para determinar una zoneografía precisa de los gases adsorbidos si los criterios y el tratamiento matemático apropiados se aplican.

Haciendo referencia al trabajo de Kubler (1982) podemos observar que después de Sokolov (1967), Kartsef et al (1971), Le Tran et al (1974), Tissot et al (1974), Tissot y Welte (1978) y Bertrand et al (1980) todos los esquemas de distribución de los hidrocarburos en función de la temperatura presentan la zoneografía siguiente:

1) Cerca de la superficie, se le atribuye al metano un origen biológico o biogénico.

2) Una zona baja en contenido de gas y extractos orgánicos.

3) La producción de hidrocarburos líquidos (la ventana potencial de aceite FHP) equivalente al estado de la catagénesis.

4) La producción de gas y condensado o gas húmedo.

5) La producción de metano, gas seco (con producción eventual de ácido sulfhídrico).

El autor indica que los estudios realizados en los hidrocarburos gaseosos superficiales deberán de ser complementados con el análisis de los extractos orgánicos (Kubler).

Análisis de hidrocarburos del rango de las gasolinas

El análisis de los hidrocarburos del rango de las gasolinas (C_5-C_7) ha sido empleado para estudiar el grado de maduración de la materia orgánica y su proyección hacia la prospección de los hidrocarburos gaseosos y líquidos en yacimientos comerciales.

Los hidrocarburos del rango de las gasolinas no se encuentran presentes en sedimentos recientes o inmaduros.

El método de análisis de estas fracciones ligeras está basado en la extracción de la misma, la cual se puede realizar de varias maneras (Leythaeuser et al, 1978), a saber: calentar el recipiente conteniendo la muestra (un bote sellado generalmente) a temperaturas abajo de 100°C y enseguida moler la muestra rápidamente, lo cual incrementa el contenido de los hidrocarburos en el espacio vacío del bote. Otro proceso de extracción consiste en movilizar los hidrocarburos del recipiente a una trampa fría. La movilización se realiza mediante una combinación de calentamiento y molido a presión reducida o con la ayuda de gases auxiliares inertes.

Los gases extraidos son analizados por la técnica de cromatografía en fase de vapor, empleando columnas capilares (de 50 m ó más) para efectuar la separación de los hidrocarburos. De los hidrocarburos graficados en el cromatograma, es posible la identificación de aproximadamente 29 compuestos.

Esta es una semblanza acerca de los métodos gasométricos y sus aplicaciones en la prospección de petróleo y gas. A continuación pasaremos al estudio de muestras de subsuelo en las fracciones más pesadas (compuestos con más de 12 átomos de carbono).

Análisis geoquímicos no gasométricos empleados en la determinación del potencial generador, almacenador y de madurez térmica de las rocas

Considerando que la falla principal en la prospección geoquímica es la relativa a la contaminación y selección adecuada de las muestras (lo cual ocasiona falsos resultados), es de vital importancia contar con muestras lo menos contaminadas posibles y que sean representativas para poder obtener resultados confiables y reproducibles.

En términos generales el procedimiento analítico empleado en los estudios de rocas así como la aplicación de los resultados obtenidos es la siguiente:

Selección de muestras

Es conveniente realizar un muestreo, en el cual se apliquen tanto criterios de tipo geológico como geoquímico. Las muestras seleccionadas podrán ser de canal (las más frecuentes pero poco convenientes), superficiales y núcleos.

Si la persona que va a realizar el análisis no es la misma que colectó la muestra, lo cual es muy común, se deberá realizar una revisión de las mismas para determinar el grado de contaminación debido a los fluidos de perforación e incorrecto envasado (muestras de canal), al intemperismo (muestras superficiales), así como a cierta contaminación superficial debida principalmente al material empleado para marcar las muestras y también, aunque ocasionalmente, a cierto grado de oxidación (muestra de núcleo).

La contaminación se elimina, en el caso de las muestras de canal, por medio de lavado, empleando agua. Desafortunadamente, dependiendo de la Litología (ciertas muestras tienden a absorber más los productos contaminantes) y del tiempo de contacto entre los fluidos de perforación y la muestra, se tendrá un mayor o menor grado de contaminación, motivo por lo cual nunca habrá la certeza de que la contaminación fue eliminada totalmente.

Por lo que respecta a las muestras superficiales y de núcleo, se les elimina la parte externa trabajándose con la parte fresca de la roca. Las muestras se deberán colocar en bolsas de manta y no numerar directamente sobre ellas debido a que los marcadores, como lápices grasos y plumones, contaminan las muestras.

Secado, triturado y molido de las muestras

En el caso de las muestras de canal, se colocan en tamices (200 a 400 micrones según la finura) y se lavan al chorro del agua, secándose posteriormente; por lo que respecta a las muestras de núcleo y superficiales deberán ser trituradas y secadas antes de molerse.

El secado se realiza colocando la muestra en cápsulas de porcelana, las cuales se introducen en una secadora a temperaturas entre 38 y 40°C.

El tiempo de secado dependerá de lo higroscópico de las muestras (máximo dos días).

Una vez secadas, las muestras se muelen empleando recipientes especiales de carburo de tungsteno. Con el molido de las muestras termina la parte correspondiente al acondicionamiento de tipo mecánico de las mismas. De la uniformidad del molido dependerá que el ataque posterior a la muestra (con los diversos ácidos y reactivos), sea lo más homogéneo posible obteniéndose, por tanto, resultados geoquímicos exactos y reproducibles.

Análisis selectivos cuantificación del carbono mineral y orgánico

A continuación se realizan tres análisis paralelos: la cuantificación del carbono mineral y orgánico y el estudio por medio del Rock-Eval (pirólisis), empleados para seleccionar las muestras que reúnan las características de generadoras y/o acumuladoras.

La determinación del carbono orgánico y de los carbonatos se efectúa en una misma muestra. El método analítico consiste en pesarla y añadirle un volumen determinado de ácido clorhídrico 2N. Se deja que el ácido actúe de un día para el otro, calentándose posteriormente con el objeto de eliminar los carbonatos remanentes (dolomías). A continuación se titula el exceso de ácido mediante un potenciómetro (empleando una solución de hidróxido de sodio 1.66 N para la titulación).

El análisis de los carbonatos se realiza por dos razones, la primera para determinar la litología mediante la cual es posible establecer correlaciones, y la segunda, para poder cuantificar el carbono orgánico en una muestra libre de carbonatos.

A continuación, la muestra se filtra al vacío en los crisoles de combustión del determinador de carbono, se seca (40-50°C) realizándose al día siguiente la cuantificación del carbono orgánico para lo cual, al crisol conteniendo la muestra, se le añaden dos medidas de acelerador de fierro y una medida de acelerador de cobre con el objeto de fundirla totalmente. A continuación, el crisol se coloca en el horno de combustión del determinador de carbono calentado a 1500°C, pasando una corriente de de 2 litros de oxígeno/minuto; el carbono se transforma en bióxido y monóxido de carbono; la medición en el aparato se realiza mediante una celda de conductividad térmica, obteniendo directamente el porcentaje de carbono orgánico.

La determinación del contenido de carbono orgánico es muy importante porque nos permite determinar el probable potencial generador de la roca.

La mayoría de las personas que realizan la interpretación de los resultados del contenido de carbono orgánico para determinar el potencial generador de la roca, citan el criterio seguido por Gehman (1962), el cual considera que para muestras terrígenas el mínimo es de 0.5% en peso y para las muestras marinas es de 0.25%. Sin embargo se ha observado que las buenas rocas generadoras presentan contenidos de carbono orgánico más altos, por ejemplo en los casos de los depósitos Cherokee (Oklama y Kansas) entre 1.6 y 2% de carbono orgánico, en la Cuenca de Los Angeles, 2.9% y en la Cuenca, de Ventura, 2.1%, entre otras.

Los valores utilizados por el IFP, ya fueron mencionados con anterioridad, considerándose que representan porcentajes más acordes con la realidad, a saber:

% Carbono orgánico	Potencial
0.01 - 0.2	Muy pobre
0.21 - 0.5	Pobre
0.51 - 1.0	Regular
1.01 - 3.0	Rico
Mayor de 3.0	Muy rico

Análisis por medio del Rock-Eval (Pirólisis)

El siguiente análisis que se realiza es el de la determinación por medio del Rock-Eval (pirólisis), empleándose un aparato por medio del cual es posible determinar cualitativa y cantitativamente los hidrocarburos formados del tipo del petróleo, los que potencialmente se pudieran generar a partir de la materia orgánica insoluble (kerógeno) y el bióxido de carbono proveniente de los compuestos oxigenados orgánicos que se encuentran contenidos en una muestra de roca (100 mg), la cual es calentada bajo una atmósfera inerte de hielo. En el aparato se efectúa una programación de temperatura que va de 250 a 550°C; el tiempo de análisis es de aproximadamente 30 minutos.

A partir de esta determinación es posible obtener los siguientes parámetros:

Q_1 = hidrocarburos formados del tipo del petróleo (cuantificación de la acumulación) reportados en Kg de hidrocarburos/tonelada de roca.

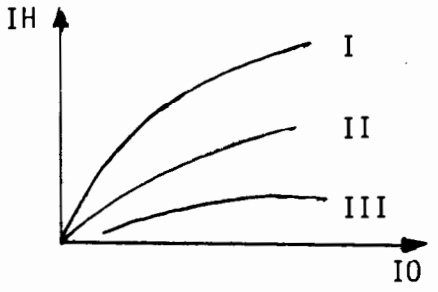
Q_2 = hidrocarburos pesados pirolizables (determinación del potencial generado) informado en Kg de hidrocarburos/tonelada de roca.

Q_3 = bióxido de carbono proveniente del oxígeno contenido en los compuestos orgánicos (empleado para la determinación del potencial generador) reportado en Kg de CO_2/tonelada roca.

IH = índice de hidrógeno = Q_2/carbono orgánico (empleado para determinar la calidad y tipo de materia orgánica, así como el potencial generador). Este índice se informa en mg de hidrocarburos pesados pirolizables/g de carbono orgánico.

IO = índice de oxígeno = Q_3/carbono orgánico (empleando para determinar la calidad y tipo de materia orgánica, así como el potencial generador). Este índice se reporta en mg de CO_2 proveniente del oxígeno contenido en los compuestos orgánicos /g de carbono orgánico.

Los índices de hidrógeno y oxígeno, al ser graficados, van a servir para determinar, como ya se mencionó, la calidad y tipo de la materia orgánica.



I Marino, II Marino de menor calidad o una mezcla de material marino y terrígeno con predominio del primero y III, material terrígeno o marino degradado.

La principal producción en el caso del material de tipo I, será de aceite y gas con predominio del primero. En el caso de la materia del tipo II, se obtendrá aceite y gas pero en cantidades menores. Se considera que la mayor proporción de los petróleos conocidos se originan a través de este tipo de materia orgánica, y finalmente, en el caso del tipo III, el principal producto es gas o nada.

Temperatura máxima de pirólisis. Se obtiene al determinar el máximo del pico S_2; se emplea con ciertas limitaciones para conocer el grado de maduración de la materia orgánica insoluble (kerógeno).

Todos los parámetros arriba señalados, se determinan a partir de tres curvas o picos. El S_1 corresponde a los hidrocarburos formados del tipo del petróleo, el S_2 a los hidrocarburos pesados pirolizables (kerógeno) y el S_3 representa el CO_2 provenientes del oxígeno orgánico.

Para poder cuantificar los valores de estos tres picos, se emplea un estándar, en el cual se conocen los valores de Q_1, Q_2, Q_3 y carbono orgánico.

El IFP presenta una tabla a partir de la cual es posible determinar el potencial almacenador y generador de las muestras de roca, aplicando valores estadísticos para su evaluación. Estos son los siguientes:

Potencial petrolero (Q_1+Q_2)

Kg de hidrocarburos/ Tonelada de roca	Potencial
0.01 - 0.50	Muy débil
0.51 - 2.00	Débil
2.01 - 5.00	Medio
5.01 - 20.0	Bueno
Mayor de 20.0	Muy bueno

Indice de hidrógeno (IH)

mg de hidrocarburos pesados pirolizables/ g de carbono orgánico	Potencial
0 - 100	Débil
101 - 300	Medio
301 - 600	Fuerte
Mayor de 600	Muy fuerte

Indice de oxígeno (IO)

mg de CO_2 proveniente del oxígeno orgánico/g de carbono orgánico	Potencial
0 - 50	Muy débil
51 - 100	Débil
101 - 200	Medio
201 - 400	Fuerte
Mayor de 400	Muy fuerte

Temperaturas máximas de pirólisis

Temperatura menor de	430°C	Muestra inmadura
Temperatura entre	430-360°C	Muestra madura
Temperatura mayor de	460°C	Muestra sobremadura

Los análisis del contenido del carbono orgánico y el estudio por medio del Rock-Eval son selectivos; a partir de ellos y en muestras escogidas, se realizará la cuantificación del extracto bituminoso o materia orgánica extraible (EOM).

Determinación del grado de madurez de los hidrocarburos generados con base en el estudio de la materia orgánica soluble (bituminosos)

Estos estudios se emplean para evaluar el potencial de los hidrocarburos generados con base en una serie de análisis que nos van a servir para determinar el tipo o clase y la proporción de los compuestos formados.

Entre las determinaciones realizadas tenemos las siguientes:

1) Extracción de la materia orgánica soluble (bituminosos)
2) El análisis por infrarrojo del extracto total
3) La separación cromatográfica en fracciones
4) El análisis por cromatografía en fase de vapor de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos
5) El análisis por espectrometría de masas de las fracciones arriba señaladas.

Extracción de la materia orgánica soluble (E O M)

La técnica seguida en el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) es la misma que la del IFP (Instituto Francés del Petróleo). La extracción se realiza durante 48 horas continuas, empleando equipos soxhlets con matraz y refrigerantes con capacidad para extraer entre 50 y 250 gramos de roca utilizando cloroformo como disolvente. Al final se obtiene el extracto total, el cual es concentrado y pasado por una columna con polvo de cobre con el objeto de eliminar el azufre elemental. Al terminar este paso obtendremos el extracto libre de azufre.

La presencia de cantidades importantes de extracto total es necesario pero no suficiente para la identificación de un sedimento como generador.

Nixon (1973) emplea los valores del extracto total para realizar estudios de evaluación de rocas generadoras. La tabla propuesta por el citado investigador es la siguiente:

Concentración del EOM en ppm	Potencial
0 - 200	Pobre
200 - 500	Marginal
500 - 1000	Adecuado
Mayor de - 1000	Rico

Algunos autores opinan que cuando se presentan valores menores de 200 ppm, no se tienen posibilidades en el sedimento como generador.

El que suscribe considera que se deben tener valores superiores los 1000 ppm para que el sedimento tenga posibilidades comerciales de ser buen generador.

En cuanto a las mezclas empleadas para la extracción, éstas son variables; son las más conocidas el cloroformo, metanol-benceno, etanol-benceno y etanol-diclorometano-tolueno.

Asimismo, en muchos casos se utilizan técnicas de extracción en vasos de precipitado empleando calentamiento en parrillas y agitación (cantidades menores de 10 g de muestra).

Análisis por infrarrojo del extracto total

Este tipo de análisis emplea la excitación de la materia orgánica por medio de radiaciones infrarrojas. La región ordinaria del Infrarrojo va desde los 4000 cm^{-1} hasta los 667 cm^{-1}, el cercano Infrarrojo entre 12500 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} y el lejano Infrarrojo de 667 cm^{-1} hasta 50 cm^{-1}.

La radiación es conocida por Infrarrojo por encontrarse "más allá del rojo". La interacción de esta radiación con la materia orgánica es a nivel molecular y se manifiesta por una serie de cambios energéticos, asociados con movimientos vibracionales y rotacionales en las moléculas.

En el caso de nuestro estudio el espectro se corre entre los 4000 cm^{-1} y los 400 cm^{-1} y tiene por objeto determinar el grado de evolución de la materia orgánica con base en la mayor o menor proporción de una serie de bandas relacionadas con la composición global del extracto. Así, hablaremos de una alta evolución cuando sean abuandantes las bandas debidas a uniones C-H (provenientes de los hidrocarburos saturados) y de baja magnitud las uniones oxigenadas, relacionadas con los compuestos polares (presentes en los productos pesados); se determinan, asimismo, las uniones de tipo aromático C = C, las cuales se emplean también para determinar el grado de evolución del extracto o de la muestra de crudo.

Las principales bandas empleadas son las siguientes:

Grupos alifáticos (saturados) señales a: 2920 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} y 1375 cm^{-1} y 720 cm^{-1} .

Grupos oxigenados (compuestos polares) señales a: 3300 cm^{-1}, 1700 cm^{-1}, 1090 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} .

Grupos aromáticos 1650-1600 cm^{-1} y 900 cm^{-1} .

Separación en fracciones por cromatografía de líquido

Para efectuar esta separación se pueden emplear diversas técnicas, a saber: cromatografía en capa delgada (cromatoplaca), cromatografía en columna (cromatocolumna) y cromatografía de líquidos de alta presión empleando un cromatógrafo de líquidos.

La técnica a la cual haremos referencia es la de la cromatoplaca en la cual se emplean cantidades de extracto del orden de 30 a 70 moligramos, los cuales se aplican en placas de vidrio de 20 x 20 cm con sílica gel como adsorbente. La fase móvil colocada en una cuba de vidrio es ciclohexano. Para efectuar la separación se emplea sulfato de berberina como relevador, y radiación ultravioleta (254 nm y 366 nm) para marcar y separar las fracciones, las cuales son solubilizadas con cloroformo. Cada fracción se pesa y se considera que la suma de los pesos de las tres fracciones obtenidas, a saber: 1) hidrocarburos saturados, 2) hidrocarburos aromáticos y 3) productos pesados (resinas + asfaltos + compuestos polares) es igual al 100%, como los pesos de cada fracción son equivalentes a un determinado porcentaje.

La proporción de cada fracción nos va a servir para determinar el grado de evolución del extracto; contenidos importantes de hidrocarburos saturados indican una alta evolución. Por el contrario, altas proporciones de productos pesados son un índice de inmadurez o baja evolución. A mayor evolución tendremos una mayor similitud entre el extracto y la muestra de crudo.

La suma de los hidrocarburos saturados y los hidrocarburos aromáticos es equivalente a los hidrocarburos totales, los cuales han sido empleados para determinar características de rocas generadoras.

Entre los criterios de mayor aplicación tenemos el de Philippi (1957) el cual nos presenta la siguiente tabla:

Contenido de hidrocarburos en ppm	Potencial
0 - 50	Muy pobre
50 - 150	Pobre
150 - 500	Moderado
500 - 1500	Bueno
1500 - 5000	Muy bueno
Mayor de 5000	Excepcional

Otro autor, Baker en 1972, propone una tabla efectuando una agrupación de la de Philippi.

Contenido de hidrocarburos en ppm	Potencial
0 - 50	Inadecuada
50 - 1000	Común y adecuada
1000 - 6000	Lo mejor

Asimismo, Philippi aplica la relación Hidrocarburos/Carbono Orgánico para determinar rocas generadoras con base en la siguiente escala:

Hidrocarburos/carbono orgánico	Evaluación
Menor de 0.03	Se ha generado escasa proporción de crudo
0.03 - 0.120	Roca generadora
Mayor de 0.120	Roca sobresaturada de hidrocarburos

Al aumentar la relación hidrocarburos/carbono orgánico, aumenta la maduración.

Análisis por cromatografía en fase de vapor

El estudio por cromatografía en fase de vapor se realiza en las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos, obtenidas de la separación en fracciones.

La cromatografía en fase de vapor es una técnica física de separación mediante la cual es posible separar mezclas bastante complejas. Emplea los principios de la cromatografía en columna y de la destilación fraccionada y se basa en la diferencia de afinidad y de distribución (entre una fase móvil y una estacionaria) de los diferentes compuestos constituyentes de una mezcla.

En este análisis se estudian dos fracciones: 1) los hidrocarburos saturados y 2) los hidrocarburos aromáticos.

Hidrocarburos saturados

El estudio de esta fracción va a servirnos para darnos una mejor idea del grado de maduración del extracto contenido en la muestra, el cual estará determinado por la proporción de una serie de compuestos, así como su distribución.

En el caso de esta fracción, los datos del cromatograma que se van a emplear son los referentes a los porcentajes de n parafinas (conteniendo de 15 a 35 átomos de carbono) y de isoprenoides (con 15 a 25 átomos de carbono), encaminados a determinar el grado de evolución de los extractos. Se ha observado que los contenidos elevados de parafinas con 15 a 25 átomos de carbono son indicio de un alto grado de maduración; por el contrario, cuando el predominio en la muestra se desplaza hacia parafinas con 25 a 35 átomos de carbono, se estará hablando de un bajo grado de evolución o maduración.

Por lo que se refiere a los isoprenoides, que son compuestos provenientes de la materia orgánica original, cuando su proporción sea elevada, hablaremos de muestras menos maduras; por el contrario, la evolución mayor se tendrá al disminuir estos isoprenoides (siendo los más empleados para efectuar estos estudios el pristano y el fitano con 19 y 20 átomos de carbonos respectivamente). Estos isoprenoides se consideran como fósiles o trazadores geoquímicos.

En cuanto a la distribución de compuestos de tipo nafténico, se realiza una observación directa del cromatograma. Una muestra poco evolucionada contiene naftenos de tres a seis ciclos abundantes y escasos naftenos con uno y dos ciclos; en el caso de las muestras evolucionadas será al contrario.

Las condiciones de análisis, tanto en la fracción de hidrocarburos saturados como aromáticos, son las mismas, a saber:

Columna de acero inoxidable de 25 m de largo x 0.5 mm de diámetro interno.

Fase estacionaria OV-17

Fase móvil: nitrógeno a 3 ml/minuto

Temperatura programada entre 120-280°C

Temperatura del detector e inyector 300°C

Uno de los parámetros más empleados para la determinación del grado de maduración de los extractos y para efectuar las correlaciones aceite-roca generadora y aceite-aceite es el relativo a la distribución de las parafinas normales, observándose que la forma y distribución de los compuestos en el cromatograma varían con el grado de maduración de la muestra.

Indice de preferencia de carbono (CPI)

El índice de preferencia de carbono (CPI) es un parámetro geoquímico en el cual se emplea la relación de las parafinas con átomos de carbono impar y las parafinas con átomos de carbono par.

En el cálculo original, efectuado por Bray y Evasn (1961), se realiza la determinación del CPI, con base en la distribución de las parafinas normales que contienen de 24 a 34 átomos de carbono, empleando la siguiente ecuación.

$$CPI = \frac{1}{2}\left[\frac{\sum_{25}^{33}\text{Parafinas con átomos de C impar}}{\sum_{26}^{34}\text{Parafinas con átomos C par}} + \frac{\sum_{25}^{33}\text{Parafinas con átomos de C impar}}{\sum_{24}^{32}\text{Parafinas con átomos de C par}}\right]$$

Este valor del CPI se aplica en la determinación del grado de maduración de los extractos de roca y de sedimentos, así como también en el análisis de muestras de aceite.

De los estudios arriba señalados, se determinó que, cuando la relación de parafinas con átomos de carbono impar y las parafinas con átomos de carbono par es próxima a la unidad, estaremos hablando de muestras maduras.

Bray y Evans (1961 y 1965) realizan estudios en sedimentos recientes, en lutitas del Cretácico y en muestras de crudo, detectando que en los sedimentos recientes el predominio de los compuestos con átomos de carbono impar es muy alto, obteniendo valores de CPI de 5.5; en los extractos de las lutitas estudiadas, obtuvieron CPI de 1.25; mientras que en los crudos, el valor fue de 1.01.

En términos generales se puede afirmar que en rocas maduras para la generación de hidrocarburos, los extractos presentan valores de CPI entre 0.9 y 1.2, valor que es también aplicable a las muestras de crudo.

Origen de la materia orgánica en relación al predominio impar o par

Se ha demostrado que el predominio de parafinas normales pares es típico en los medios carbonatados (marinos) y que frecuentemente va acompañado por el predominio del fitano y sobre el pristano (Waples et al, Welte et al, 1975). De esta manera, un aceite crudo con las características anteriores presenta grandes posibilidades de haberse originado a partir de rocas marinas.

Por el contrario, cuando el predominio tanto en los extractos de roca como en el crudo mismo es de naturaleza impar, especialmente en el intervalo de C_{27} a C_{33}, estaremos hablando de un origen a partir de material terrígeno; en estos extractos y aceites generalmente se presenta un ligero predominio del pristano sobre el fitano. Los aceites con estas características son generalmente de tipo costero.

Es decir, el predominio par o impar nos va determinar si se trata de materia orgánica de origen marino o continental. Según observaciones reali-

zadas por varios autores, Pelet (1980) entre otros, las plantas terrestres contienen cantidades importantes de ácidos orgánicos con átomos de carbono par, los cuales al descarboxilarse, originan parafinas con átomos de carbono impar.

En términos generales, esta relación impar/par puede ir de 1 hasta 10.

Algunos autores utilizan el rango total de hidrocarburos parafínicos pesados, presentes en muestras de crudos y en extractos de roca para determinar el predominio de la paridad o la imparidad (15 a 35 átomos de carbono generalmente).

Aplicación de los isoprenoides

Como ya se indicó anteriormente, los isoprenoides son compuestos provenientes de la materia orgánica original, recibiendo el nombre de "fósiles geoquímicos" y han sido empleados como otro parámetro para determinar el grado de maduración, tanto en extractos de roca, como en aceites.

En el caso de nuestro estudio, como ya se indicó, se emplean los isoprenoides con 15 a 25 átomos de carbono. De ellos, los más utilizados son el pristano (C_{19}) y fitano (C_{20}); ambos se derivan del fitol de las plantas, el cual a su vez es un producto de la hidrólisis de la clorofila.

En términos generales se ha visto que cuando se presenta un predominio del pristano sobre el fitano, se estará hablando de muestras inmaduras; por el contrario, cuando el contenido de ambos está equilibrado o bien existe un predominio del fitano, se hablará de una muestra madura.

Esta relación de pristano/fitano se ha empleado asimismo, para determinar ambientes (oxidante o reductor), siendo el pristano un producto de la oxidación del fitol relacionado con ambientes oxidantes; por el contrario el fitano, producto de la reducción del fitol, estará relacionado con ambientes reductores.

Sin embargo, para efectos de la determinación del grado de madurez del extracto y de los aceites, se deberán tomar en cuenta varios parámetros y no emplearlos individualmente, pues se pueden cometer errores de interpretación.

Frecuentemente también se han empleado las relaciones de pristano/C_{17} o fitano/C_{18} para evaluar el grado de maduración. Mientras más altas sean estas relaciones, menor será el grado de evolución.

Hidrocarburos aromáticos

En el caso de la fracción aromática. el análisis por cromatografía en fase de vapor no es tan especializado ya que no se efectúa ni la cuantificación ni la identificación individual de los compuestos, sólo se consideran las fracciones (monoaromáticas, diaromáticas y poliaromáticas). Estos análisis son en realidad considerados como una especie de imágenes fotográficas para agrupar según las diferencias que se presenten a través de todo el cromatograma.

La distribución de los hidrocarburos aromáticos está relacionada con el grado de evolución o maduración de la muestra. En un principio, al inicio de la formación de los hidrocarburos a partir de la materia orgánica, se produce la pérdida de cierto tipo de compuestos aromáticos, sin embargo conforme aumenta la evolución, los compuestos tienden a ser más estables aumentando la proporción de aromáticos.

Las moléculas tetracíclicas y pentacíclicas, especialmente en el nivel de C_{27}-C_{31}, están relacionadas con estructuras de productos naturales de tipo esteroide y triterpenoide, derivados más o menos de la materia orgánica original de los sedimentos. Este material contiene generalmente un solo anillo aromático (Tissot et al, 1971).

En muestras más profundas disminuye progresivamente la importancia de las estructuras policíclicas, predominando las estructuras no cíclicas, seguidas de los naftenos mono y bicíclicos y los hidrocarburos aromáticos (generalmente del tipo del naftaleno y fenantreno).

En esta fracción aromática total se encuentran presentes los compuestos de tipo tiofénico, que son aquellos en los cuales uno o dos átomos de carbono son sustituidos por azufre. Este tipo de compuestos son muy importantes pues resisten altas temperaturas y procesos de degradación, siendo empleados frecuentemente en correlaciones de roca-aceite y aceite-aceite.

Los tipos de compuestos presentes son los benzotiofénicos, dibenzotiofénicos y naftobenzotiofénicos, los cuales se distribuyen de la siguiente manera:

Benzotiofénicos, a través de todo el cromatograma

Dibenzotiofénicos, a partir de la segunda mitad del cromatograma.

Naftobenzotiofénicos, a partir del último tercio del cromatograma.

Para analizar estos compuestos se emplea un detector fotométrico de flama, el cual es sensible a los compuestos con azufre pero es prácticamente insensible a los aromáticos. Las condiciones del cromatograma son las mismas en cuanto al tipo de columna, fase estacionaria y fase móvil. Sin embargo varía el detector empleándose el arriba citado; otra condición diferente es la temperatura del detector (180°C).

El siguiente análisis que se efectúa en la prospección del subsuelo aplicado al análisis de extractos de rocas y aceites es el de la espectrometría de masas.

Análisis por espectrometría de masas

Por lo que respecta a la espectrometría de masas, es la última técnica empleada tanto en el análisis de extractos como de crudos. Su estudio está limitado a dos fracciones, la de los saturados y la de los aromáticos.

Antes de entrar en detalle acerca de la información que es posible obtener a partir de ella, hablaremos en términos generales del principio en que se basa la técnica.

Las moléculas están formadas por átomos, los cuales a su vez están constituidos por un núcleo y electrones que giran alrededor de él. Al ser impactados por una corriente eléctrica (voltaje) serán arrancados de su órbita, con lo que se crea un desequilibrio de cargas, obteniéndose una serie de iones que presentan una carga igual pero de signo contrario a la del electrón. Esta propiedad es la empleada por la espectrometría de masas.

La técnica a grosso modo consiste en lo siguiente: se introduce la muestra (normalmente en forma sólida) y se somete a un voltaje. Al producirse el impacto se generan los iones como consecuencia de la pérdida de uno o varios electrones de los compuestos. Este voltaje aplicado estará de acuerdo con la estructura molecular de los compuestos; los iones así formados son acelerados, orientados y seleccionados en función de la relación de masa a carga aplicada; primero saldrán los iones más pesados y posteriormente los más ligeros. CAda ión es graficado.

A partir de este análisis se puede obtener la siguiente información.

Análisis de hidrocarburos saturados por espectrometría de masas

Con esta técnica se determinará el % en volumen de los alcanos, isoprenoides y cicloalcanos o compuestos nafténicos (con 1 a 6 ciclos).

Por lo que respecta a las n parafinas y los isoprenoides su aplicación es la misma que en el caso de la cromatografía en fase de vapor, observándose que cuando se tiene abundancia de parafinas normales con 15 a 25 átomos de carbono se tendrá un mayor grado de madurez o evolución. Por el contrario, al presentarse una mayor proporción de parafinas conteniendo compuestos entre 25 y 35 átomos de carbono el grado de evolución es menor.

Por lo que respecta a los isoprenoides, una abundancia de éstos significa un menor grado de evolución.

En lo concerniente a los ciclanos se ha visto que cuando se tiene una gran proporción de compuestos con 3 a 6 ciclos se hablará de una menor evolución. Por el contrario, una proporción mayor de naftenos con 1 y 2 ciclos significan una mayor evolución. Esto se comprende ya que la materia orgánica original tiende a estar más estructurada y por tanto posee una mayor cantidad de compuestos con un alto porcentaje de ciclos, los cuales por efecto de la temperatura, la profundidad y el tiempo evolucionan a compuestos más simples (con una menor cantidad de ciclos).

Al igual que en el caso de la Cromatografía en fase de vapor, por medio de esta técnica, es posible cuantear compuestos individuales.

El equipo empleado es de alta resolución y el voltaje aplicado 70 eV.

Análisis de hidrocarburos aromáticos por espectrometría de masas

Por medio de la espectrometría de masas es posible determinar el % en peso y en moles de los compuestos aromáticos agrupados en familias, con fórmula general $Cn\ H_2n-p$ (donde n va de 10 a 35 y p de 6 a 28).

Se ha visto que en muestras someras o bien poco evolucionadas, los tipos predominantes son los que presentan las fórmulas generales $Cn\ H_2n-_{12}$, $Cn\ H_2n-_{14}$ y $Cn\ H_2n-_{14}$, los cuales corresponden a moléculas monoaromáticas que contienen uno o varios anillos saturados. En muestras más profundas o evolucionadas, la concentración máxima corresponde a los grupos $Cn\ H_2n-_{12}$ y $Cn\ H_2n-_{18}$, los cuales son del tipo de los di y triaromáticos (naftaleno y fenantreno) e inician la evolución hacia estructuras más estables o sea aquellas que contienen una mayor proporción de ciclos aromáticos.

En cuanto a su distribución por átomos de carbono, se ha visto que en las muestras someras se presenta un predominio en C_{17}-C_{19} y C_{27}-C_{30}, en muestras profundas decrece el % en masa de los hidrocarburos C_{27}-C_{30} mientras que en las más profundas o evolucionadas desaparece este predominio.

En la cuantificación de la fracción aromática total, también se efectúa la determinación de los compuestos tiofénicos, los cuales pueden presentar 1 ó 2 átomos de azufre, agrupándose en familias con fórmula general $Cn\ H_2n - p\ S$ ó $Cn\ H_2n-p2S$.

En la determinación por medio de espectrometría de masas se cuantifica la fracción total a la que se resta los valores de los compuestos tiofénicos para conocer el valor real de la fracción aromática (Roucaché et al, 1974).

Extracción y análisis del kerógeno

Un análisis que se realiza en las muestras extraidas (para hidrocarburos) es el del kerógeno cuyo estudio se efectúa en muestras previamente seleccionadas por medio de las técnicas del evaluador de rocas (Rock-Eval), carbono orgánico y del análisis por cromatoplaca y cromatocolumna.

Este estudio es de suma importancia, debido a que el kerógeno es la fuente potencial a partir de la cual se puede generar el petróleo y/o gas. Se sabe que el kerógeno es un conjunto de macromoléculas de estructuras muy complejas, las cuales, al ser degradadas por efecto de la temperatura y la profundidad, van a generar compuestos más simples que al ser sometidos a condiciones de temperatura y soterramiento, originarán los hidrocarburos del tipo del petróleo.

Mediante el estudio del kerógeno será posible determinar la calidad y tipo de materia orgánica presente a través de los análisis por espectroscopía en el Infrarrojo y la determinación elemental del carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Durante la primera etapa del análisis se realiza la extracción del kerógeno.

Extracción del kerógeno

El procedimiento consiste en la eliminación de la matriz mineral. Por medio del ataque con ácido clorhídrico se eliminan los carbonatos y empleando ácido fluorhídrico los silicatos, es decir, al final se tendrá la matriz orgánica, insoluble en disolventes orgánicos (kerógeno) y una determinada proporción de residuo mineral (inalterable por los ácidos) compuesto principalmente de sulfuros, siendo el más abundante la pirita. Este residuo recibe el nombre de cenizas, las cuales, cuando son abundantes, deberán ser eliminadas. El ataque se realiza en recipientes especiales de teflón, bajo una atmosfera inerte (nitrógeno) con agitación y calentamiento indirecto a 70°C.

Antes de ser analizado el kerógeno se realiza su acondicionamiento en desecadores al vacío, calentando la muestra a 90°C durante 2 horas, eliminando la humedad por medio de un sistema argón-vacío.

Análisis por infrarrojo

La espectroscopía infrarroja cuantitativa ha sido empleada para el estudio de los tres tipos o series de kerógenos.

El mayor o menor grado de evolución dependerá de la intensidad y proporción de las bandas atribuidas a uniones C-H (hidrocarburos saturados), C=O (compuestos polares) y C=C (hidrocarburos aromáticos).

Las tres principales bandas utilizadas en el estudio son las siguientes:

Unión	Longitud de onda (cm^{-1})
CH_2	2900
C=O	1710
C=C	1620

Para efectuar el análisis del kerógeno se deberá elaborar una pastilla que lo contenga, junto con una sal sólida (bromuro de potasio). El espectro se determina entre 4000 y 400 cm^{-1}.

Se ha demostrado que las muestras maduras presentan una banda muy amplia, debida a los compuestos alifáticos (2920 cm^{-1}) y una banda pequeña (en 1710 cm^{-1}) atribuida a los compuestos oxigenados.

Por el contrario, disminuye ostensiblemente la banda a 2920 cm^{-1} y aumenta la de 1710 cm^{-1} cuando se trata de muestras someras o poco evolucionadas (Durand et al, 1973 y 1975).

Se trata de estudios de tipo cuantitativo, por lo cual es necesario efectuar la medición superficial de las bandas, generalmente mediante un planímetro.

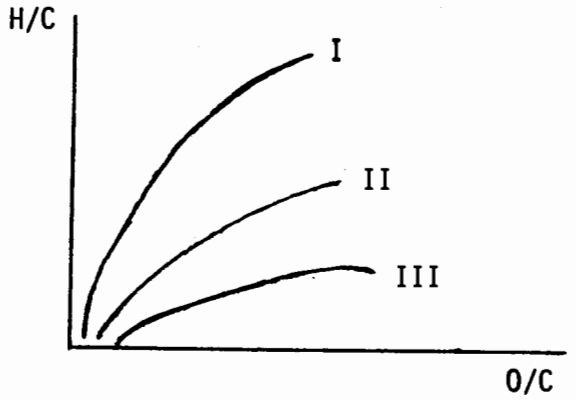
Complementario a este estudio está el del análisis de los kerógenos por medio de la composición atómica elemental del carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre.

Análisis elemental de los kerógenos

Este tipo de estudio nos va a servir para determinar, como ya se mencionó, la calidad y el tipo de la materia orgánica en función de establecer las relaciones atómicas H/C y O/C. Al graficarlas se obtienen tres tipos de curvas correspondiendo la del tipo I a muestras de medios marinos con excelente calidad de materia orgánica y gran potencial generador de hidrocarburos líquidos. Se trata de un kerógeno muy difícil de obtener.

Los del tipo II, correspondientes a medios iguales que los anteriores pero con una menor calidad de materia orgánica o bien representativa de una mezcla de material terrígeno y marino o lacustre, el potencial generador es inferior a las muestras del tipo I. A este tipo de kerógeno corresponde la generación de la mayor parte de los aceites producidos.

Por último los del tipo III, son característicos de material de tipo eminentemente continental o bien marinos o lacustres pero sometidos a una fuerte oxidación. Este material es un pobre generador de hidrocarburos líquidos, produciendo generalmente gas o carbón.



El método analítico consiste en efectuar una combustión (a 950°C) empleando oxígeno para transformar el C, H y N en una mezcla residual consistente en vapor de agua, bióxido de carbono y nitrógeno. Los productos gaseosos son transportados en el sistema por medio de helio, la mezcla es repartida en una serie de trampas y cuantificada por medio de detectores de conductividad térmica. Situada entre el primer par de celdas de detección se encuentra una trampa conteniendo un material deshidratante (perclorato de magnesio) que detiene al agua de la mezcla, cuantificándola y proporcionándonos el contenido de hidrógeno. Una determinación similar se efectúa a partir de un segundo par de celdas entre las cuales se encuentra una trampa que capta el bióxido de carbono (cuantificación del carbono). El gas residual consta ahora solamente de helio y nitrógeno, la mezcla pasa a través de una celda de conductividad, se compara el potencial obtenido en la misma con respecto a una celda donde se hace fluir helio puro; por diferencia, se obtiene la concentración del nitrógeno.

En el caso del análisis de oxígeno, la muestra es sometida al mismo proceso de combustión arriba citado. El oxígeno se transforma en bióxido de carbono, se detecta y mide de acuerdo a la secuencia seguida en la determinación del carbono.

El azufre orgánico se determina indirectamente ya que por medio del aparato se obtiene el azufre total (en forma de dióxido de azufre) y mediante el empleo de un equipo de absorción atómica se cuantifica el azufre inorgánico (en realidad lo que se determina es el fierro, considerando que se encuentra presente como pirita). La diferencia entre el azufre total y el azufre inorgánico constituye el azufre orgánico.

De acuerdo con los estudios realizados por Durand et al (1972), en el Toarciano de la cuenca de París, el carbono y el hidrógeno son los elementos mayores, representando aproximadamente más del 90% de la composición total del kerógeno.

Las proporciones de nitrógeno e hidrógeno varían poco y de manera aleatoria con la profundidad de enterramiento; por el contrario, los contenidos de los otros tres elementos varían ordenadamente con la profundidad, el carbono aumenta y el azufre y el oxígeno disminuyen.

En cuanto a las relaciones H/C y O/C y S/C, en función de la profundidad, se observa una disminución de las tres relaciones, más regular para el H/C y más rápida en el caso del O/C y S/C, proporcionando excelentes índices de evolución. El O/C y S/C sensibles a bajas profundidades y el H/C sensible a cambiar a grandes profundidades.

El autor menciona tres estados de diagénesis o estados de evolución: 1) diagénesis débil, 2) diagénesis media y 3) diagénesis fuerte, representativos de profundidades menores de 1000 m, entre 1000 y 3000 m y arriba de 3000 m respectivamente.

El proceso de la diagénesis conduce a un estado de carbonización con pérdida de oxígeno e hidrógeno. En la diagénesis débil tendremos relaciones de H/C y O/C altas; por el contrario, en la diagénesis fuerte estas relaciones son débiles o bajas.

El estudio del análisis elemental en unión con la determinación en el infrarrojo y el análisis óptico, proporcionan un buen apoyo en la cuantificación del potencial generador de los kerógenos así como en el grado de maduración de los mismos.

El siguiente paso en nuestro estudio es el referente a la correlación de aceites con rocas generadoras y a la correlación de aceite-aceite.

Correlación aceite-roca generadora

Uno de los objetivos básicos de la geoquímica es determinar cuál fue la roca que generó el aceite que se encuentra acumulado en el yacimiento.

Este tipo de correlación es más difícil que la correlación aceite-aceite, debido a que por causas del proceso de migración, frecuentemente se altera la composición del aceite en comparación con el extracto bituminoso producido en la roca generadora. Debido al fenómeno de migración, los crudos se enriquecen en compuestos saturados en primer término y en menor escala en hidrocarburos aromáticos, mientras que experimentan un empobrecimiento en compuestos pesados de tipo polar. Los hidrocarburos antes mencionados son, por tanto, más adecuados para la correlación aceite-roca generadora que los compuestos pesados (migraciones a distancias considerables).

Se piensa que existe un proceso de fraccionamiento durante la desorción y/o migración desde la roca generadora hasta la roca acumuladora. Si la absorción es importante como indican Young y McIver (1977), se presentará una diferencia apreciable entre rocas generadoras de tipo carbonatado y terrígenas, debido a que la primera contiene más materia orgánica amorfa marina que la segunda.

Analizando la composición por fracciones, vemos que en la roca generadora son fuertemente retenidos los compuestos oxigenados. La retención de compuestos con azufre y nitrógeno se presenta frecuentemente en las lutitas, pero es rara en los carbonatos.

Los datos de actividad óptica indican que los triterpenos tetra y pentacíclicos son de dos a tres veces más abundantes en la roca generadora que en el aceite, pero por lo que respecta al contenido total de compuestos naftênicos, éste es igual o mayor en el aceite que en la roca debido a la gran proporción de naftenos (con un ciclo) presentes en el crudo.

En cuanto a la relación de hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos, ésta es mayor en el aceite almacenado que en el extracto bituminoso. Baker (1962) reporta relaciones de saturados/aromáticos de 3.1 y 2.1 en los aceites Burbank y Trall, en comparación con valores de 1.3 y 0.8, presentes en extractos procedentes de lutitas. Gimplevitch (1960) nos indica altas relaciones de saturados/aromáticos en crudos rusos, en comparación con las rocas generadoras. El mismo autor menciona la presencia de perileno, un hidrocarburo aromático pentacíclico presente en la roca generadora pero no en el aceite.

Bray y Evans (1965) realizan un estudio estadístico que incluyó 76 extractos bituminosos procedentes de lutitas de edad desde el Ordovícico hasta el Cretácico, en las cuales se obtuvieron porcentajes de 22% de compuestos parafínicos en la fracción saturada en comparación con un promedio de 38% de los mismos compuestos hallados en 215 muestras de aceite.

Baker en (1962) realizó un estudio detallado del grupo cherokee, notando que el cambio fuerte en la composición del aceite ocurre al pasar de una litología a otra (de lutita a arena por ejemplo).

En los estudios efectuados por Baker (1962) y Vanderbroucke (1972) obtuvieron relaciones de saturados/aromáticos de 1.8 y 3.1 respectivamente. Baker concluye que el cambio mayor se presenta en el contacto lutita-arena.

Debido a las causas arriba citadas los parámetros empleados en este tipo de correlación deberán de incluir la información más completa posible acerca de los patrones de distribución de los hidrocarburos, empleándose moléculas muy específicas como los fósiles geoquímicos del tipo de los terpenoides y esteroides. Para realizar una confiable correlación, se deberán emplear diferentes intervalos de pesos moleculares; Tissot por ejemplo, cita en su libro el intervalo de 12 a 25 átomos de carbono para la correlación a partir de hidrocarburos saturados y aromáticos, mientras que en el caso de los hidrocarburos de tipo cíclicos emplea compuestos con más de 27 átomos de carbono.

En ocasiones, a pesar de contar con una información química bastante completa referente a los hidrocarburos totales (aromáticos saturados) y compuestos tiofénicos y aún en el caso del empleo de valores de relaciones isotópicas, no es posible establecer con exactitud el origen del aceite. Se considera asimismo de vital importancia la determinación de la natura-

leza nativa del material bituminoso en la probable roca generadora ya que en repetidas ocasiones la roca puede estar impregnada por material ajeno. Esta situación puede ser determinada mediante el empleo de las relaciones hidrocarburos/carbono orgánico total (superior a los 200 mg/g) y bituminosos/carbono orgánico (superior a los 300 mg/g).

Algunos de los más importantes ejemplos de correlación son presentados por Hunt en su libro.

Cuenca Uinta

Un buen ejemplo de correlación es el realizado en la Cuenca Uinta, donde Hunt et al (1954) realizan el análisis de varios cientos de rocas de afloramiento y de subsuelo (minas) para correlacionar materiales bituminosos como la ozoquerita, la albertita, la gilsonita y la wurtzilita con sus rocas generadoras. El tipo de análisis empleado es el infrarrojo, cromatografía líquida, índice de refracción y análisis elemental; mucho tiempo después confirma sus resultados mediante la espectrometría de masas.

La correlación fue posible debido al poco cambio en composición entre la roca y el bituminoso, ocasionada por una corta migración. Las diferencias más notables se presentaron entre los bituminosos nafténico-asfálticos provenientes de algas depositadas en facies lacustres abiertas de la formación Green River y las parafinas cerosas depositadas en las facies aluviales de la formación Wasatch.

Los estudios en la cuenca se realizaron en sedimentos en un temprano estado de maduración donde las temperaturas no eran lo suficientemente altas para formar el aceite. Estos fueron descubiertos en las partes profundas de la cuenca, donde los sedimentos se encontraban en la etapa catagénica.

Cuenca Cherokee

Baker (1962) efectúa un detallado análisis de los extractos procedentes de litologías individuales del grupo Cherokee, en el este de Kansas y Oklahoma. El estudio se realiza en rocas de grano fino de litologías tan variadas como lutitas gris-verdosas, grises y negras, calizas, esquistos arcillosos y carbón, cubriendo intervalos verticales de 5 metros y laterales de varios kilómetros.

El más alto contenido de hidrocarburos, relacionado con el contenido de carbono orgánico para las calizas y lutitas negras, es típica de rocas conteniendo alta proporción de materia orgánica amorfa marina. La cantidad del extracto en otras muestras con una mayor aportación material terrígeno, es sensiblemente menor.

Como muchos hidrocarburos, procedentes de la materia orgánica de las diversas litologías contribuyen a la acumulación; esto hace difícil la correlación.

Cuenca Williston

Dow (1974) emplea combinadamente los mapas de litofacies con datos geoquímicos y la historia térmica, para identificar tres tipos de aceites en la cuenca. Las rocas generadoras se encuentran a profundidades mayores de los 2134 m y de 1524 m bajo el nivel del mar.

Williams (1974) compara los extractos obtenidos de las rocas generadoras con los tres tipos de aceites determinados mediante las técnicas de isótopos de carbono, distribución de hidrocarburos entre 4 y 7 átomos de carbono y distribución de parafinas normales con más de 15 átomos de carbono. Correlaciona los extractos de las lutitas de Winnipeg con los aceites del tipo I.

Las lutitas de Lodgepole y Bakken son las posibles generadoras del aceite del tipo II, de ellas, las segundas se encuentran al este de la anticlinal Nesson; contienen cantidades importantes de kerógeno marino amorfo, la producción está limitada a los 1524 m. Algunos de los aceites fueron atrapados en estructuras con porosidad en Madison pero la mayor parte se acumuló en las zonas porosas selladas por lutitas rojas del Jurásico. Dow concluyó que la migración a través de la discordancia se extendía por aproximadamente 161 km.

La similitud entre las lutitas Tyler y los aceites del tipo III es evidente. Dow indica que la mayoría de las lutitas Tyler en la cuenca fueron oxidadas a sedimentos rojos, naranja y de otros colores y que sólo se presentó una pequeña proporción de material no oxidado (1524 m) del contorno submarino.

Este estudio roca generadora-aceite fue realizado para caracterizar genéticamente los aceites de la Cuenca Williston (tres tipos).

Otros ejemplos de correlación aceite roca generadora

Welte et al (1975) correlacionan 20 muestras de roca con los respectivos aceites. Emplean los marcadores biológicos como un parámetro de correlación, incluyen a los esteroides tetracíclicos y pentacíclicos e hidrocarburos triterpénicos, además del pristano, fitano y norpristano. Como complemento, utilizan parámetros convencionales, tales como la relación isotópica y la distribución de n-parafinas con más de 15 átomos de carbono. En caso de seis conjuntos de aceite-roca generadoras, existe un buen grado de correlación, indicando una verdadera relación genética. En el caso de 10 conjuntos, la correlación fue moderada, pero aun indicando asociación genérica; y finalmente en los cuatro conjuntos restantes se consideró que no tenían relación.

El alto grado de correlación, resultado del análisis por cromatografía en fase de vapor-espectrometría de masas de los compuestos cíclicos, esteroides y triterpenoides, con más de 27 átomos de carbono, es también empleado. Entre los principales compuestos utilizados por Welte et al (1975) están el colestano (372), ergostano (386), adiantano (398), sitostano (400), hopano (412) y lanostano (414). Las mejores correlaciones se tuvieron donde las rocas generadoras y almacenadoras se encontraban lo más cercanas posible. La relación isotópica y la distribución de parafinas con más de 15 átomos de carbono no proporcionó buena correlación. Los isoprenoides, como el pristano y el fitano, presentan escasa aportación en la correlación.

Leythaeuser et al (1977), extendieron el estudio analizando conjuntos de rocas generadora-aceite en los campos al sur de Alemania, los cuales presentan otros cuatro posibles lechos generadores que se extienden desde el jurásico medio al oligoceno.

Seifert (1977) diferencia crudos producidos en tres formaciones del área de McKittrick en la Cuenca de San Joaquín en California, empleando el contenido de esteranos y terpenos, así como también la relación isotópica del carbono y la distribución de isoparafinas sobre parafinas normales entre 14 y 30 átomos de carbono; utiliza además, el estudio de isomeros cis-trans en los esteranos para las correlaciones. Posteriormente el mismo autor en 1978 , realiza estudios comparativos por medio de las técnicas de pirólisis y cromatografía en fase de vapor-espectrometría de masas, aplicada a kerógenos y a extractos de roca. El autor observa diferencias, tales como alta relación de moretanos a hopanos en el pirolizado del kerógeno, en relación al extracto bituminoso.

Taguchi (1975) compara 250 extractos obtenidos de lutitas del terciario con 19 crudos del mioceno para identificar las rocas generadoras. Para sus estudios emplea los valores de CPI, la relación de vanadio/níquel y el estudio de hidrocarburos policíclicos aromáticos. Concluye que la formación Onnagawa, y posiblemente la Funakawa, son las generadoras de los aceites.

En 1976 Deroó et al, realizan la correlación de aceites en la Cuenca de Alberta en Canadá, estudiando los aceites y rocas a partir del análisis de la composición de las fracciones y de la determinación por cromatografía en fase de vapor y espectrometría de masas en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos. Este autor realiza la comparación de los estudios efectuados en otras Cuencas en Francia y Africa, concluyendo que en las cuencas sedimentarias, donde los fenómenos catagénicos son moderados, los parámetros significativos de correlación son los conseguidos a partir de los hidrocarburos saturados. Si la catagénesis está muy avanzada, como en el caso de ciertas cuencas paleozoicas y ceno-mesozoicas o donde los sedimentos están muy degradados, los mejores compuestos para la correlación, son las moléculas cíclicas aromáticas y tiofénicas.

En 1981 Welte et al, realizan la correlación de aceites-rocas generadoras en la Cuenca de Viena, analizan muestras seleccionadas de aceite y rocas del neogeno. A través de sus estudios, detectan que existe una familia

principal de aceites, lo cual viene a indicar un probable origen común de los aceites; se presentan además otras dos familias secundarias, las cuales difieren en la composición de los hidrocarburos saturados y aromáticos, mientras que la distribución de los esteranos y triterpenos es similar.

Indican que las diferencias en la gravedad específica y contenido de parafinas entre la familia principal de aceite, pueden deberse a procesos de biodegradación en las rocas almacenadoras. Los aceites han alcanzado un alto grado de maduración similar al de las rocas generadoras. Investigaciones acerca de la materia orgánica indican que se trata de material terrígeno herbáceo; esto se determinó con base en el alto contenido de vitrinita y alcanos de cadena larga. Concluyen al final que el grado de maduración alcanzado por los sedimentos del neogeno, así como el tipo de materia orgánica, indican que estos sedimentos no son los generadores de los aceites afirmando que los aceites se deben derivar de los estratos subyacentes de la cuenca.

El siguiente paso en nuestro estudio es el referente a la correlación aceite-aceite.

Ejemplos de correlación aceite-aceite

Como ya se indicó anteriormente, la correlación aceite-aceite es menos problemática que la correlación aceite-roca generadora. En algunos casos esta determinación puede obtenerse de modo directo bastando por ejemplo, comparar los cromatogramas de hidrocarburos saturados, para establecer patrones de distribución idénticos, empleando diferentes tipos de compuestos (alcanos, isoprenoides, esteranos y triterpenos).

Koons et al (1974) correlacionan aceites en el cretácico de tuscaloosa en E.U., mediante el estudio isotópico de carbono en la fracción de hidrocarburos saturados, la determinación de parafinas y la proporción de esteranos, así como ciertos estudios en las fracciones ligeras (por ejemplo, contenido de ciclopentanos). Con base en los parámetros anteriores, caracterizan dos tipos diferentes de aceites, uno aparentemente derivado de la formación inferior de Tuscaloosa y el otro con un origen más marino, el cual no es nativo de la formación inferior de Tuscaloosa.

Williams en 1974 determina tres tipos diferentes de aceites en la Cuenca Williston en E.U. con base en las relaciones de carbono isotópico, la composición de los hidrocarburos y la determinación de la rotación óptica.

Deroó (1976) utiliza la aplicación de los compuestos de tipo tiofénico para la caracterización de aceites crudos, en la Cuenca de Alberta en Canadá. Estos compuestos tiofénicos se dividen en benzotiofénicos, dibenzotiofénicos y naftobenzotiofénicos. Para efectuar la correlación el autor emplea el análisis por cromatografía en fase de vapor y el análisis por espectrometría de masas (agrupación en familias). El autor distingue

tres tipos diferentes de aceite, en los cuales varía el contenido de azufre.

Los aceites se vuelven muy similares conforme avanza la maduración; en ese momento los compuestos naftenoaromáticos, aromáticos y tiofénicos son los mejores para la correlación.

En el año de 1977, la Química Guadalupe Sáenz, la Ing. J. Roucaché del Instituto Francés del Petróleo y el que suscribe efectuamos un trabajo de correlación de aceites y aceite-roca generadora en la Cuenca Chiapas-Reforma de México.

En este estudio se aplicaron las técnicas de composición por fracciones, cromatografía en fase de vapor (hidrocarburos saturados, aromáticos y tiofénicos) y el análisis por espectrometría de masas en las fracciones antes citadas se estudiaron aceites de los campos Sitio Grande, Cunduacán, Samaria, Cactus y Carrizo. De los análisis efectuados se determinó que existen tres tipos diferentes de aceites, a saber: 1) Sitio Grande y Cactus, 2)Cunduacán y Samaria y 3) Carrizo, los cuales presentaban diferentes grados de evolución, derivada básicamente de la profundidad del yacimiento; sin embargo se consideraba que los tres grupos procedían de un mismo tipo de roca generadora (Tithoniano de Tres Pueblos).

Otro ejemplo de correlación de aceites a nivel nacional fue el realizado por el laboratorio de Geoquímica del IMP en 29 muestras de crudos de la Sonda de Campeche en los campos Reforma, Pol Abkatún, Ku y Cantarell, en los cuales se aplicaron las técnicas señaladas en caso del prospecto Reforma-Chiapas, con excepción de la determinación por espectrometría de masas. Sin embargo se añadieron las determinaciones de la gravedad API, espectrometría en el IR y el análisis de vanadio y níquel por absorción atómica. En el estudio se determinó que existe una diferencia de evolución de tipo geográfico de Este a Oeste, correspondiendo al aceite del campo Reforma el mayor grado de correlación; y a algunos aceites del campo Cantarell el menor grado de evolución.

Se determinó con base en el estudio, que existían diferencias en evolución, pero no en origen.

Prospección del petróleo en función del tipo de materia orgánica y su maduración

Como ya se ha visto con anterioridad, la evolución térmica de la materia orgánica durante las etapas de transformación de la misma, genera cambios en las propiedades físicas y químicas. La variación de estas propiedades se emplean como índices o indicadores de la maduración; la mayoría de estos parámetros ya han sido analizados (reflectancia de la vitrinita, análisis gasométrico, estudio químico del kerógeno y análisis del extracto bituminoso).

Un parámetro hasta ahora no analizado, es el referente al estudio óptico de los palinomorfos. La principal ventaja de las técnicas ópticas es que

mediante ellas es posible discriminar e identificar la materia orgánica de diferentes orígenes y determinar su grado de evolución o maduración, por ejemplo el estudio del kerógeno a partir de la reflectancia o la carbonización.

Estudio óptico de la materia orgánica

Algunos autores como Hunt, consideran que la determinación óptica de la materia orgánica no es demasiado confiable, ya que como todos los métodos ópticos basados en la coloración tiene sus limitaciones.

Este mismo autor considera que la técnica es buena si se analizan muchas muestras, se ven las diferencias y se promedia el panorama; asimismo, considera más confiable el estudio de la reflectancia de la vitrinita.

Hecha la aclaración anterior, la cual se consideraba necesaria, se pasará al estudio del análisis óptico de la materia orgánica en el cual los polinomorfos representan un papel importante.

El estudio microscópico de los extractos palinológicos en luz transmitida, es la base para determinar el grado de maduración de la materia orgánica, empleando una escala de coloración.

Este extracto palinológico es obtenido de la muestra de roca mediante la eliminación de la porción mineral por medio del ataque con ácido clorhídrico (eliminación de los carbonatos) y ácido fluorhídrico (eliminación de los silicatos); a continuación, mediante el ataque con un oxidante fuerte (solución de Schulze), se eliminan las substancias orgánicas que recubren las esporas y el polen por medio de una serie de lavados, el empleo de ultrasonido y centrifugaciones sucesivas, que eliminan los productos de oxidación.

Finalmente, a partir del empleo de un líquido pesado (cloruro de zinc en ácido clorhídrico, con densidad de 2 g/ml) se realiza la recuperación del extracto con palinomorfos, se trata de una separación por diferencia de densidades.

El extracto se envasa en frasquitos conteniendo alcohol-glicerina. En estas condiciones el extracto es montado y fijado en un portaobjetos y analizado al microscopio, el principio del método se basa en el uso de los cambios progresivos de color y/o estructura de las esporas, polen y otros microfósiles.

El color es originalmente amarillo, luego se vuelve anaranjado o café amarillento (diagénesis), café (catagénesis) y finalmente negro (metagénesis). La alteración estructural se presenta más intensamente durante la catagénesis y la metagénesis.

Las primeras observaciones de la carbonización de esporas y polen se efectúan en los años treintas de este siglo, en carbones y posteriormente en rocas.

En el año de 1966, Gutjahr efectuó una revisión e investigación de la carbonización de esporas y polen. Emplea una escala de color y un procedimiento estándar para medir la absorción de la luz. Este autor indica que existen diversos niveles de absorción cuando la maduración es baja (atribuido al espesor de los granos y a la composición química).

Posteriormente, Correía (1967) y Staplin (1969) proponen dos escalas, en las cuales se utiliza tanto el color como la estructura. Reciben el nombre de estado de conservación de los palinomorfos e índice de alteración térmica (TAI). Se definen tres etapas de acuerdo con el color y la alteración de la forma y ornamentación.

Del estudio microscópico de la materia orgánica, Correía et al (1975) nos indican que con base en la luz transmitida, se pueden establecer tres grandes grupos en función de su transparencia.

I) Compuesto por elementos con estructuras perfectamente identificables, los cuales pueden emplearse para la determinación de la edad y la estratigrafía; se trata de los microfósiles, que pueden presentar diferente origen.

   a) Origen animal: quitinozoarios, microforaminíferos, etc.

   b) Origen vegetal: esporas, polen, algas, hongos, etc.

II) Integrado por fragmentos vegetales relativamente bien identificables como cutículas, parénquimas, etc.

III) Este grupo consta de la materia orgánica transformada morfológicamente, la cual no presenta estructuras visibles constituida por la materia orgánica amorfa, en masas o pequeños granos y partículas carbonosas opacas.

La evaluación se realiza a partir de una apreciación semicuantitativa; las proporciones de los diferentes constituyentes permiten definir un tipo de unidad orgánica. Las unidades orgánicas son de naturaleza leñosa o húmica (1), de naturaleza sapropélica (3) y de una mezcla de ambas (2).

En cuanto a los constituyentes microscópicos estudiados mediante el empleo de la luz reflejada (macerales del carbón), ya fueron estudiados al hablar del carbón; como un complemento diremos que al hablar de turba y lignito nos referiremos a tres grandes grupos de macerales, a saber: 1) liptinita, 2) huminita y 3) inertinita; a partir de las hullas se emplearan grupos siguientes: 1) exinita, 2) vitrinita y 3) inertinita.

La liptinita (o la exinita), se componen esencialmente de esporas, polen, algas, cutículas, resinas, etc.

La huminita (o la vitrinita) están constituidas por materiales de origen ligno celulósico.

Finalmente la inertinita se compone de fusinita o semifusinita (compuesta por vasos leñosos) materia orgánica fina y restos de hongos.

Como se mencionó anteriormente, Correía establece la escala designada como estado de conservación, la cual es la siguiente:

E C	Color de las esporas y polen	Estado de maduración
1	Transparentes y amarillos	Inmaduro
2	Naranja a rojo	Inmaduro o marginalmente maduro
3	Café	Generación de aceite y/o gas y condensado
4	Opaco (negro)	Gas seco
5	Café esferuloso	Trazas de gas seco
6	Indeterminable	———————

Staplin et al, indican que los constituyentes orgánicos en rocas de grano fino y reservorios sufren una serie de cambios químicos y físicos con el incremento de la temperatura. Estos cambios pueden incluso llegar a la destrucción del aceite y/o de la materia orgánica.

Los autores determinan tres tipos de facies (mencionadas al hablar de los gases); a saber: 1) facie inmadura en la cual hay formación de gas seco y probablemente aceite pesado, 2) facie madura en la cual se produce aceite y/o gas húmedo y condensado y 3) facie metamórfica con generación de metano y ácido sulfhídrico.

Staplin en 1969, establece la escala tal vez más conocida y empleada: TAI (índice de alteración térmica), la cual utiliza valores de 1 a 5, donde solamente de 2 a 4 es significativa en la generación de hidrocarburos.

TAI	Color de las esporas y polen	Estado de maduración térmica
± 1 a ± 2	Amarillo-verdoso	Sedimentos inmaduros, metano biogénico y cantidades menores de hidrocarburos líquidos.
± 2 a ± 2.5	Amarillo	
± 2.5 a + 3	Amarillo-Ambar	Fase principal de la generación del petróleo.
± 3	Café-rojizo	Destrucción de hidrocarburos
± 3.2	Café-obscuro	
± 3.5	Negro-cafesoso	
± 4	Negro	Zona de transición del gas seco a la destrucción del gas.
± 5	Negro con evidencia de metamorfismo	Nada

Otras escalas, menos conocidas pero interesantes, son las propuestas por el Robertson Research Group (1976), el cual emplea valores de 1 a 10. Esta escala recibe el nombre de índice de coloración de esporas (SCI).

SCI	Color de los palinomorfos	estado de maduración
1	Incoloro, amarillo claro	Inmaduro
2	Amarillo pálido-amarillo-verdoso	Inmaduro
3	Amarillo verdoso	Transición a la maduración
4	Amarillo dorado	Transición a la maduración
5	Amarillo naranja	Completamente maduro
6	Naranja	Optimo para la generación de aceite
7	Café-naranja	Optimo para la generación de aceite
8	Café-obscuro	Maduro, gas y condensado
9	Café obscuro-negro	Postmaduro, gas seco
10	Negro	Postmaduro, trazas de gas seco

Una última escala a la cual haremos referencia, es la denominada "grado de alteración térmica", propuesta por Batten (1976), el cual emplea una escala de 1 a 7.

Indice	Color de los palinomorfos	Estado de maduración
1	Incoloro, amarillo pálido	Inmaduro
2	Amarillo	Inmaduro
3	Café amarillento a naranja	Marginalmente maduro
4	Café pálido a medio	Maduro, generación de aceite
5	Café obscuro	Maduro, gas y condensado
6	Café muy obscuro-negro	Sobremaduro, gas seco
7	Negro (opaco)	Trazas de gas seco

A continuación haremos referencia a la integración de la geoquímica con parámetros geológicos y geofísicos, con el objeto de evaluar prospectos y cuencas sedimentarias.

La geoquímica y su aplicación en la evaluación petrolera

En los inicios de la exploración petrolera, la prospección estaba limitada a los lugares donde las manifestaciones de aceite y/o gas determinaban la

presencia del crudo. Posteriormente, con la creciente aplicación de la geología y la geofísica, la perforación de los pozos se desarrolla con base en la determinación de estructuras adecuadas, tales como los arrecífes, anticlinales y fallas entre otras. En muchos de los casos, la intuición y la experiencia determinaban el sitio elegido para la perforación.

Nuevos estudios, en los cuales se aplican técnicas como la geoquímica que ayuda a entender los principios de la generación y migración de los hidrocarburos, han aumentado considerablemente la posibilidad de localización de yacimientos de hidrocarburos, disminuyendo el número de pozos perforados, y por tanto, el costo de la exploración. Esto es de vital importancia en las áreas costeras y en otras donde las condiciones climatológicas hacen difícil el trabajo. La geoquímica puede también aplicarse en la exploración de áreas relativamente conocidas, donde la producción ha disminuido.

El propósito del estudio geoquímico como menciona Tissot, ha sido el mostrar en qué forma la exploración del petróleo se ve beneficiada mediante la aplicación del conocimiento o detección de la roca generadora y del grado de maduración de la misma, información que no debe aplicarse aisladamente, sino de manera combinada con la mayor cantidad de información geológica y geofísica.

El principio básico consiste en identificar las rocas generadoras presentes y el potencial de las mismas, relacionando la información obtenida con los datos de la evolución geológica de la cuenca. Esta integración se efectúa al correlacionar la proporción de hidrocarburos generados en un tiempo dado (durante la evolución de la cuenca), con los caminos más factibles para la migración del petróleo y con la formación de la trampa.

El procedimiento sèguido para el estudio de las cuencas, con base en la integración total de los datos geoquímicos y geológicos se puede manejar en principio de una manera cualitativa, utilizando una serie de registros geoquímicos, elaborando mapas y secciones en las cuales se ubiquen las zonas más favorables para la generación y la acumulación del petróleo, posteriormente, a esta integración cualitativa se hará el estudio cuantitativo de la cuenca.

Al momento de definir un programa de exploración en un área poco conocida, sólo se dispondrá de cierta información geológica. Esta situación es aplicable sobre todo en el estudio de áreas remotas y regiones costeras. La colección de muestras para la identificación de las unidades litológicas y estratigráficas se deberá realizar en los afloramientos en los bordes de la cuenca. El estudio detallado de la información referente al proceso sedimentario en la cuenca (análisis de facies), pudiera ayudar a realizar la identificación preliminar de una secuencia de rocas generadoras. El empleo de las técnicas de la geoquímica orgánica, aplicadas a la determinación de la roca generadora, facilitará el reconocimiento de las mismas. El análisis de los estratos de rocas no productoras vecinas a la producción, con características bien definidas de porosidad y permeabi

lidad, es de gran ayuda en la detección de las acumulaciones y las posibles vías de migración (Tissot).

Cuando no se dispone del material suficiente para el estudio, se deberá realizar la recolección de muestras superficiales y de núcleo "sin intemperizar"; estas últimas a partir de perforaciones de sondeo de hasta 100 metros de profundidad. (Tissot)

En el caso del estudio de cuencas costeras, es conveniente el análisis de estratos terrígenos, comparando los resultados obtenidos con las determinaciones efectuadas en sedimentos marinos.

Por lo que respecta al estudio de cuencas que se han abandonado desde hace bastante tiempo, el empleo de nuevas técnicas geológicas y geoquímicas a menudo justifica la posibilidad de una nueva prospección en el área. El material obtenido de estos antiguos pozos puede ser empleado con ciertas limitaciones para la evolución del potencial generador. Los tipos de análisis a realizarse serán el de la cantidad y tipo de kerógeno, así como su grado de madurez.

Mediante el empleo de datos geoquímicos, se desarrollará un modelo conceptual preliminar de la cuenca, empleando los resultados de potencial de roca generadora. Para cada "lecho generador", se realiza un bosquejo de mapa, en el cual se presenta la extensión del mismo, su espesor y el nivel de profundidad. Es recomendable asimismo, la elaboración preliminar de la historia de subsidencia para cada estrato generador ubicado en la cuenca. Este tipo de estudio es factible realizarlo en una etapa temprana de la exploración en cuencas ubicadas en márgenes continentales pasivos, debido a que complicaciones técnicas y geotérmicas adicionales son frecuentes en cuencas situadas en márgenes continentales activos (Thompson, 1976).

El concepto pasivo está relacionado con la profundidad y el tiempo, en donde la erosión ha sido mínima. El empleo de la estratigrafía, para la determinación de los horizontes marcadores sísmicos, constituye la base principal para la elaboración de los diagramas de subsidencia, necesarios antes de la primera perforación.

Mediante el empleo del gradiente geotérmico, y tomando en cuenta los datos de madurez en las rocas estudiadas, así como los datos obtenidos de las curvas de subsidencias, será posible determinar con ciertas limitaciones, los diferentes niveles de madurez presentes en la cuenca. A partir de estos datos, se tendrá una primera idea (aproximada), de la profundidad de generación en la cuenca.

Antes de perforar algún pozo será conveniente asegurarse de obtener el máximo de información con respecto a las rocas generadoras y portadoras, para lo cual será necesario una adecuada colección o toma de muestras.

En el estudio de pozos se deberán seleccionar muestras representativas de las principales litologías, tomadas a intervalos regulares (entre 5 y 50 m aproximadamente), dependiendo sobre todo de los cambios en la litología. En el caso del análisis de muestras en las cuales se desea determinar el

contenido de hidrocarburos ligeros, se recomienda envasarlas herméticamente en recipientes conteniendo abundante agua (3/4 partes del bote serán muestra y agua). La información obrenida de estos recortes o muestras de canal deberá ser verificada mediante el análisis de muestras de núcleo.

Estas determinaciones gasométricas son rápidas, pero no se trata de análisis completos, sino discriminatorios. Los métodos selectivos más adecuados son la cuantificación del contenido de carbono orgánico, el análisis por medio del Rock Eval (pirólisis) y la cuantificación del contenido de hidrocarburos ligeros, en la mayoría de los casos aplicados en forma integrada.

Las técnicas anteriores proporcionarán una serie de registros geoquímicos empleados para determinar el potencial generador y el nivel de maduración.

Las técnicas arriba citadas se pueden emplear para obtener información importante con respecto a la migración de los hidrocarburos. El análisis y cuantificación de hidrocarburos ligeros es posible realizarlo en la boca del pozo. El uso de la pirólisis es importante, debido a que nos va a indicar hasta dónde será necesario perforar en virtud de alcanzar la etapa de sobremaduración; mediante el análisis de hidrocarburos ligeros, será posible ubicar con ciertas reservas, posibles acumulaciones.

Estos análisis discriminatorios, sin embargo, deberán ser complementados por otros más completos y sofisticados para determinar con detalle la identificación de la roca generadora, el tipo de kerógeno y el grado de madurez. La información detallada y completa, basada en una serie de análisis espectrométricos y ópticos, ha sido ya mencionada con anterioridad.

El análisis de los hidrocarburos depositados, colectados durante las pruebas de formación, pueden ayudar a determinar junto con otros parámetros la correlación roca madre-aceite a través de la identificación de la fuente por correlación directa y la etapa de madurez durante el tiempo de expulsión de los hidrocarburos; una alteración térmica severa en el yacimiento elimina esta clase de información.

Incorporando al modelo nuevos datos geológicos y geoquímicos, será posible determinar las zonas más favorables para la acumulación de los hidrocarburos en la cuenca.

Para poder determinar las zonas más favorables para la acumulación del crudo, se requiere de una buena cantidad de pozos, además de un buen conocimiento geofísico de la cuenca. La distribución de las principales unidades litológicas para la determinación de las posibles rocas portadoras, de yacimiento y sello; es indispensable conocerlas en detalle. Asimismo será necesario el conocimiento de la configuración geométrica de la cuenca, el espesor de los sedimentos (análisis de la profundidad hasta el basamento), así como también determinar los elementos y estructuras tectónicas en la cuenca.

Es conveniente realizar de manera continua y constante la determinación de las zonas más favorables para la acumulación de los hidrocarburos durante el proceso de exploración.

Para poder determinar estas zonas favorables, será necesario resolver una serie de incógnitas (Tissot), tales como:

1. ¿Qué lechos presentan potencial generador? ¿Cuál es su extensión regional y su relación con la paleogeografía?

2. ¿Durante qué intervalo de tiempo geológico, a qué profundidad y en qué área de la cuenca presentaban las rocas la suficiente maduración como para generar el aceite?

3. ¿Durante qué intervalo de tiempo geológico y a través de cuales trayectorias fue posible la migración?

4. ¿En qué tiempo geológico se formaron las trampas, en comparación con el tiempo de generación y migración del petróleo? ¿En dónde se encuentran ubicadas las trampas?

La primera pregunta se responde sobre la base de un programa de identificación de la roca generadora, mediante la determinación del tipo y la cuantificación de la materia orgánica en las probables rocas generadoras, resultados que deben relacionarse con la paleografía y la distribución de facies. Será necesario determinar la proporción de material de tipo terrígeno y marino. Los datos anteriores deberán tomar en cuenta las profundidades, distancia de los bordes de la playa, circulación del agua, condiciones climáticas y fisiográficas de la tierra. Se deberá determinar asimismo la variación regional de la calidad de la roca generadora (para cada tipo de roca generadora) y elaborarse una gráfica con los resultados.

Para responder a la pregunta acerca de la generación del petróleo será necesario recurrir a la determinación de la etapa de maduración del kerógeno en rocas previamente identificadas como generadoras. Mediante la información geológica y geofísica se podrá determinar la profundidad y el área donde las rocas están maduras (generación de aceite y gas).

En el caso de contar con una buena información acerca de las discordancias y elementos estratigráficos se podrá elaborar un diagrama con la historia de subsidencia de las rocas generadoras en ciertos puntos de la cuenca. Estos diagramas se reconstruyen a partir de los datos de contorno de profundidad y los mapas que conectan puntos de igual espesor de las secuencias suprayacentes. En un punto determinado de la cuenca se deberá determinar la sobrecarga total en unidades de tiempo estratigráfico individual (unidades cronoestatigráficas).

La determinación del espesor de roca erosionada se efectúa realizando la comparación con los equivalentes estratigráficos en partes de la cuenca en donde la erosión es escasa o nula. Mediante las curvas de subsidencia, es posible determinar durante cuánto tiempo ha permanecido la roca

a cierto nivel de profundidad, infiriendo sobre la temperatura a la cual ha estado sometida.

La madurez de la roca se controla por el gradiente térmico y por el tiempo. Un parámetro muy empleado para la determinación de la madurez es la reflectancia de la vitrinita.

Cuando la materia orgánica presenta una mayor uniformidad química (kerógeno del tipo I), el inicio de la generación de aceite se realiza en un intervalo corto de temperatura-tiempo. A menor uniformidad química del kerógeno, se requerirá una relación temperatura-tiempo mayor.

Asimismo, y mediante las curvas de subsidencia, es posible deducir en qué tiempo geológico se pudo realizar la migración.

Una vez que se pudo responder a las dos primeras preguntas, es conveniente elaborar un mapa mostrando la distribución de las facies orgánicas, así como la maduración para cada roca o lecho generador. En esta etapa se puede analizar la tercer incógnita referente a las trayectorias de migración del aceite. Aparentemente la forma principal de migración es la de fase oleosa debido a la presión. Con base en este fenómeno, durante la fase principal de formación de los hidrocarburos, se favorece la migración primaria (liberación del hidrocarburo de la roca generadora hacia la roca portadora vecina), quedando en estas condiciones lista para la migración secundaria.

Las fuerzas motrices durante la migración secundaria son la flotación y el flujo del agua subsuperficial (principalmente). Las vías o caminos de migración secundaria son las rocas permeables y porosas (areniscas y limolitas principalmente), así como otros eventos geológicos tales como fallas y discordancias. En este momento se realiza la comparación de los mapas del potencial generador (para ciertas etapas de tiempo de desarrollo de la cuenca), comparándolos con la extensión superficial de las unidades de roca porosa y permeable y las avenidas de migración posibles.

Se considera de vital importancia la detección de las rocas porosas y permeables que se encuentran arriba y abajo de la roca generadora madura. Es conveniente elaborar mapas con la geometría de estas rocas y compararlos con los mapas de potencial generador de los hidrocarburos para los diferentes intervalos de tiempo.

Esto se realiza con el fin de predecir las trayectorias durante la migración secundaria, bastante difícil aún. Otro asunto importante a determinar es el referente a las condiciones hidrostáticas o hidrodinámicas en la roca "portadora" durante la migración secundaria. En el caso de las cuencas de compactación jóvenes (relieve topográfico alto y/o influencia de aguas meteóricas), pueden manifestar condiciones hidrodinámicas, mientras que otras pueden presentar un control hidrostático.

Conociendo las condiciones hidrostáticas, es posible determinar las avenidas preferentes de migración con mayor facilidad. En estos casos, el aceite migrará en dirección ascendente, moviéndose a lo largo de las crestas en la región más alta de la capa portadora.

En condiciones hidrodinámicas, la dirección del flujo del agua subsuperficial modifica el ascenso flotante del crudo, pudiendo determinar en estos casos la dirección general de la migración secundaria. Debido a esta causa, la determinación de los gradientes paleo-hidrodinámicos es importante.

La dirección y las vías principales de migración secundaria deben emplearse utilizando los mapas de horizontes cronológicos en las formaciones portadoras. La determinación de estas vías de migración es aún poco precisa.

La última pregunta, para la determinación de las zonas más favorables para la acumulación, es la referente a la formación de las trampas. Es posible detectar la existencia de las citadas trampas mediante registros geológicos y geofísicos. Sin embargo, el reconocimiento de las trampas estratigráficas es verdaderamente difícil y requiere de una gran habilidad y experiencia geológica. Se deberán de anotar en un mapa todas las trampas disponibles durante un cierto intervalo de tiempo (desarrollo de la cuenca). Estos mapas se deberán comparar con los de las rocas portadoras (donde se ha iniciado la migración secundaria). Se deberá de relacionar el tiempo de generación, migración y disponibilidad de una trampa en este momento. La selección y estudio de los intervalos de tiempo considerados críticos, durante la historia de la cuenca que incluye los eventos tectónicos o la subsidencia rápida, será indispensable para la elaboración de mapas que relacionan parámetros tales como la maduración, rocas generadoras, rocas portadoras y trampas.

Las trampas más próximas a las áreas de generación tendrán mayor probabilidad de estar llenas en comparación con las más lejanas. Para poder determinar las zonas más adecuadas para el entrampamiento, se deberán combinar los parámetros que nos indiquen la generación, migración y acumulación del petróleo en combinación con el conocimiento más profundo posible de la geología de la cuenca.

La configuración de un horizonte isócrono proporcionará un resumen de la información pertinente acerca de las rocas generadoras, su potencial, los caminos de migración y las trampas. Mediante el empleo de los mapas y secciones será posible determinar, de la mejor manera posible, el potencial real de la cuenca. Aunque en ocasiones se presentan áreas con una gran complejidad geológica, en las cuales no es posible aplicar un modelo para evaluar su potencial, sino solamente tal vez algunos conceptos o partes del estudio, se considera a la geoquímica orgánica como un arma de gran potencial en la exploración petrolera.

Comentarios finales

El objetivo principal de la realización de estos apuntes fue el de dar a conocer de manera resuminda los principios básicos de la Geoquímica Orgánica aplicada a la prospección petrolera.

Estas notas están basadas principalmente en los libros de Tissot y Hunt; sin embargo contienen datos de tipo personal del que suscribe, así como anotaciones bibliográficas de otros autores resumidas en forma general por un servidor.

El que suscribe, a través de la experiencia adquirida en el transcurso de 18 años de trabajar en el laboratorio de Geoquímica en el IMP, quiere manifestar que no se trata de una ciencia mágica ni individualista que tiene limitaciones y fallas, las cuales en nuestro caso se deben principalmente a la contaminación de las muestras; por tanto, se requiere de un muestreo adecuado, de un envasado correcto de las muestras y de conocer la mayor cantidad posible de datos referentes a las condiciones climatológicas, de perforación de los pozos y del complemento lo más detallado posible de los aspectos geológicos y geofísicos inherentes, para poder realizar un buen análisis geoquímico y una correcta interpretación de los resultados, con lo cual será posible proporcionar una información confiable y útil en el campo de la exploración petrolera.

Referencias

Albaigés, L.: "Identification and Geochemical Significance of Long Chain Acyclic Isoprenoid Hydrocarbons in Crude Oil", Environmental Chemistry Unit, Institute of Bio Organic Chemistry (CSIC).

Bertrand, R., Desjardins, M. et Kubler, B.: "Étude Comparative de la Zonéographie des Stades de Maduration de la Matière Organique par l'utililisation de deux Types de Gas Adsorbés" Troisième partie.

Cartmill, J.: "Obscure Nature of Petroleum Migration and Entrapment", The American Association of Petroleum Geologist Bulletin, V. 60, No. 9 (September 1976), p 1520-30.

Castex, H., Roucaché, J. et Boulet, R.: "Le Soufre Thiophénic dans les Pétroles et les Extraits de Roche. Analyse par Spectrométrie de Masse et Chromatographie en Phase Gazeuse". Revue de l'Institut Francais du Pétrole, Vol. 29, No. 1, Janv.-Fév. 1974.

Cramez-Dias, C. et Kubler, B.: "Les Gas Adsorbés (C_1 a C_4) dans Huit Puits de l'Offshore du Labrador. Impact de la Sismostratigraphie sur l'Interprétation de la Maduration, de la Migration et de la Genèse des Hydrocarbures", Deuxième partie.

Connan, J.:"Un Exemple de Biodégradation Préférentielle des Hydrocarbures Aromatiques dans des Asphaltes du Bassin Sud-Aquitain (France)". Soc. Nat. El_F. Aquitaine Pau Cedex Fev. 1° 1981.

Connan, J., Le Tran, K, and Vander Weide, B.: "Alteration of Petroleum in Reservoirs", Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine Pau France.

Correia, M. et Peniguel, G.: "Etude Microscopique de la Matière Organique ses Applications a l'Exploration Pétroliere". Bull. Centre Rech. Pau SNPA 9, 2 pag. 99-127, Pau France, 30 Juin 1975.

Curiale, A.J.: "Introduction to the Natural Degradation of Crude Oil", School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma. Norman, Oklahoma 73019.

Dyer, R.J.: "Applications of Absortion Spectroscopy of Organic Compounds". Ed. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. 1965.

Deroó, G.: "Corrélations Huiles Brutes-Roches Meres a l'Echelle des Bassins Sédimentaires". Bull. Centre Rech. Pau SNPA 1°, 1 pag. 317-335, Pau France, 30 Juin 1976.

Deroó, G., Tissot, B., McCrossan, R.G., and Der., F.: "Geochemistry of the Heavy Oils of Alberta". IFP.

Durand, J.B., "Kerogen. Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks", Ed. Durand B. IFP, Ed. Technic. 27, Rue Ginoux 75737, Paris, France 1980.

Durand, B., Robin, P.L., et Rouxhet, P.G.: "Caracterisation des Kérogenès et leur Evolution Par Spectroscophie Infrarouge", Géologie n'19667 Project n°R 41/65005 IFP France 1975.

Durand, B. and Espitalié, J.: "Geochemical Studies on the Organic Matter from the Douala Basin (Cameroon) II Evolution of Kerogen ", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 40, No. 7, pag. 801-808, 1975.

Durand, B., Espitalié, J., Nicaise, G., et Combaz, A.: "Etude de la Matière Organique Insoluble (Kérogène) des Argiles Toarcien du Bassin de Paris", Première partie. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 27, No. 6, Nov.-Déc. 1972.

Espitalié, J., Durand, B., Rousell, J.C., et Souron, C.: "Etude de la Matière Organique Insoluble (Kérogène) des Argiles du Toarcien du Bassin de Paris", Deuxième partie. Revue de l'Institut Francais du Pétrole, Vol. 28, No. 1, Janv.-Fév. 1973.

Espitalié, J., Madec, M., and Tissot, B.: "Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Influence on Petroleum Generation and Migration", the American Association of Petroleum Geologist Bulletin, Vol. 64, No. 1, pag. 59-66, Jan. 1980.

Giger, W., Schaffner, C., and Wakeham, S.G.: "Aliphatic and Olefinic Hydrocarbons in Recent Sediments of Greifensee, Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 44, pág. 119-129, Pergamon Press Ltd 1980.

Haseldonckx, P.: "Relation of Palynomorph Colour and Sedimentary Organic Matter to Thermal Maduration and Hydrocarbon Generating Potential". Robertson Research (Singapore), Pte Lts.

Horvitz, L.: "Geochemical Techniques for Petroleum Exploration", UN ESCAP CCOP/SOPAC Tech. Bull. 3, pág. 261-271.

Horvitz, L.: "Near Surface Evidence of Hydrocarbon Movement from Depth". The American Association of Petroleum Geologist 1980.

Horvitz, L.: "Hydrocarbon Geochemical Prospecting after Forty Years", II Symposium of Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas, Sep. 13 and 14, 1979.

Horvitz, L.: "Vegetation and Geochemical Prospecting for Petroleum". The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Vol. 56, No. 5, May 1972.

Hunt, J.M.: "An Examination of Petroleum Migration Processes". Woods Hole Oceanographic Institution Contribution, No. 3084.

Hunt, J.M.: "Petroleum Geochemistry and Geology". WH Freeman and Co. San Francisco 1979.

Illich, H.A., Hanney, F.R., and Jackson, T.J.: "Hydrocarbon Geochemistry of Oils from Marañon Basin, Peru". The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V. 61, No. 12, pag. 2103-2114, December 1977.

International Handbook of Coal Petrography. Second Edition 1963.

Jobson, A.M., Cook, F.D., and Westlake, D.W.S.: "Interaction of Aerobic and Anaerobic Bacteria in Petroleum Biodegradation", Chemical Geology, 24, pag 355-365, 1979. Elsevier Scientific Publishing Co.

Kubler, B.: "Adsorbed Gases, C_1 to C_4 in relation to Petroleum Exploration". Geological Institute University of Neuchatel Switzerland.

Kubler, B.: "Revue Succincte des Hydrocarbures Gaseux Adsorbés dans les Sédiments. Leur Manifestation et leur Variation Quantitative et Qualitative par Rapport à la Maduration de la Matiere Organique au Cours des Premiers Stades de la Diagenèse", Premiere partie.

Laflamme, R.E. and Hites, R.A.: "Tetra and Pentacyclic, Naturally-Occuring, Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments", Geochimica et Cosmichimica Acta. Vol. 43, pag 1687-1691. Pergamon Press Ltd 1979, England.

Leplat, P.: "Contribution a la Prospection Geochimique du Pétrole", Dissertation présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Naturalles Appliqueés. Université Catolique de Louvain 1972.

Leythaeuser, D., Hollerbach, A., and Hagemann, H.W.: "Source Rock/Crude Oil Correlation Based on Distribution of C_{27}-Ciclic Hydrocarbons".

Leythaeuser, D., Schaefer, G., and Yukler, A.: "Role of Diffusion of Primary Migration of Hydrocarbons". The American Association of Petroleum Geologist Bulletin V. 66, No. 4, 408-429, April 1982.

Magara, K.: "The Significance of the Expulsion of Water in Oil-Phase Primary Migration". Bulletin of Canadian Petroleum Geology, Vol. 26, No.1, pag 123-131, March 1978.

Magara, K.: "Structured Water and Its Significance in Primary Oil Migration". Bulletin of Canadian Petroleum Geology, Vol. 27, No. 1, pag 87-93. March 1979.

Maksimov, S.P. et al: "A New Geochemical Test for Studying Formation Conditions of Hydrocarbon Accumulations". Internat. Geology, Rev., Vol. 23, No. 8, 1981.

Prince, C.L.: "Primary Petroleum Migration by Molecular Solution: Consideration of New Data". Journal of Petroleum Geology, Vol. 4, No. 1, pag 89-101, 1981.

Reitsema, R.H., Kaltenback, A.J., and Lindberg, F.A.: "Source and Migration of Light Hydrocarbons Indicated by Carbon Isotopic Ratios". The American Association of Petroleum Geologists, June 12, 1981.

Richards, J.H., Cram, J.D., and Hammond, G.S.: "Elementos de química orgánica", Ed. McGraw-Hill Co. 1967.

Roucaché, J., Hue, A.Y., Bernon, M., Caillet, G., et Da Silva, M.: "Application de la Chromatographie Sur Couche Mince a l'Etude Quantitative et Qualitative des Extraits de Roches et des Huiles", Revue de l'Institut Francais du Pêtrole, Vol. 31, No. 1, Jan.-Fév. 1976.

Rubinstein, I. and Strausz, O.P.: "The Biodegradation of Crude Oils: The Origin of the Alberta Oil Sands", Hydrocarbon Research Center, Department of Chemistry, University of Alberta Edmonton, Alberta, Canada T6G 262, Verlag Chemie International Inc. 1978.

Smith, J.E., Erdman, G.H., and Morris, D.A.: "Migration, Accumulation and Retention of Petroleum in the Earth". Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma, U.S.A.

Sthal, W.J.: "Carbon Isotopes in Petroleum Geochemistry".

Tissot, B.P. y Welte, D.H.: "El petróleo, su formación y localización". CONACyT 1982.

Tissot, B.P.: "Oil-Source Rock Correlations". Institut Francais du Pétrole, BP 311.

Tissot, B.P. et Bessereau, G.: "Géochimie des Gaz Naturels et Origine des Gisements de Gas en Europe Occidentale". Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 37, No. 1, Jan.-Fév. 1982.

Welte, D.H., Kratochvil, H., Rullkotter, J., Ladwein, H. and Schaefer, R.G.: "Organic Geochemistry of Crude Oils from the Vienna Basin and an Assessment of their Origin". Chemical Geology, 35-68, 1982. Elsevier Scientific Publishing Co.

Winters, J.C. and Williams, J.A.: "Microbiological Alteration of Crude Oil in the Reservoir", Symposium on Petroleum Transformation in Geologic Environments Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society. New York Meeting, Sept. 7-12 1969.

Yang, S.J., Mackenzie, A.S., Alexander, R., Eglinton, G., Growar, A.P., Wolff, G.A., and Maxwell, J.R.: "A Biological Marker Investigation of Petroleum and Shales from the Shengli Oil Field, the People's Republic of China". Chemical Geology, 35, pag 1-31, 1982. Elsevier Scientific Publishing Co.

Zhuze, N.G.: "Secondary Migration of Oil in Carbonate Reservoirs", Internal. Geology Rev., V. 23, No. 8, 1981.