

Geochemical evaluation of crude oil in the Franquera Oil Field and nearby oil reservoirs in the southeastern region of the Maracaibo Lake basin

Jacqueline Grobas^{1*}, Marcos Escobar^{2,3}

¹PDVSA-Guaraguao. Exploración Oriente. Urb. Guaraguao. Puerto La Cruz, Venezuela.

²CARBOZULIA. Av. 2, No. 55-185, Casa Mene Grande. Maracaibo 4002, Venezuela.

³Postgrado de Geología Petrolera, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.

Maracaibo, Venezuela. * grobassj@gmail.com

Abstract

Geochemical evaluation of oil from a well recently drilled in the southeast area of Maracaibo Lake (FRA-1X, Franquera oil field) and its comparison with 5 crude oils from nearby fields, led to the conclusion that these geochemically correlated marine mature oils could be the result of the mixture into the reservoir of petroleum formed by two pulses of generation of the La Luna Formation source rocks, which fed the study area in different geological periods (Eocene and Miocene-Recent).

Keywords: petroleum, La Luna Formation, Maracaibo, thermal maturity.

Evaluación geoquímica del petróleo en el campo Franquera y yacimientos cercanos en la región sureste de la cuenca del lago de Maracaibo

Resumen

La evaluación geoquímica del crudo de un pozo perforado recientemente en el área Sureste del Lago de Maracaibo (FRA-1X, campo Franquera), y su comparación con 5 crudos de campos cercanos, llevó a concluir que estos petróleos marinos maduros que resultaron estar geoquímicamente correlacionados, pudieron ser el resultado de la mezcla en el yacimiento de petróleo formado por dos pulsos de generación de sus rocas madres de la Formación La Luna, los cuales alimentaron el área de estudio en épocas geológicas distintas (Eoceno y Mioceno-Reciente).

Palabras clave: petróleo, Formación La Luna, Maracaibo, madurez térmica.

Introducción

La explotación petrolífera en la Cuenca del Lago de Maracaibo, recibió un impulso importante a mediados del año 1988, con la perforación del pozo VLG-3729 en la región sureste del Lago de Maracaibo, cercana a la frontera con el Estado Trujillo. Este, perforado a una profundidad de 16.000 pies (4,88 km) aportó 5000 barriles diarios de crudo liviano, e incentivó una serie de es-

tudios y caracterizaciones del nuevo yacimiento, que permitieron establecer que el mismo se extendía hasta tierra firme. A partir del año 2000, se perforó el pozo TOM-1X (campo Tomoporo), el cual fue el primero en producir comercialmente crudo liviano en tierra (3.000 barriles/día (B/D) de 34° API). TOM-2 obtuvo 2.300 B/D de 32° API con una profundidad total de 16.474 pies (5,02 km). En la actualidad, los pozos TOM-7, TOM-8 y TOM-9, producen unos 20.000 barriles diarios

de crudo de excelente calidad, y se han establecido reservas de más de 2.500 millones de barriles (MMB) de crudo y gas asociado. En años más recientes, se planificó la perforación de nuevos pozos, que permitieran no solamente consolidar estas reservas, sino explorar nuevas áreas más al sur en las cuales se presume nuevas acumulaciones de hidrocarburos. En tal sentido, en el año 2005 se culminó la perforación del pozo FRA-1X (campo Franquera), depósito en el cual taladros subsiguientes arrojaron expectativas de 738 MMB de petróleo para este nuevo yacimiento [1-2]. En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización geoquímica del crudo proveniente de este pozo (FRA-1X), y una comparación con el petróleo de cinco pozos provenientes de campos cercanos (Mene Grande, Barúa, Motatán).

de las poblaciones de Aurare hasta Tomoporo, limitada al Norte y Noreste por las Fallas de Pueblo Viejo y Burro Negro. El límite Este de la franja está marcado por las Fallas de Burro Negro - Mene Grande y su límite Oeste, por la Falla de Pueblo Viejo - Ceuta (Figura 1).

La caracterización del crudo de los pozos (Figura 1): FRA-1X (campo Franquera), MG-209, MG-862 (Mene Grande), MGB-005 (Barúa), MOT-002 y MOT-047 (Motatán), se describe: Una vez deshidratado el crudo [3], se determinó las concentraciones de los elementos V, Ni y S, por espectrometría de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva [4-5]. La gravedad API, en un densitómetro PAAR digital modelo DMA 35 [6]. El ensayo SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), se realizó empleando cromatografía líquida, en un equipo HPLC modelo Waters [7]. Los hidrocarburos saturados se analizaron por cromatografía de gases (CG) en un equipo HP-6890 con detector de FID y columna capilar HP-1 de metilsilicona, de 60 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y grosor de la fase

Metodología experimental

La zona de estudio (Zulia Sur-oriental) comprende una franja Norte-Sur extendida des-

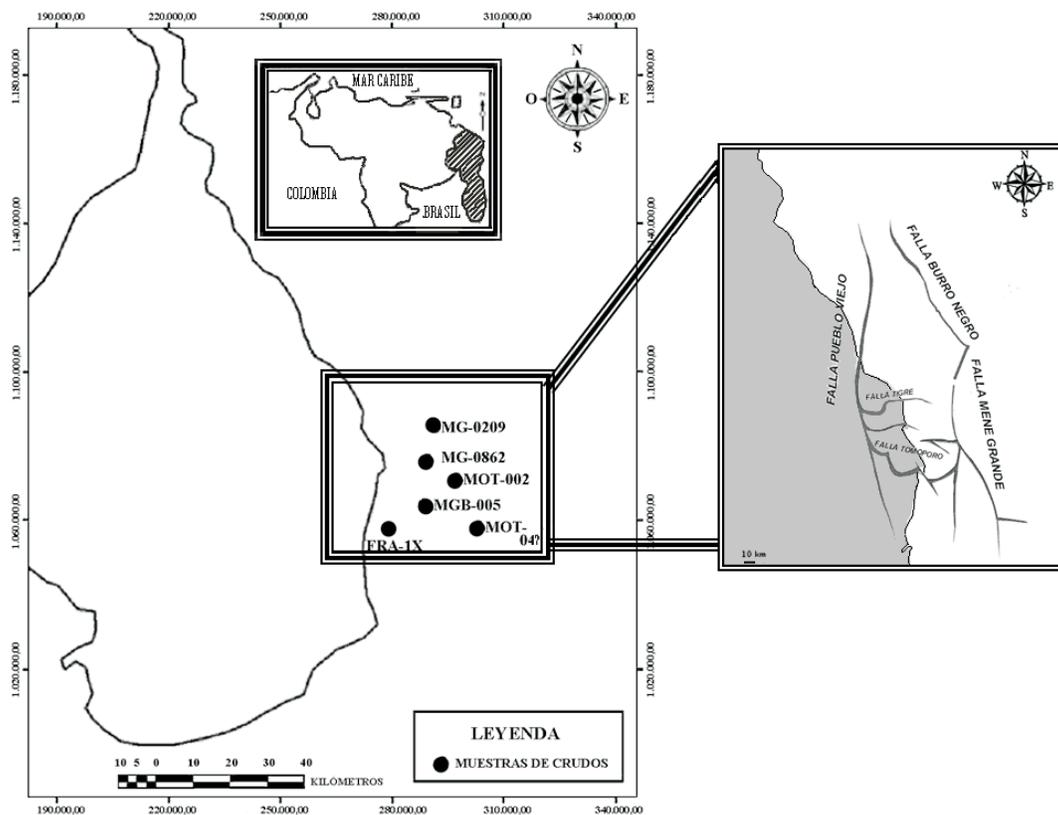


Figura 1. Área de estudio, pozos con crudo analizado y principales estructuras, Zulia Oriental [2].

estacionaria de 0,25 μm . Los biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados (esteranos y terpanos) y compuestos aromáticos (fenantrenos, dibenzotiofenos, esteroides mono- y tri-aromáticos) se determinaron mediante CG acoplada con espectrometría de masas, en un cromatógrafo marca Agilent Technologies, modelo 6890 N con un detector de masas Agilent-5973 Inert [7]. Se empleó la técnica de Monitoreo de Iones Seleccionados, para obtener los fragmentogramas de relación m/z 191, 412, 217 y 218 para saturados y 178+192, 184+198, 253 y 231 para aromáticos. Finalmente, el equipo utilizado para determinar la relación isotópica del carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) en materia orgánica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$) es un analizador elemental (Costech), acoplado por una interfase (Conflo III Thermo), a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas Delta V [7]. Bitúmenes de diclorometano analizados por esta técnica, provinieron de lutitas calcáreas de la Formación La Luna (Cretáceo) de un pozo ubicado cerca de la zona de estudio, y lutitas de la Formación Misoa (Eoceno) colectadas del pozo FRA-1X.

Presentación de resultados

La Figura 2 incluye los resultados de los ensayos SARA y gravedad API; un diagrama ternario de la composición SARA y los cromatogramas de gases para los hidrocarburos saturados. La Figura 3 muestra los fragmentogramas de masas para los iones m/z 191, 412 (terpanos), 217 y 218 (esteranos) de la fracción saturada del crudo FRA-1X, seleccionado como referencia, debido a que los del resto de los crudos son muy similares. En la Figura 4, se incluyen los fragmentogramas realizados sobre la fracción aromática del FRA-1X: iones m/z 178+192 (fenantreno y metilfenantrenos), 184+198 (dibenzotiofeno y metildibenzotiofenos), 253 (esteroides monoaromáticos) y 231 (triaromáticos). Las Tablas 1 y 2 contienen los parámetros del estudio de los fragmentogramas de masas, que permiten establecer ambiente deposicional (Tabla 1) y madurez térmica de la roca madre (Tabla 2), y la Tabla 3 muestra las concentraciones de azufre, vanadio y níquel en los crudos.

Discusión de resultados

Correlaciones geoquímicas – Procesos de alteración

La Figura 2 permite reconocer que estas muestras, a pesar de ser crudos pesados [10], han sido clasificadas, según Tissot y Welte [11] como crudos parafínicos-nafténicos. Se aprecia que la composición SARA es bastante similar para todos los crudos, con valores de resinas y asfaltenos entre 27 y 32% en masa.

El crudo del pozo MG-0209, el más pesado del grupo, exhibe un cromatograma de gases para los hidrocarburos saturados (Figura 2) que muestra solamente una "joroba" (desviación de la línea base) con muy pocas señales, sin evidencias de la presencia de *n*-parafinas o isoprenoides (IP) acíclicos, hecho indicativo que esta muestra ha sido biodegradada [11-12]. La joroba se adscribe a la presencia en la muestra de una mezcla compleja de compuestos orgánicos que la columna cromatográfica no ha sido capaz de separar [13]. Su fragmentograma de esteranos ($m/z=217$, Figura 3B) no demuestra alteración de estas moléculas, lo cual se corresponde con un nivel de biodegradación de 5 según la escala PM [8]. Llama la atención que su fragmentograma de terpanos ($m/z=191$) permite reconocer la presencia de hopanos demetilados (señal HD29, Figura 3A), lo cual ha sido atribuido a crudos con biodegradación más avanzada [8, 14-15].

En el resto de los crudos, sobre uno de los cuales han sido identificadas las principales señales sobre su cromatograma (muestra FRA-1X, Figura 2), se observa sobre una joroba similar a la del cromatograma anterior, señales entre las cuales las más prominentes son las *n*-parafinas y los hidrocarburos IP. Se puede reconocer en estos cinco petróleos una distribución de *n*-alcanos de tipo unimodal, con máximos alrededor de $n\text{-C}_{16}$ a $n\text{-C}_{17}$, y relaciones IP19/IP20 (pristano/fitano) inferiores a la unidad, características que, aunadas con la similitud en sus fragmentogramas de masas, y la información derivada de la gráfica de correlación entre las variables vanadio y níquel (Figura 5) [16], así como el valor promedio de la relación V/Ni (7,9 con desviación estándar de 0,2) permiten la clasificación de estas muestras en un solo tipo genético de crudo [11-12].

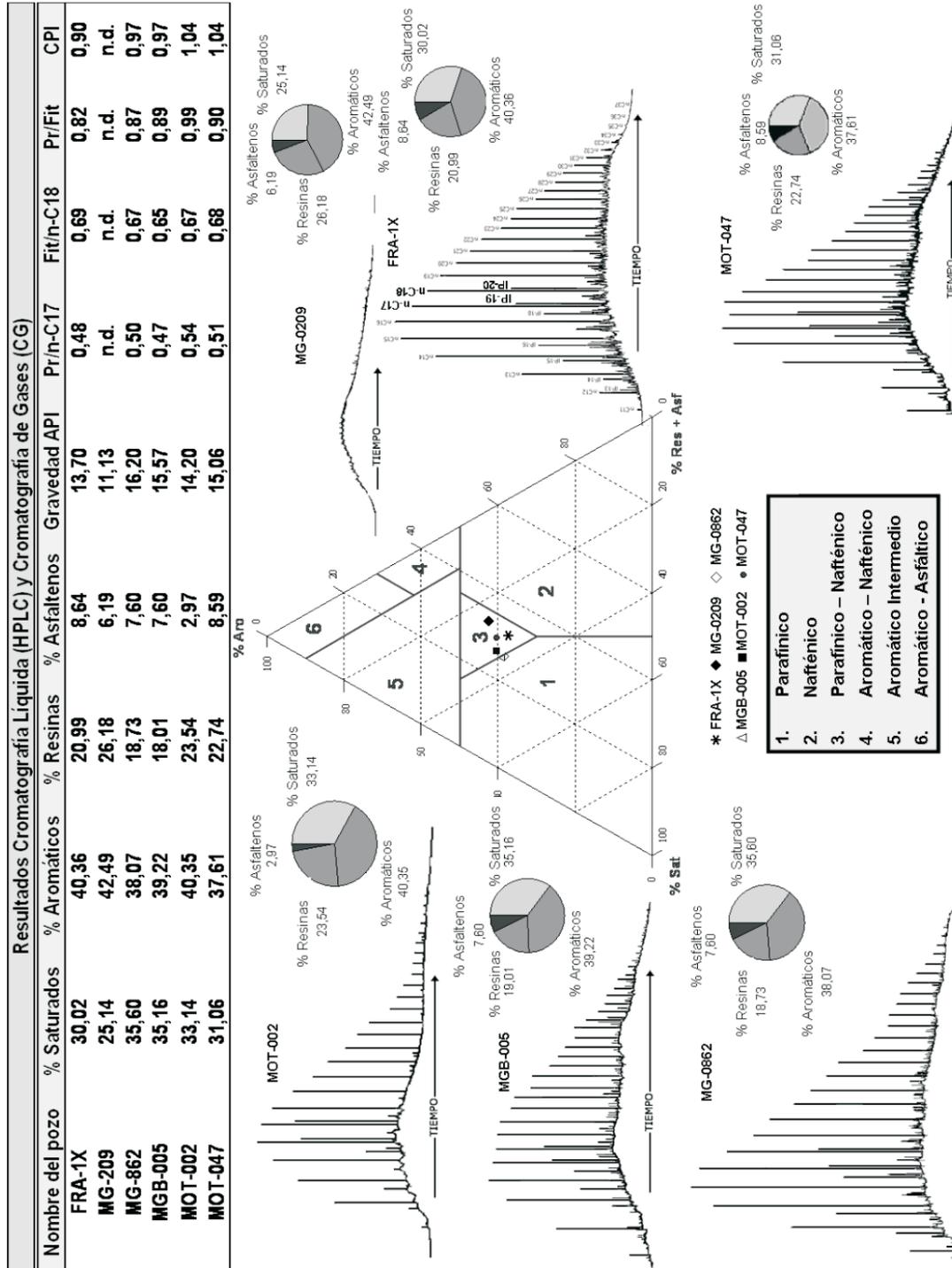


Figura 2. Valores SARA, gravedad API, clasificación de crudos [11] y cromatogramas de hidrocarburos saturados, muestras analizadas. n-C = n-parafina; IP = Isoprenoide acíclico (para ambos, el número corresponde a los átomos de carbono). Pr = Pristano (IP19), Fit = Fitano (IP20), CPI = Índice Preferencial de Carbonos.

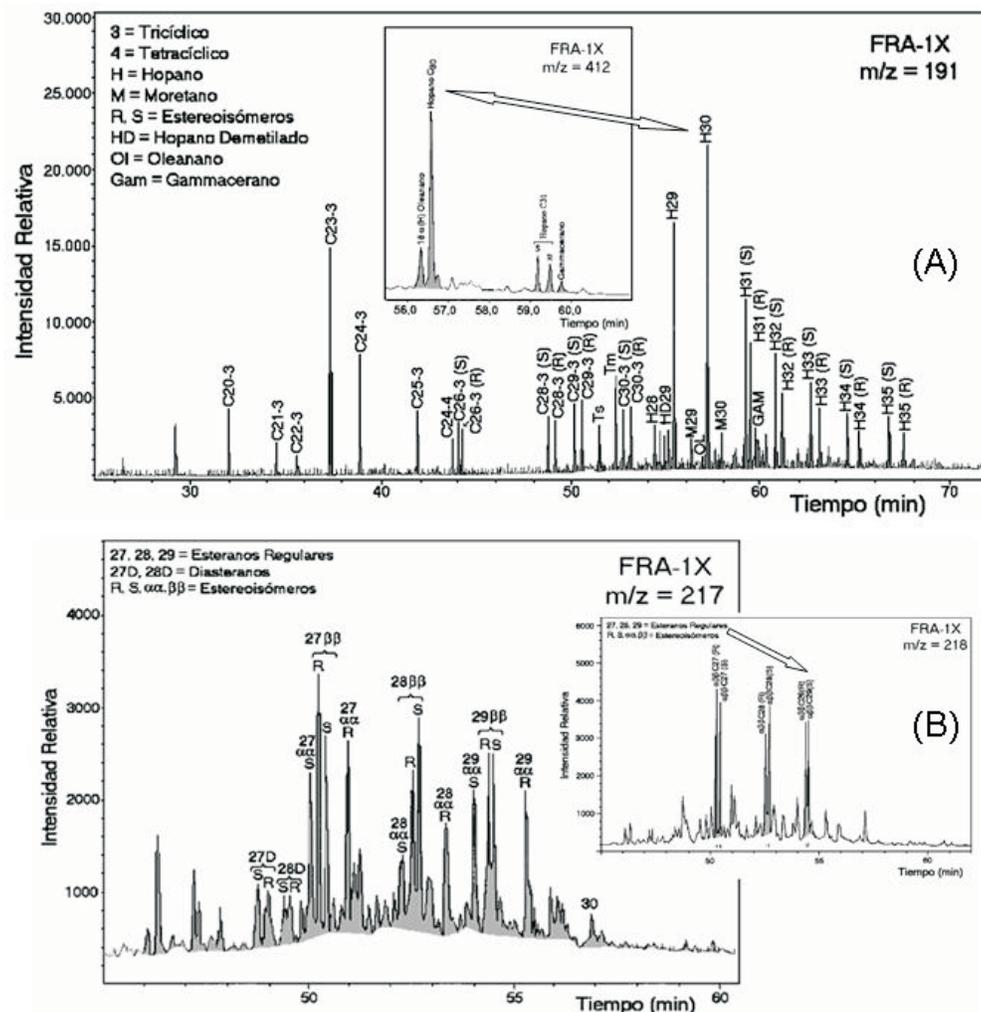


Figura 3. (A) Fragmentogramas de masas para los iones m/z 191 y 412 (terpanos) de la fracción de hidrocarburos saturados del crudo FRA-1X; (B) iones 217 y 218 (esteranos).

Los cinco crudos cuyos cromatogramas de gases poseen presencia de *n*-parafinas e isoprenoides sobre una joroba de compuestos no resueltos (Figura 2), corresponden a crudos no alterados [11-12], pero de nuevo, sus fragmentogramas de terpanos exhiben sistemáticamente la señal de hopanos demetilados. Una alternativa, que ha sido reportada en la Cuenca del Lago de Maracaibo, consistiría en un eventual proceso de mezcla en la tubería de producción, de crudo no alterado con fluidos biodegradados de niveles estratigráficamente superiores, gracias a cementaciones dañadas en pozos antiguos [17-18].

No obstante, tomando en consideración que el pozo FRA-1X ha sido perforado recientemente, lo cual permitiría descartar la alternativa

antes expuesta, se propone que estos crudos son el resultado de un proceso de mezcla en el yacimiento, de petróleo proveniente de dos pulsos de generación de sus rocas madres de la Formación La Luna (Cretáceo) [2, 18-20]. El primer pulso, de edad Eoceno, generó crudo cuyos yacimientos fueron sometidos a finales del Eoceno a un levantamiento de la cuenca, exponiéndolos a la acción bacteriana [11-12]. Posterior a un proceso de basculamiento de la misma, con hundimiento generalizado, comenzó durante el Mioceno un segundo evento de generación de petróleo, el cual alcanzó el crudo previamente acumulado y biodegradado, y se combinó con éste [20]. Este fenómeno de mezcla, el cual ya ha sido documentado en otras partes de la cuenca [2, 21], explicaría la

presencia de crudos no biodegradados, con biomarcadores que evidencian biodegradación, provenientes de los pozos bajo estudio, cuyos cromatogramas exhiben la presencia de abundantes n-alcenos e isoprenoides acíclicos sobrepuestos a una gran mezcla de compuestos no resueltos por la columna (joroba).

Ambiente depositacional

Las evidencias que corroboran una roca madre calcárea depositada en un ambiente marino, con poca contribución de materiales derivados del continente, y en un medio fuertemente reductor son: Distribuciones de n-alcenos de tipo unimodal, con máximos alrededor de n-C₁₆ a n-C₁₇, y relaciones pristano/fitano inferiores a la unidad (Figura 2); la gráfica de correlación entre las variables pristano/n-C₁₇ versus fitano/n-C₁₈ [12] (Figura 6) permite observar que todos los pozos se agrupan en la zona que corresponde a crudos generados a partir de kerogeno tipo II, marino, reductor, y térmicamente maduro [11-12], lo cual recibe apoyo de la ubicación de las muestras en la gráfica de V vs. Ni (Figura 5), en el campo de lutitas o calizas depositadas en un ambiente se-

dimentario marino, y en un medio anóxico. Todo esto permite descartar la posible contribución de rocas madres continentales terciarias, a estos crudos.

Otras evidencias de rocas madres calcáreas marinas, provenientes de los biomarcadores (Tabla 2) son; predominancia del diterpano tricíclico C₂₃ frente a sus otros homólogos tricíclicos [22], mayor concentración de esteranos regulares C₂₇ sobre sus análogos C₂₈ y C₂₉ [23], índices de homohopano (IndHH) mayores a 10 [24], presencia de gammacerano [25], relaciones TT/S inferiores o iguales a 5 [26] y el patrón de distribución de los metilfenantrenos (MF) (2-MF < 3-MF < 9-MF > 1-MF; Figura 4), así como la predominancia de 9-MF sobre sus isómeros [27]. Sin embargo, aparecen otras evidencias que dan apoyo a una roca madre de litología clástica; relaciones diasterano/esterano mayores a 0,4 [28]; valores inferiores a 1 para el cociente H₂₉/H₃₀ [7]; y distribución de los metildibenzotiofenos (MDBT, Figura 4) en forma de escalera (4-MDBT > 2+3-MDBT > 1-MDBT) [29]. La presencia de 18 α (H) oleanano (índice de oleanano entre 20 y 25%), característico de rocas madres continentales del Cretáceo

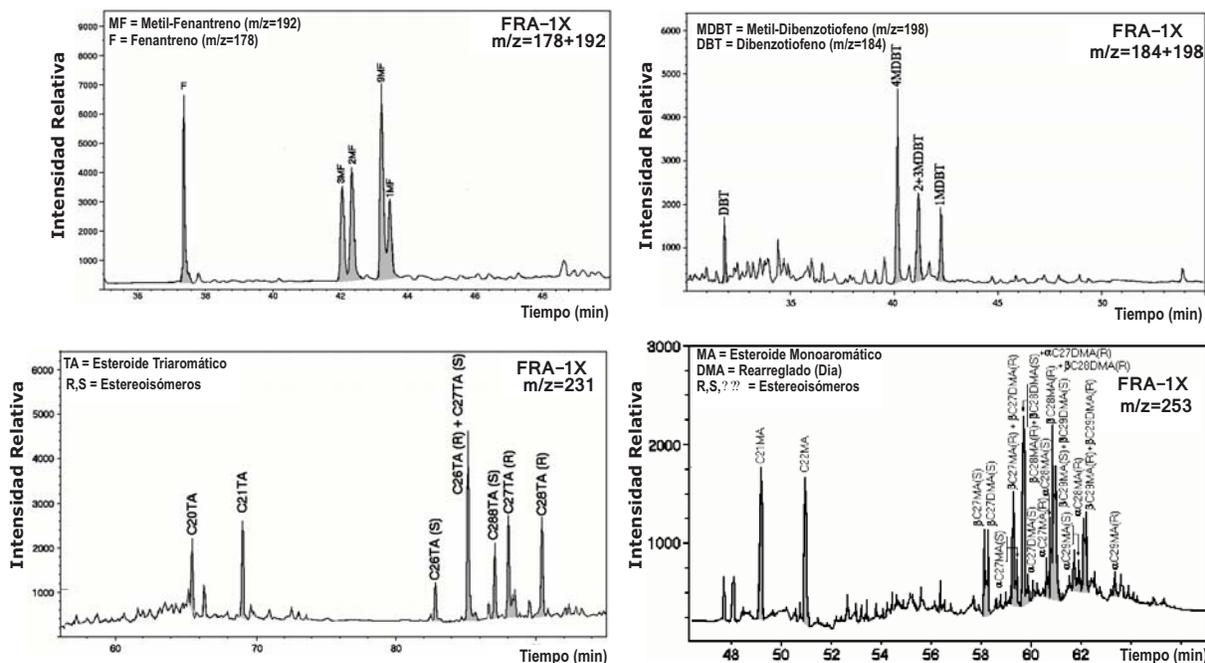


Figura 4. Fragmentogramas de masas para los iones m/z 178 (fenantreno) y 192 (metil-fenantrenos), 184 (dibenzotiofeno) y 198 (metil-dibenzotiofenos), 231 (esteroides triaromáticos) y 253 (esteroides monoaromáticos) de la fracción aromática del crudo FRA-1X.

Tabla 1
Indicadores geoquímicos de ambiente depositacional de las rocas fuentes de los crudos bajo estudio, derivadas de sus biomarcadores saturados y aromáticos

| Pozo | %EstC ₂₇ | %EstC ₂₈ | %EstC ₂₉ | TT/S | IndHH | H ₂₉ /H ₃₀ | Dia C ₂₇ / Est C ₂₇ | %Ol | %Gam |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|------|-------|----------------------------------|--|------|------|
| FRA-1X | 34,4 | 33,5 | 32,2 | 4,3 | 10,9 | 0,8 | 0,6 | 23,6 | 7,5 |
| MG-209 | 34,6 | 33,3 | 32,2 | 3,8 | 10,7 | 0,7 | 0,5 | 23,5 | 7,2 |
| MG-862 | 34,8 | 33,1 | 32,1 | 3,6 | 10,7 | 0,6 | 0,5 | 23,2 | 7,6 |
| MGB-005 | 34,6 | 33,2 | 32,1 | 5,3 | 10,5 | 0,8 | 0,6 | 23,1 | 7,2 |
| MOT-002 | 34,7 | 33,3 | 32,1 | 3,0 | 10,8 | 0,7 | 0,6 | 23,1 | 6,3 |
| MOT-047 | 33,6 | 31,5 | 34,9 | 3,3 | 10,5 | 0,8 | 0,6 | 21,3 | 5,8 |

Notas: %Est=esteranos $\alpha\alpha$ C₂₇, C₂₈ y C₂₉; TT/S=Relación hopano C₃₀ $\alpha\beta$ /esteranos $\beta\beta$ C₂₉ (S + R); Dia=C₂₇-Diasterano.; IndHH=Índice de Homohopanos =C₃₅/ Σ C₃₁-C₃₅; H₂₉ y H₃₀=Hopanos; %Ol=18(α)H-Oleanano/H₃₀; %Gam=Gammacerano/H₃₀, estos dos en m/z = 412.

Tabla 2
Indicadores geoquímicos de madurez térmica de las rocas fuentes de los crudos bajo estudio, derivadas de sus biomarcadores saturados y aromáticos

| Pozo | %Ts/ (Ts +Tm) | % 22S | % $\beta\beta$ | % 20S | %TA | %MA | TA ₂₈ / TA ₂₈ +MA ₂₉ | PP-1 | MPI | Rcalc. |
|---------|------------------|-------|----------------|-------|------|------|--|------|------|--------|
| FRA-1X | 37 | 57 | 54 | 56 | 25,4 | 21,2 | 40,9 | 1,34 | 0,75 | 0,90 |
| MG-209 | 37 | 58 | 49 | 47 | 32,0 | 26,4 | 46,7 | 1,08 | 0,92 | 0,96 |
| MG-862 | 32 | 58 | 54 | 57 | 35,2 | 28,5 | 48,1 | 1,07 | 0,93 | 0,96 |
| MGB-005 | 33 | 59 | 49 | 48 | 31,0 | 25,0 | 44,9 | 1,11 | 0,90 | 0,95 |
| MOT-002 | 31 | 60 | 55 | 59 | 28,8 | 23,8 | 44,2 | 1,13 | 0,89 | 0,95 |
| MOT-047 | 32 | 55 | 48 | 51 | 29,1 | 24,6 | 44,2 | 1,13 | 0,88 | 0,95 |

Notas: Tm=17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano; Ts=18 α (H)-22,29,30-trisnormeohopano; %22S=Homohopano C₃₂ [22S/(22S+22R)]; % $\beta\beta$ =esterano C₂₉ [$\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)]; %20S=esterano C₂₉ $\alpha\alpha$ [20S/(20S+20R)]; TA=Esteroide triaromático; %TA=TA(I)/[TA(I)+TA(II)]; MA=Esteroide monoaromático; %MA=MA(I)/(MA(I)+MA(II)); TA₂₈/TA₂₈+MA₂₉ [8]; MF=Metilfenantreno; PP-1=(1-MF+9-MF)/(2-MF+3-MF) [9]; MPI= Índice de Metilfenantreno = 1,89(2-MF+3-MF)/[F + 1,26(1-MF+9MF)] [9]; Rcalc. =Reflectancia de Vitrinita Calculada = 0,60 MPI + 0,40 [10].

Tabla 3
Concentración de azufre, vanadio y níquel, crudos objeto de estudio

| Pozo | %S (m/m) | V (mg/L) | Ni (mg/L) | V/Ni | V/(V+Ni) |
|---------|----------|----------|-----------|------|----------|
| FRA-1X | 2,50 | 386 | 52 | 7,4 | 0,88 |
| MG-209 | 2,60 | 483 | 57 | 8,5 | 0,89 |
| MG-862 | 2,22 | 323 | 42 | 7,7 | 0,88 |
| MGB-005 | 1,40 | 238 | 27 | 8,8 | 0,90 |
| MOT-002 | 1,40 | 270 | 38 | 7,1 | 0,88 |
| MOT-047 | 2,50 | 449 | 58 | 7,7 | 0,86 |

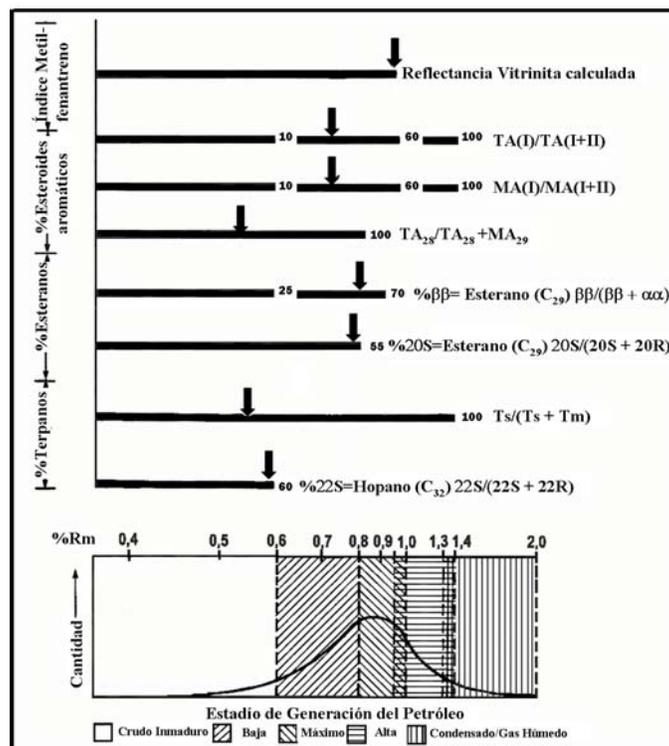


Figura 8. Parámetros de biomarcadores para evaluar madurez térmica (Tabla 3), con flechas sobre las barras para indicar el valor promedio de cada uno de ellos, para los crudos analizados. Abajo se incluye una curva generalizada de generación del crudo, en función de cantidad de crudo generado respecto al valor medio de la reflectancia de la vitrinita (%Rm), con la indicación de las diversas etapas de maduración térmica. Adaptado de [8].

generados por rocas madres que han alcanzado la etapa principal de generación de hidrocarburos [11]. La variable %22S midió un valor promedio máximo alrededor de 60%, el cual prevalece para el resto de la escala de madurez [8, 25]. En el caso del cociente $Ts/(Ts+Tm)$, se reporta [8] que este parámetro es dependiente de la facies orgánica, y ya se ha postulado que estos crudos son una mezcla de fluidos producidos por dos pulsos distintos de generación de la roca madre, cada uno proveniente de una facies de distinta litología. Esto hace que el resultado obtenido no sea indicativo del nivel real de madurez de los crudos. Finalmente, el parámetro $TA_{28}/(TA_{28}+MA_{29})$, calculado según [8], arroja valores bajos que corresponden al inicio de la ventana del petróleo. La literatura consultada [37, 38] establece que esta variable podría ser afectada por el proceso de expulsión del crudo de su roca madre, pero no está claro como este efecto pudo tener alguna influencia sobre las muestras objeto de estudio.

Conclusiones

Los crudos analizados pertenecientes a campos petroleros de Zulia Sur-oriental, han sido generados por una roca madre depositada en un ambiente reductor, la cual ha alcanzado la madurez térmica. La gran mayoría de las evidencias presentadas, junto con la literatura consultada permiten, por una parte, apuntar hacia las rocas fuentes de la Formación La Luna, del Cretáceo de la Cuenca del Lago de Maracaibo como posible roca fuente. Por otro lado, las posibles pruebas de una contribución de rocas madres continentales del Terciario a los crudos estudiados son muy débiles, soportado esto último por estudios de isótopos estables de carbono realizados sobre estas rocas. Es más factible proponer aportes de una segunda facies de rocas madres marinas de la Formación la Luna, sedimentadas con ciertas contribuciones de material del continente, las cuales darían un carácter lutítico-arci-

lloso a una roca como La Luna, eminentemente calcárea. Esto ya ha sido soportado en estudios previos realizados sobre esta unidad.

Uno de los crudos resultó estar biodegradado. Los otros cinco, muestran evidencias de constituir una mezcla entre un crudo no biodegradado (distribución completa de n-parafinas e isoprenoides acíclicos) y otro fuertemente biodegradado (presentan hopanos demetilados). Adicionalmente, se hallaron evidencias que soportan simultáneamente una roca madre de litología calcárea, y otra de litología clástica (lutítica). Estos resultados, más los modelos de generación de petróleo de la Formación La Luna, permiten concluir que los depósitos de petróleo del área de estudio, pudieron haber sido alimentados con fluido generado de la primera etapa principal de generación de crudo de rocas calcáreas de La Luna, ubicadas al noreste de la cuenca, durante el Eoceno, el cual se biodegradó. Posteriormente, crudo proveniente de un segundo periodo de generación de crudo de esta unidad, correspondiente a secuencias lutíticas ubicadas al sur de la zona de estudio, alimentó estos yacimientos y se mezcló con el crudo previamente biodegradado.

Referencias bibliográficas

1. PDVSA Al Día: Gerencia de Asuntos Públicos, www.intranet.pdvs.com.ve, Varios Informes, años 2003-2005.
2. Peña A., León F., Sarzalejo S., León K., Morales V., Luna F., Díaz J., Benkovics L., Gallango O., Zambrano C., Sornes G., Quintero J., De Los Ríos A., y Escandón L.: "Informe Final del Proyecto de Generación de Prospecto, Zulia Oriental": PDVSA, Informe Técnico: EP.076, 2000 IT, 2000.
3. ASTM D1796: "Standard Test Method for Sediment in Fuel Oils by the Centrifugation Method": In Annual Book of the American Society for Testing Materials Standards Book: Petroleum Products and Lubricants: Vol. 05.01, 2004.
4. ASTM D2622-10: "Standard Test Method for Sulphur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry": In Annual Book of the American Society for Testing Materials Standards Book: Petroleum Products and Lubricants (III): Vol. 05.03, 2010.
5. Shay J.Y. and Woodward P.W.: "Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of vanadium, nickel and iron in petroleum and petroleum residua". In Nadkarni R.A. (ed.), Modern Instrumental Methods of Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants, ASTM STP 1109: American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (1991) 128-135.
6. ASTM D287-92: "Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)" In ASTM Standard Book: Petroleum Products and Lubricants (III): Vol. 05.03, 2010.
7. Grobas J.: "Caracterización geoquímica y evolución del sistema petrolífero en el Sureste de la Cuenca de Maracaibo". Universidad Central de Venezuela, Especialización en Geoquímica de los Hidrocarburos, Trabajo Especial de Grado, Caracas, 2008.
8. Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M.: "The Biomarker Guide. (2nd edition): Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History". Cambridge University Press, New York, (2005).
9. Cassani F., Gallango O., Talukdar S., Vallejos C. and Ehrmann U.: "Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin". Org. Geochem., Vol. 13, N° 1-3, (1988) 73-80.
10. Radke M. and Welte D.H.: "The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons": In Bjoroy M. et al., eds., Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley, Chichester, (1983) 504-512.
11. Tissot B.P. and Welte D.H.: "Petroleum Formation and Occurrence (2nd Edition)": Springer-Verlag, New York, 1984.
12. Hunt J.M.: "Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd ed.": Freeman, San Francisco, 1996.
13. Gough M.A. and Rowland S.J.: "Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum". Nature, 344, (1990) 648-650.

14. Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43, (1979) 111-126.
15. Rullkötter J. and Wendish D.: "Microbial alteration of 17 α (H)-hopane in Madagascar asphalts: Removal of C-10 methyl group and ring opening". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 46, (1982) 1534-1553.
16. Galarraga F., Reategui K., Martínez A., Martínez M., Llamas J.F. and Márquez G.: "V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins". *J. Petrol. Sci. Eng.*, Vol. 61, (2008) 9-14.
17. García C., Urbina A. y Torres G.: "Estudio de depósitos provenientes de los pozos VLG-3789, 3786, 3803 y 3797 del campo Ceuta." PDVSA-INTEVEP, Los Teques, Informe Técnico INT-4729, 1998.
18. García M.C. and Chiavarallo N.: "Asphaltenes deposition control in Lake Maracaibo crude oil production". In: 201 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, paper SPE 65009, 2001.
19. Talukdar S., Gallango O., and Chin-A-Lien M.: "Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study". In: Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem.*, Vol. 10, N° 1/3 (1986) 261-279.
20. Galarraga F., Urbani, F., Escobar M., Márquez G., Martínez M. and Tocco R.: "Main factors controlling the compositional variability of seepage oils from Trujillo State, Western Venezuela". *J. Petrol. Geol.*, Vol. 33, N° 3 (2010) 255-268.
21. Gallango O., Talukdar S. and Chin-A-Lien M.: Características de los crudos marinos en la Cuenca de Maracaibo, Venezuela Occidental: VI Congreso Geológico Venezolano, Caracas (1985) 1661-1693.
22. Palacas J.G.: "Carbonate rocks as sources of petroleum: geological and chemical characteristics and oil-source correlations". *Proceedings of the 11th World Petroleum Congress*, Vol. 12. London: The World Petroleum Council, (1983) 31-33.
23. Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, (1978) 77-95.
24. Peters K.E. and Moldowan J.M.: "Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum". *Org. Geochem.*, Vol. 17, N° 1. (1991) 47-61.
25. Sinninghe Damsté J.S., Kenig F., Koopmans M.P., Koster J., Schouten S., Hayes J.M. and de Leeuw J.W.: "Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, (1995) 1895-1900.
26. Seifert W.K. and Moldowan J.M.: "Palaeoreconstruction by biological markers". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, (1981) 783-794.
27. Budzinski H., Garrigues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M. and Oudin J.L.: "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 59, (1995) 2043-2056.
28. Sieskind O., Joly G. and Albrecht P.: "Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 43, (1979) 1675-1679.
29. Hudges W.B.: "Use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing of oils derived from carbonate versus siliciclastic sources". In: Palacas G., ed., *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks: AAPG Studies in Geol.*, N° 18, (1985) 181-196.
30. Ekweozor C.M. and Udo O.T.: "The oleananes: Origin, maturation, and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins". In: Mattavelli L., and Novelli L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987: Org. Geochem.*, Vol. 13, N° 1-3, (1988) 131-140.

31. Stahl W.J.: "Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 42, (1978) 1573-1577.
32. Talukdar S.; Gallango O., and Chin-A-Lien M.: "Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study". In: Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem*, Vol. 10, N° 1/3 (1986) 261-279.
33. Tocco R., Escobar M., Ruggiero A. and Galárraga F.: "Geochemistry of oil seeps and rock samples of the Early Tertiary section from the Northandean Flank of the Venezuelan Andes". *Org. Geochem.*, Vol. 23, (1995) 311-327.
34. Chung H.M., Brand S.W. and Grizzle P.L.: "Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 45, (1981) 1803-1815.
35. Galarraga F., Urbani F., Escobar M., Márquez G., Martínez M. and Tocco R.: "Main factors controlling the compositional variability of the oil seeps from Trujillo State, Venezuela". *J. Petrol. Geol.*, Vol. 33, N° 3, (2010) 255-268.
36. Rey O., Simo J.A. and Lorente M.A.: "A record of long- and short-term environmental and climatic change during OAE3: La Luna Formation, Late Cretaceous (Santonian-Early Campanian), Venezuela". *Sediment. Geol.*, Vol. 170, (2004) 85-105.
37. Hoffmann C.F., Mackenzie A.S., Lewis C.A.: "A biological marker study of coals, shales, and oils from the Mahakan Delta, Kalimantan, Indonesia". *Chem. Geol.*, Vol. 42, (1984) 1-23.
38. Peters K.E., Moldowan J.M. and Sundararaman P.: "Effects on hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterrey Phosphatic and Siliceous Members". *Org. Geochem.*, Vol. 15, (1990) 249-265.

Recibido el 11 de Marzo de 2011

En forma revisada el 7 de Enero de 2012