



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

CENTRO DE GEOCIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

**GEOQUÍMICA E ISOTOPIA DE AGUAS DE
FORMACIÓN (SALMUERAS PETROLERAS)
DE CAMPOS MESOZOICOS DE LA
CUENCA DEL SURESTE DE MÉXICO:
IMPLICACIÓN EN SU ORIGEN,
EVOLUCIÓN E INTERACCIÓN AGUA-
ROCA EN YACIMIENTOS PETROLEROS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS
(HIDROGEOQUÍMICA)**

PRESENTA:

BLANCA ADRIANA MÉNDEZ ORTIZ



2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Es difícil en una cuartilla enumerar razones, incluso lo es nombrar a todos, no obstante haré un intento...

A mis padres Arnulfo y Rosario por apoyarme siempre y depositar su confianza en mí.

A mis hermanos, Arnulfo, Ana Isabel, María del Rosario y Sandra Imelda que siempre han estado conmigo cuando más lo necesito.

A Bary que siempre me ayudó incondicionalmente, que me apoyó en los momentos más difíciles y por ser alguien especial para mí.

A mis amigos que siempre me brindaron su compañía y apoyo durante la realización de este trabajo... Carlis y Carmencita... ¡Gracias!

A mis abuelitas que nunca dejaron de estar presentes en mi travesía.

A mis amigos de toda la vida que siempre estuvieron pendientes de mí, a pesar de estar tan lejos.

A mi primas Merry y Adri que siempre me orientaron con sus sabios consejos.

A Marta Pereda porque sin lugar a dudas, este trabajo no hubiera sido tan rápido sin su ayuda y asesoría.

A Jorge Servín del laboratorio de Geoquímica por su ayuda en el manejo de muestras.

Al Dr. Alejandro Carrillo por la tutoría y sobretodo por la invitación a trabajar en este proyecto de investigación.

A los Doctores Eduardo González y Ulises Romano por la asesoría otorgada para realizar este trabajo de investigación.

A los sinodales que amablemente aportaron ideas a mi tesis: Dr. Antonio Cardona, Dra. Eloísa Domínguez, Dra. Ofelia Morton, Dr. Ignacio Navarro, Dr. Marcos Monroy y al Dr. Edgar Santoyo.

Al Ing. Ernesto Caballero de PEMEX por su ayuda y asesoría en la recolección de muestra de esos difíciles pozos petroleros.

Al personal de PEMEX-Región Sur que permitieron la realización y publicación de este trabajo: Ing. Antonio Escalera, Ing. Adán Oviedo, Ing. Hugo Martínez, Ing. Miguel Varela, Ing. Jaime Patiño, Ing. Fernando González e Ing. Lourdes Clara.

A todos mis profesores y compañeros del Centro de Geociencias.

Y para no dejarlos fuera... a Mini, Bebé Perrucho, Peque, Travieso, Claudio y esas tres nuevas criaturitas que alegran nuestra vida.

Agradezco a PEMEX-Región Sur por el financiamiento a este trabajo de tesis a través del proyecto:

Caracterización de rocas sello, geoquímica de los procesos diagenéticos y de las salmueras petroleras en la cuenca del sureste: implicaciones en la génesis de las dolomitas y en la migración y dinámica de los fluidos petroleros.

y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado durante la estancia en el Posgrado en Ciencias de la Tierra de la UNAM.

Dedico esta tesis:

A mis papás

A mis hermanos

*“Es de importancia para quien desee
alcanzar una certeza en su investigación,
el saber dudar a tiempo”*

Aristóteles

CONTENIDO

RESUMEN.....	i
CONTENIDO.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Petróleos Mexicanos.....	2
1.1.2 Aguas de formación.....	4
1.1.3 Hipótesis de trabajo.....	4
1.1.4 Objetivos y justificación.....	6
1.1.5 Contribución científica.....	8
1.1.6 Organización del trabajo.....	9
1.1.7 Estudios previos.....	10
1.1.7.1 Aguas de formación en el mundo.....	10
1.1.7.2 Aguas de formación en México.....	11
1.1.7.3 Geotermómetros.....	12
1.1.8 El sistema petrolero.....	13
1.1.8.1 Proceso de generación de los hidrocarburos.....	14
1.1.8.2 Proceso de expulsión de los hidrocarburos.....	14
1.1.8.3 Proceso de migración primaria y secundaria de hidrocarburos.....	15
1.1.8.4 Proceso de acumulación de los hidrocarburos.....	16
1.1.8.5 Proceso de degradación y destrucción de los hidrocarburos.....	17
1.1.9 Modelos hidrotectónicos de la diagénesis de sepultamiento.....	17

1.1.9.1	Diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo.....	20
1.2	Producción petrolera en México.....	21
1.2.1	Historia de la exploración y explotación de hidrocarburos en las cuencas del Sureste de México.....	23
1.3	Geología regional de las Cuencas del Sureste de México.....	24
1.3.1	Jurásico Superior.....	26
1.3.2	Cretácico.....	27
1.3.3	Terciario.....	28
1.3.4	Estratigrafía de las cuencas del Sureste.....	29
1.3.5	Geología estructural.....	32
1.4	Problemática y enfoque del estudio de la Cuenca del Sureste.....	34
1.4.1	Problemática de la geología petrolera de las Cuencas del Sureste.....	34
1.4.2	Problemática de las aguas de formación (salmueras petroleras).....	35
1.4.3	Estudio y caracterización de las aguas de formación.....	36
1.5	Efectos que modifican la composición de las aguas de formación.....	37
1.5.1	Evolución de las aguas de formación con el tiempo geológico.....	37
1.5.2	Interacción agua de formación-roca encajonante.....	38
1.5.3	Estudio de halógenos en aguas de formación.....	39
1.5.4	Cationes en aguas de formación.....	41
1.5.5	Isótopos en aguas de formación.....	43
1.5.5.1	Principios básicos.....	44
1.5.5.2	Fraccionamiento Rayleigh.....	46
1.5.5.3	Mezcla de aguas y/o solutos.....	47
1.5.5.4	Estudio de isótopos estables en las aguas de formación.....	47
1.5.5.5	Aguas subterráneas y paleorecarga.....	49
1.5.5.6	Isótopos estables de la molécula de agua: ^{18}O y D.....	49
1.5.5.7	^{13}C	50
1.5.5.8	^{87}Sr	51
1.6	Geotermómetros.....	51
1.6.1	Geotermómetros químicos en pozos geotérmicos y petroleros.....	53
1.6.2	Geotermómetros basado en la relación Mg-Li.....	55

1.6.3 Cálculo de temperaturas por medio de modelado hidrogeoquímico.....	60
1.7 Hidrodinámica de las aguas de formación.....	62
2. METODOLOGÍA.....	66
2.1 Área de estudio.....	66
2.2 Muestreo de campo.....	67
2.3 Métodos de laboratorio.....	70
2.3.1 Separación de la muestra.....	71
2.4 Métodos analíticos.....	74
2.4.1 Métodos analíticos químicos.....	74
2.4.2 Métodos analíticos isotópicos.....	75
2.5 Descripción de la interpretación de resultados.....	76
2.5.1 Química general.....	77
2.5.1.1 pH.....	77
2.5.1.2 Salinidad.....	77
2.5.1.3 Iones mayores.....	78
2.5.2 Química de halógenos.....	80
2.5.3 Isotopía estable.....	81
2.5.3.1 ^2H (D) y ^{18}O	81
2.5.3.2 ^{13}C	83
2.5.4 Isotopía inestable.....	84
2.5.4.1 ^{87}Sr	84
2.6 Modelado hidrogeoquímico.....	84
2.7 Geotermómetros.....	86
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	87
3.1 Muestreo de campo.....	87
3.2 Validación de datos de química general y de halógenos.....	88
3.2.1 Límites de detección.....	99
3.2.2 Propagación de errores.....	100
3.2.3 Salinidad (SDT) y profundidad.....	101

3.2.4 Elementos mayores.....	106
3.2.5 Química de halógenos.....	108
3.2.5.1 Mezclas a partir de elementos conservativos (halógenos).....	126
3.3. Isotopía.....	129
3.3.1 Relaciones isotópicas estables $\delta^{18}\text{O}$ y δD	129
3.3.2 Relación isotópica estable $\delta^{13}\text{C}$	140
3.3.3 Relación isotópica inestable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	143
3.4 Geotermómetros.....	145
3.4.1 Mejora del geotermómetro Na-Li.....	156
3.5 Modelado hidrogeoquímico.....	159
3.5.1 Agua de mar.....	159
3.5.2 Caracterización de aguas por medio de GWB^{TM}	160
3.5.2.1 Especies precipitadas por campo.....	161
3.5.2.2 Modelado de interacción agua-dolomita.....	162
3.6 Interacción agua-roca.....	163
3.7 Hidrodinámica.....	164
4. CONCLUSIONES.....	166
5.REFERENCIAS.....	171
Anexo 1 (Análisis químicos de las muestras analizadas).....	180
Anexo 2 (Diagramas dolomita reactante vs. IS).....	184
Anexo 3 (Abreviaciones).....	198

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Pág.
1.1	Diagrama esquemático generalizado de un modelo conceptual del origen, migración y acumulación de aguas de formación e hidrocarburos de yacimientos petroleros (diseñado por el grupo de Geofluidos-UNAM).	5
1.2	Hipótesis de trabajo	6
1.3	Modelos de diagénesis de carbonatos de plataforma, las flechas indican la dirección del flujo; líneas delgadas indican contactos geológicos y líneas gruesas fallas. Ver texto para explicación detallada (modificada de Heydari, 1997).	18
1.4	Variaciones típicas de la temperatura y presión con respecto a la profundidad en la diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo: a) variaciones en la temperatura basadas en gradientes geotérmicos comunes; b) variaciones en la presión hidrostática (100 bar/km) y litostática (280 bar/km) (modificada de Heydari, 1997).	21
1.5	Mapa en UTM de las principales cuencas sedimentarias de interés petrolero en México (modificada de González y Holguín, 1991b).	22
1.6	Cronoestratigrafía de la Zona Chiapas-Tabasco (modificada de Santiago et al., 1984).	31
1.7	Unidades estructurales del Sureste de México y ubicación de campos petroleros importantes en la Cuenca del Sureste (modificada de Santiago et al., 1984).	33

1.8	Composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ versus δD) de aguas de precipitación y muestras de un lago de la parte este de Wisconsin (USA). Las muestras de precipitación definen la línea meteórica local (LML: $\delta\text{D} = 8.03 \delta^{18}\text{O} + 10.95$), la cual es parecida a la línea meteórica mundial (LMM: $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$). Las muestras del lago se trazan a lo largo de una línea de evaporación con una pendiente de 5.2 que intercepta la LML en la composición promedio del agua subterránea local con datos adicionales (modificada de Kendall et al., 1995).	48
1.9	Índices de saturación de los minerales en la etapa de recalentamiento del fluido en un agua hipotética proveniente de un pozo geotérmico. Las líneas más oscuras indican los minerales que se ha supuesto estaban presentes en la formación del fluido; las líneas delgadas muestran los índices de saturación para otros minerales (Bethke, 1992).	62
1.10	Ejemplos de flujo canalizado (modificada de Ague, 2004).	63
1.11	Flujo pervasivo (modificada de Ague, 2004).	64
1.12	Sección transversal esquemática a través de la corteza ilustrando algunas posibles clases de flujo regional de fluidos (modificada de Ague, 2004).	65
2.1	Localización del área de estudio en el Sureste Mexicano (mapa en UTM).	67
2.2	Subcuencas de la Cuenca del Sureste. Sombreado en gris el área de campos muestreados (mapa proporcionado por PEMEX).	68
2.3	Imágenes del muestreo en campo de aguas de formación en pozos petroleros de la Cuenca del Sureste: a) pozo petrolero; b) muestreo de agua de formación; c) desechar los primeros 250 ml de emulsión por posible contaminación en el tubo; d) el producto obtenido consta de una mezcla de agua de formación-hidrocarburo líquido-gas, aunque la mayoría del gas escapa al momento del muestreo y solo se obtiene una emulsión agua-hidrocarburo.	70
2.4	Metodología de laboratorio para el tratamiento de muestras: a) Se obtiene la mayor cantidad de agua colocando a la muestra recuperada en un matraz de separación para dividir las fases al máximo; b) SDT-conductivímetro para medir la cantidad de sólidos disueltos totales en la muestra; c) balanza analítica y d) picnómetro para medir la densidad de las salmueras.	72

2.5	Distribución de la salinidad respecto a la profundidad de la roca almacén en algunas cuencas de Norteamérica (modificada de Kharaka y Thordsen, 1992).	78
3.1	Pozos muestreados en Tabasco y Chiapas.	89
3.2	Diagrama del porcentaje de error (valor absoluto) del balance de carga (en meq/l). Se observa que ninguna de las muestras supera al 10% recomendado para validar los análisis, por lo que los datos se consideran confiables y no se desecha ninguno.	97
3.3	Sólidos disueltos totales (SDT) en aguas de formación de la Cuenca del Sureste en función de la profundidad del horizonte de muestreo de aguas pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se presentan los datos medidos en laboratorio a partir de un TDS-meter (experimentales) y los datos obtenidos a partir de la suma total de iones analizados en laboratorio. Se observa la tendencia de aumento directamente proporcional del contenido de SDT con la profundidad. Las aguas pertenecientes al Cretácico presentan una amplia dispersión, quizá generada por un posible aislamiento hidráulico. No se presenta línea de tendencia en los diagramas debido a la alta dispersión y a los bajos coeficientes de correlación obtenidos por ambos métodos lo que demuestra que en cuencas sedimentarias la velocidad de incremento de los SDT con la profundidad no es constante.	103
3.4	Diagramas de Schöeller (elementos mayores) con la concentración, en meq/l de los siete iones que controlan los procesos hidrogeoquímicos en los fluidos de cuenca, en muestras de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se observa la alta concentración de Cl^- y Na^+ (característico de las aguas de formación), la alta disolución de Mg^{2+} y la limitada presencia de SO_4^{2-} en los horizontes muestreados, destacando la mayor concentración de las aguas correspondientes al Jurásico y la menor interacción con domos salinos en aguas referentes al Terciario.	107

- 3.5 Diagrama esquemático del log Br vs. log Cl. Se señalan los cuatro procesos importantes que experimentan las aguas de formación en las cuencas sedimentarias. 110
- 3.6 Comparación de los datos de log Br y log Cl entre la LEAM y los datos obtenidos en muestras de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Etapas de precipitación: 1) agua marina; 2) yeso; 3), 4), 5) y 6) halita; 7) epsomita. Puntos de concentraciones menores del agua de mar representan procesos de dilución. Puntos sobre la LEAM representa aguas evaporadas e interaccionadas con cuerpos salinos y bajo la LEAM, aguas evaporadas y mezcladas. 111
- 3.7 Relación de Na/Br y Cl/Br obtenida en aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Relaciones de Na/Br y Cl/Br menores a las del agua de mar son derivadas de la evaporación del agua marina mientras que salmueras producidas exclusivamente por disolución de halita tienen relaciones de Na/Br y Cl/Br mayores. 113
- 3.8 Relación déficit de Na/exceso de Ca obtenida en aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se presenta la LEAM, la línea de disolución de evaporitas (Chi y Savard, 1997), con líneas paralelas a la relación equimolar ($m = 1$) entre el Na y el Ca para determinar el origen de las aguas; “a”: disolución de halita y “b”: evaporación. Puntos entre estas dos líneas indican aguas derivadas de mezcla. 115
- 3.9 Zonas donde se ubican las aguas de formación muestreadas en pozos petroleros en la Cuenca del Sureste con mayor contenido de Cl^- (>165 g/l). 117

- 3.10 Mapa estructural de los campos, Jujo y Tecominoacán. La presencia de domos salinos cerca del pozo Tecominoacán 107 sugiere interacción agua-roca, mientras que el pozo Jujo 14-D sugiere mezcla con agua que tuvo contacto con el domo salino y emigró hasta mezclarse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX). 118
- 3.11 Mapa estructural de los campos Caparroso, Escuintle y Pijije. La presencia de domos salinos cerca de los pozos muestreados (Escuintle 201 y Pijije 1-A) sugiere interacción agua-roca o mezcla con agua que tuvo contacto con el domo salino y emigró hasta unirse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX). 119
- 3.12 Mapa estructural del campo Cárdenas. Se identifica la presencia de un cuerpo evaporítico al Noroeste del campo que pudo modificar la concentración del agua muestreada en pozo Cárdenas 338 a través de la interacción agua-roca o algún tipo de mezcla con agua que ha tenido contacto con el domo salino y que emigró hasta mezclarse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX). 120
- 3.13 Concentración de pH, Cl, Ca y Br vs. grado de evaporación ($Mg_{\text{salmuera}}/Mg_{\text{Agua de mar}}$) de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste. Se observa el bajo grado de evaporación de las salmueras, ya que las más altas se aproximan solamente al grado de evaporación donde precipita el yeso (3.8 veces el agua de mar), por lo que se sugiere que la principal fuente de sodio en las aguas es la disolución de cuerpos evaporíticos y mezcla con aguas más concentradas. 121
- 3.14 Comparación de la concentración Cl y Cl/Br de la LEAM y aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Etapas de precipitación: 1) agua marina; 2) yeso; 3), 4), 5) y 6) halita; 7) epsomita; 8) silvita; 9) y 10) carnalita. Líneas en gris, líneas de mezcla modeladas con TGWTM. 123

- 3.15 a) Comparación de la concentración Cl y Cl/Br de la LEAM y aguas de formación de diferentes cuencas en el mundo, b) ampliación de la zona en el recuadro cuadriculado. 125
- 3.16 Porcentajes de agua de mar inicial que contienen las aguas de formación (suponiendo mezclas binarias) obtenidos a partir de curvas de mezcla por extrapolación, en función de la profundidad promedio del horizonte al que pertenece. Muestras de agua de formación referente al Jurásico contienen porcentajes menores de agua de mar original que los campos muestreados pertenecientes al Terciario y Cretácico. 129
- 3.17 Composición isotópica y campos de agua de formación, agua marina, agua meteórica, agua metamórfica, agua magmática y rocas comunes sedimentarias (datos recopilados por Sheppard, 1986): a) datos de cuencas sedimentarias de Polonia, Inglaterra e Israel y b) con los datos isotópicos generales totales de la Cuenca del Sureste obtenidos en este trabajo. 137
- 3.18 Composiciones isotópicas de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los datos se ubican a la derecha de la LMM en el área de alto grado de evaporación y de intercambio isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ con rocas carbonatadas (Círculo blanco cruzado: agua de mar). 134
- 3.19 Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs. SDT de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ se enriquecen con el aumento de la salinidad, lo cual ocurre generalmente por la evaporación y por interacciones con rocas carbonatadas (círculo blanco cruzado: agua de mar). 136

- 3.20 Cambio isotópico en un sistema cerrado en condiciones del fraccionamiento de Rayleigh para evaporación de agua de mar con un factor de fraccionamiento $\alpha = 1.01$, con composición inicial de $\delta^{18}\text{O} = 0.0$. Se presenta la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ para la fracción residual del agua no evaporada. a) agua marina, b) yeso, c), d), e) y f) halita, g) epsomita, h) silvita, i), j) carnalita y k) bischofita (modificada de Kendall y Doctor, 1994). 137
- 3.21 Diagrama de la fracción de agua residual (no evaporada enriquecida en $\delta^{18}\text{O}$) (f) vs. $\delta^{18}\text{O}$ de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los cuadros negros representan el “miembro final” evaporado de acuerdo al comportamiento de la LEAM. Cuadros en gris representan la variación en el contenido esperado de $\delta^{18}\text{O}$ de acuerdo con el porcentaje de mezcla calculado con halógenos. Cuadros blancos el valor obtenido de laboratorio de la salmuera actual. Las variaciones entre los cuadros grises y blancos representan interacciones agua-carbonatos (cuando se presenta disminución en $\delta^{18}\text{O}$). 139
- 3.22 Composiciones isotópicas de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste que presentaron contenidos altos de Cl^- ($>169,000$ mg/kg). Los datos se ubican en el área de evaporación, pero sus valores representan una alta influencia de disolución de sales (Círculo blanco cruzado: agua de mar). 140
- 3.23 Comparación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de algunas muestras de agua de los campos petroleros Múspac, Catedral, Fénix, Giraldas, Jolote, Juspí, Mundo Nuevo, Copanó, Jacinto, Jujo, Paredón y Tecominoacán, con los intervalos de ^{13}C de algunos sistemas ambientales (modificada de Birkle et al., 2002). 141

- 3.24 Composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste obtenidas en el pozo Muspac 21 (perteneciente al Cretácico Superior), Artesa 35 Catedral 21, Catedral 87, Fénix 2, Giraldas 52, Jolote 45, Juspí 1, Mundo Nuevo 51 (referentes al Cretácico Medio), Copanó 43, Sunuapa 11, Jacinto 11 (referentes al Cretácico Inferior), Jujo 504, Paredón 12 y Tecominoacán 107 (referentes al Jurásico Superior). Los valores más negativos sugieren baja interacción con carbonatos o una posible infiltración de agua de otra fuente atmosférica previa. 143
- 3.25 Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1000/\text{Sr}$ de aguas de formación de la Cuenca del Sureste mostrando dos diferentes tendencias, 1): mezcla entre aguas pertenecientes al Cretácico Medio y al Jurásico Superior; 2) mezcla de aguas pertenecientes al Cretácico Inferior y al Cretácico Medio. 144
- 3.26 Pantalla de alimentación de datos para el cálculo de temperaturas de yacimientos petroleros a partir del programa GWB^{TM} . Los datos son alimentados en mg/kg (Br, Ca, Cl, Fe, HCO_3 , K, Mg, Na, SO_4). 146
- 3.27 Ejemplo de los diagramas obtenidos en el cálculo de temperaturas de yacimientos petroleros a partir del programa GWB^{TM} . El punto de intersección (ó intervalo) entre especies precipitadas ($\text{IS} > 1$) representa la temperatura de yacimiento. 146
- 3.28 Relaciones Mg-Li como función de temperatura de yacimiento para agua de mar, campos petroleros y campos geotérmicos. Los datos de la Cuenca del Sureste se ubican dentro del intervalo de campos petroleros, por lo que el geotermómetro puede ser utilizado para el cálculo de temperaturas de yacimiento. Se presentan los datos de regresión utilizando todos los datos y solo los pozos petroleros (datos analíticos y estadísticos extraídos de Kharaka y Mariner, 1989). 152

- 3.29 Temperaturas de yacimiento obtenidas a partir de aguas de formación muestreadas en pozos petroleros en la Cuenca del Sureste con su respectiva variación de las temperaturas calculadas por medio del geotermómetro del GWB^{TM} correspondientes al: a) Cretácico Superior, b) Cretácico Medio, c) Cretácico Inferior y d) Jurásico Superior. Con este geotermómetro se obtuvieron los mejores resultados comparados con las temperaturas reales (obtenidas de los análisis PVT), siendo los datos más aproximados los calculados a partir de datos de análisis de aguas pertenecientes a los horizontes más profundos de las muestras colectadas. 157
- 3.30 Esquema de una cuenca sedimentaria y su influencia en la interacción agua-roca. 164

ÍNDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Pág.
1.1	Estándares internacionales reconocidos para los elementos más comúnmente utilizados SMOW = Standard Mean Ocean Water (patrón de la composición del agua oceánica media), PDB = Pee Dee, Belemnite (Belemnita Peedee), AIR = Atmospheric air (aire atmosférico) (Coplen, 1996).	50
1.2	Ecuaciones de geotermómetros químicos generales y su aplicación para el uso en aguas de formación de cuencas sedimentarias (Kharaka, et al. 1988).	54
3.1	Lista de campos y número de pozos muestreados en Tabasco y en Chiapas.	88
3.2	Lista de los pozos muestreados en Tabasco y en Chiapas.	90
3.3	Porcentaje de error en los balances de carga de los análisis químicos.	96
3.4	Análisis estadístico de la muestra Arroyo Zanapa 1, la cual fue analizada por triplicado.	97
3.5	Análisis estadístico de la muestra Cactus 65, la cual fue analizada por duplicado.	98
3.6	Datos estadísticos para determinar exactitud del estándar certificado NIST 1643e.	99
3.7	Límites de detección de los métodos utilizados para los análisis de iones.	100
3.8	Cálculo de la propagación del error en la obtención de la densidad (ρ) de las aguas de formación a partir de las mediciones de masa y volumen. \bar{m} : media de la masa \bar{v} : media del volumen s_m, s_v y s_ρ : errores asociados a m, v y ρ .	101
3.9	Datos comparativos de SDT (mg/kg) obtenidos en laboratorio por medio del TDS-meter (exp.) y los datos obtenidos a partir de la suma total de iones analizados en laboratorio (Σ iones). \bar{x} : media de los SDT, s: desviación estándar.	104
3.10	Precipitación de las minerales evaporíticos durante la evolución del la evaporación del agua de mar.	109

3.11	Muestras de agua de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste que superan la concentración de $\text{Cl}^- = 165 \text{ g/l}$.	116
3.12	Porcentaje de agua de mar sin alterar (% AM), en aguas de formación muestreadas en la Cuenca de Sureste.	127
3.13	Composición isotópica de aguas de formación de la Cuenca de Sureste	131
3.14	Composición de SDT, Br, fracción de agua residual y $\delta^{18}\text{O}$ en la LEAM (Datos extraídos de Fontes y Matray, 1993a).	137
3.15	Temperaturas reales (obtenidas de reportes PVT proporcionados por PEMEX) y obtenidas por medio de geotermómetros catiónicos y por el geotermómetro del GWB^{TM} con sus respectivos porcentajes de error respecto a la temperatura real.	147
3.16	Desviaciones estándar s (respecto a los valores reales) de las temperaturas calculadas a través de los geotermómetros catiónicos y por el geotermómetro del TGW^{TM} .	153

Resumen

Se caracterizaron 107 muestras de agua de formación obtenidas de pozos de 37 campos petroleros localizados en la Cuenca del Sureste en los estados de Tabasco y Chiapas. Su composición química permitió reconstruir los procesos hidrogeoquímicos que experimentaron durante su migración: evaporación, mezcla, interacción agua-roca (sales y carbonatos principalmente dolomitas) y dilución con agua de baja salinidad. Las muestras analizadas presentaron salinidad variable, desde 11,994 (Cactus 4-D) a 340,872 mg/kg (Jujo 14-D) y la mayoría fueron del tipo Na-Cl. Las aguas de formación correspondientes al Terciario, presentaron las menores SDT, destacando la muestra Saramako 1-2 por su bajo contenido de Mg^{2+} , lo que sugirió baja interacción con dolomías. Las muestras correspondientes al Cretácico presentaron composición heterogénea debido a un probable aislamiento hidráulico, con enriquecimiento en Mg^{2+} por la interacción con dolomías. Las muestras pertenecientes al Jurásico mostraron altas concentraciones, sugiriendo importantes interacciones con sales y dolomitas. Los halógenos fueron útiles indicadores de la fuente de solutos en las muestras debido a su comportamiento conservativo. En ausencia de interacción con halita, la concentración de los mismos solo se modificó por procesos de dilución con aguas de baja salinidad. A través de la comparación de halógenos y la composición isotópica de 2H y ^{18}O con la Línea de Evaporación de Agua de Mar (LEAM: secuencia de fases precipitadas durante la remoción de agua por evaporación) y la Línea Meteorica Mundial (LMM), fue posible determinar la tendencia de mezcla experimentadas por las aguas de la cuenca en función a su grado de evaporación. Con el modelado hidrogeoquímico se caracterizaron las fases presentes en las salmueras y se determinó su comportamiento futuro respecto a la interacción agua-dolomita. Se demostró la utilidad de los geotermómetros para el cálculo de temperaturas de yacimiento, siendo el termómetro basado en la relación catiónica Mg-Li y el modelado a través del software comercial The Geochemist's WorkbenchTM, los que presentaron menor desviación y resultados más precisos. Todo este estudio se une al esfuerzo de investigadores de implementar el estudio de aguas de formación como una herramienta de análisis en la industria petrolera, y dentro del área geológica permitió caracterizar la Cuenca del Sureste y dilucidar el comportamiento de los fluidos a través del tiempo y la temperatura actual de yacimiento.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El petróleo es una de las principales fuentes de energía y evolución; generador de bienestar y progreso social; motor del desarrollo científico y tecnológico; energético de gran importancia para las sociedades modernas. Este recurso natural ha sido utilizado por el género humano desde tiempos inmemoriales. La palabra petróleo es una castellanización del latín *petroleum* (de *petra* piedra y *oleum* aceite). Existen evidencias de su uso en distintas culturas antiguas como la egipcia y la griega, que lo utilizaron para cimentar edificios, calafatear embarcaciones y encender hogueras. Los Aztecas y Chichimecas lo denominaron chappotli o chapopoctli (del náhuatl *chiahuatl* grasa y *poctli* humo).

La formación de petróleo es una serie compleja de procesos geoquímicos ocurridos a lo largo de miles o millones de años. Su origen se debe a la lenta descomposición de materia orgánica acumulada en cuencas marinas y lacustres en un pasado remoto. El proceso de sedimentación y sepultamiento, propició procesos químicos desarrollados en un ambiente rocoso, en el que predominó alta presión y temperatura, que dio como resultado al aceite crudo y al gas natural. En ocasiones estas acumulaciones profundas de petróleo adquieren altísimas presiones y encuentran fracturas o grietas por las cuales el aceite migra hacia la superficie.

Originalmente en México se encontró petróleo en superficie en las llamadas chapopoterías naturales u ojos de aceite. El uso que los nativos le dieron fue principalmente como combustible, sin embargo es hasta fines del siglo XVII cuando la humanidad se percató de su valor real, iniciando su explotación en formas diversas y rudimentarias. El primer pozo petrolero del mundo se perforó en los Estados Unidos en 1859. En esta fecha se inicia una etapa temprana de la exploración en México, en la que se desarrollaron esfuerzos de obtención de aceite, basándose en la presencia de chapopoterías, esta etapa finaliza por la

falta de equipo adecuado de explotación. En 1900, los norteamericanos Charles A. Candfield y Edward L. Doheny compraron 113 hectáreas de la hacienda "El Tulillo" en el municipio de Ébano, San Luís Potosí. En ese año la hacienda pasa a ser propiedad de la "Mexican Petroleum of California" (empresa que inició perforaciones sin éxito en un campo al que denominaron "El Ébano"), y en 1901 se descubrió petróleo mediante un pozo que fue bautizado con el nombre de "Doheny I".

El 24 de diciembre de 1901, el presidente Porfirio Díaz expidió la "Ley del Petróleo", aprobada por el Congreso de la Unión, con la que se pretendía impulsar la actividad petrolera, otorgando amplias facilidades a los inversionistas extranjeros, de esta manera, el primer descubrimiento comercial se llevó a cabo en abril de 1904 (pozo La Pez No. 1) cuando la compañía Huasteca Petroleum Company compró un terreno de 118,000 hectáreas que abarcaba parte de los estados de San Luís Potosí, Tamaulipas y Veracruz y perfora un pozo de poco más de 500 m, el cual lanzó el primer gran chorro de petróleo y empezó a producir unos 1,500 barriles diarios, que sostuvo por varios años (Ayala et al., 1984).

1.1.1 Petróleos Mexicanos

En base al Decreto Presidencial del 18 de marzo de 1938, el 19 de marzo el presidente Lázaro Cárdenas designó el Consejo Administrativo del Petróleo, en el cual se expropiaron a favor de la Nación, la maquinaria, instalaciones, edificios, oleoductos, refinerías, tanques de almacenamiento, vías de comunicación, carros-tanque, estaciones de distribución y todos los demás bienes muebles e inmuebles de las 17 compañías petroleras extranjeras que operaban en México.

De esta manera, el 7 de junio de 1938 mediante un decreto del H. Congreso de la Unión se funda Petróleos Mexicanos (PEMEX, 2000). La modernización de Petróleos Mexicanos (PEMEX) tomó gran impulso en 1992, cuando se promulgó la Ley Orgánica de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, vigente a partir del 17 de julio de 1992 y modificada el 1 de enero de 1994, en la que se confiere a PEMEX la conducción central y dirección estratégica de los organismos subsidiarios que se crearon con la mencionada ley.

Actualmente las cuatro entidades creadas, son organismos descentralizados de carácter técnico, industrial y comercial con personalidad jurídica y patrimonio propios, se describen a continuación (PEMEX, 2000):

- PEMEX Exploración y Producción (PEP): Exploración, explotación, transporte, almacenamiento en terminales y comercialización de petróleo y gas natural.
- PEMEX Refinación (PR): Procesos industriales de refinación de petróleo crudo, elaboración, almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de productos petrolíferos y derivados de petróleo que sirvan como materias primas industriales básicas.
- PEMEX Gas y Petroquímica Básica (PGPB): Procesamiento de gas natural y de líquidos generados durante el almacenamiento, transporte, distribución y comercialización de hidrocarburos y de derivados susceptibles de servir como materias primas industriales básicas.
- PEMEX Petroquímica (PP). Procesos industriales petroquímicos de productos que no forman parte de la industria petroquímica básica, su almacenamiento, distribución y comercialización.

Actualmente la producción petrolera de PEMEX se enfoca a las cuencas de la Planicie Costera del Golfo de México (Sabinas, Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz, Sureste y Sierra de Chiapas), siendo de vital importancia la explotación en la Cuenca del Sureste, considerada la provincia de hidrocarburos más importante en México desde mediados de los años 1970's (González y Holguín, 1991b). Con una extensión de 65,100 km², la Cuenca del Sureste cubre gran parte de los estados de Veracruz, Tabasco, Chiapas y Campeche. Se conforma de tres elementos tectónicos estructurales considerados como las principales áreas con presencia de hidrocarburos en la porción continental de México: la Subcuenca de Comalcalco al Occidente, el Cinturón de Pliegues y Cabalgaduras Reforma-Alkal en la parte Central y la Subcuenca de Macuspana al Oriente (González y Holguín, 1991b).

Por ser el petróleo una de las fuentes de energía más significativas, es importante determinar los procesos químicos y físicos que experimentó durante la migración hasta llegar a las trampas estructurales. Una manera de obtener esta información, es a través del

análisis de las aguas de formación (salmueras petroleras) que lo acompañan y migran en la misma dirección que lo hace el aceite. Las aguas de formación son aguas con alto contenido de sólidos disueltos y debido a la diferencia de densidad que presenta con el gas y el aceite, ejercen una fuerza de empuje ascendente sobre ellos, que al momento de perforar un pozo petrolero, provoca que salgan primero a la superficie.

1.1.2 Aguas de formación

De acuerdo a Case (1955), las aguas de formación son aguas subterráneas que saturan los poros de las rocas, arenas y carbonatos que constituyen los yacimientos petroleros, sus principales constituyentes son Cl^- y Na^+ en altas concentraciones (hasta 150 y 80 g/l respectivamente), sin embargo las relaciones de algunos halógenos como Br y I, son significativas porque permiten definir procesos hidrogeoquímicos y de interacción agua-roca.

La figura 1.1 muestra el diagrama esquemático generalizado del modelo conceptual del sistema petrolero en una cuenca sedimentaria, el sistema particular de la Cuenca del Sureste de México es mucho mas complicado, ya que uno de los problemas básicos existentes, es la presencia de varios focos de generación y por lo tanto los patrones de migración son muy complejos. El movimiento de las salmueras petroleras depende de un gran número de mecanismos, dentro de los que se incluye principalmente a la sedimentación, compactación, gradiente topográfico, variaciones en la densidad del fluido, condiciones de permeabilidad y gradientes de presión (Kharaka y Hanor, 2004).

Durante formación de la cuenca, todos los sedimentos marinos se depositaron originalmente en el mar y contenían inicialmente agua marina intersticial (White, 1965), sin embargo dependiendo de su historia pos-depositacional, esta pudo haber permanecido en los sedimentos o ser desplazada parcial o totalmente, temporal o definitivamente por agua meteórica, muy poco tiempo después del depósito de estos sedimentos. Es por esto que las aguas de formación actuales son mezcla de diferentes aguas de formación iniciales (Moore, 2001). Durante el sepultamiento, el agua intersticial evoluciona y dependiendo del patrón

hidrotectónico existe un flujo desde otras zonas de la cuenca, incluyendo el influjo de agua meteórica desde zonas levantadas durante los períodos de deformación o durante los períodos de nivel del mar particularmente bajo (Heydari, 1997).

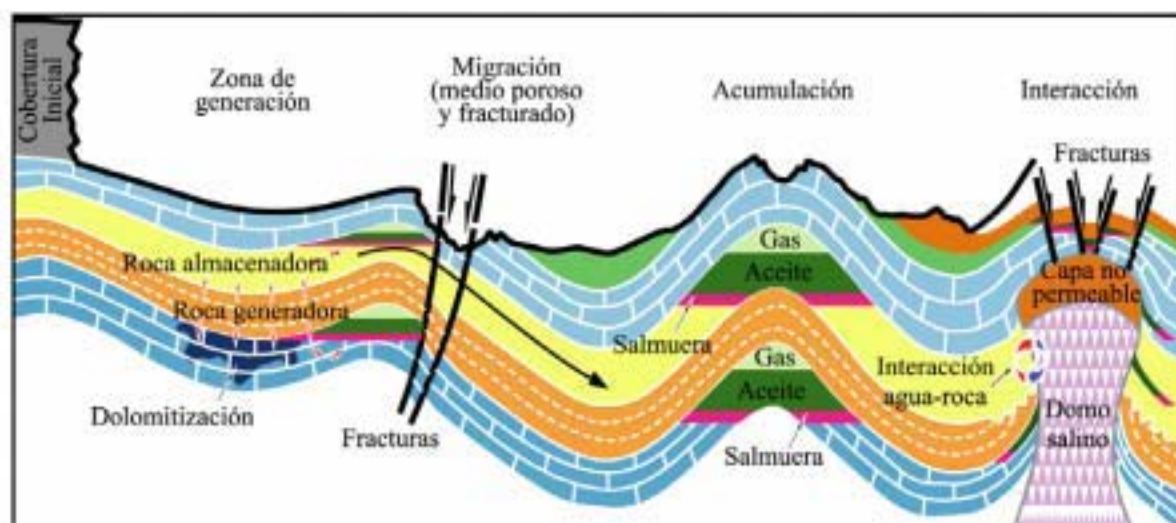


Figura 1.1 Diagrama esquemático generalizado de un modelo conceptual del origen, migración y acumulación de aguas de formación e hidrocarburos de yacimientos petroleros (diseñado por el grupo de Geofluidos-UNAM).

La hidrogeoquímica permite caracterizar a las aguas de formación, a través del análisis de iones en solución, los cuales proporcionan información acerca de los procesos físicos y químicos que ocurren en un yacimiento, desde la depositación hasta la época actual. Con el estudio de iones disueltos y la identificación de los procesos de interacción agua-roca, es posible incrementar el entendimiento de los yacimientos petroleros en una cuenca (Kharaka et al, 1987; Fontes y Matray, 1993a, b; Hanor, 1994; Birkle y Angulo, 2005; etc.).

1.1.3 Hipótesis de trabajo

Los procesos químicos y físicos que experimentan las aguas de formación durante la depositación son: evaporación, mezcla con aguas evaporadas o aguas de baja salinidad, interacción agua-roca (cuerpos evaporíticos y carbonatos) y precipitación de minerales. Para realizar un estudio adecuado y con bases específicas, se plantea la siguiente hipótesis de trabajo:

- Las aguas de la cuenca fueron inicialmente agua de mar, agua de mar evaporada y aguas de baja salinidad atrapadas en sedimentos terciarios.
- Se asume que la composición química del agua de mar es similar a la de los mares antiguos del Jurásico.
- Dependiendo de su historia pos-depositacional, el agua marina pudo haber permanecido en los sedimentos o ser desplazada por aguas de baja salinidad.
- Durante la migración, experimentó procesos mezcla, precipitación e interacción agua-roca.
- Se supone que las aguas de formación son mezclas binarias de agua de mar (depositada al inicio de la cuenca) y agua evaporada (agua de mar que experimento evaporación en el tiempo de la depositación).

Esta hipótesis se presenta en el esquema de la figura 1.2.

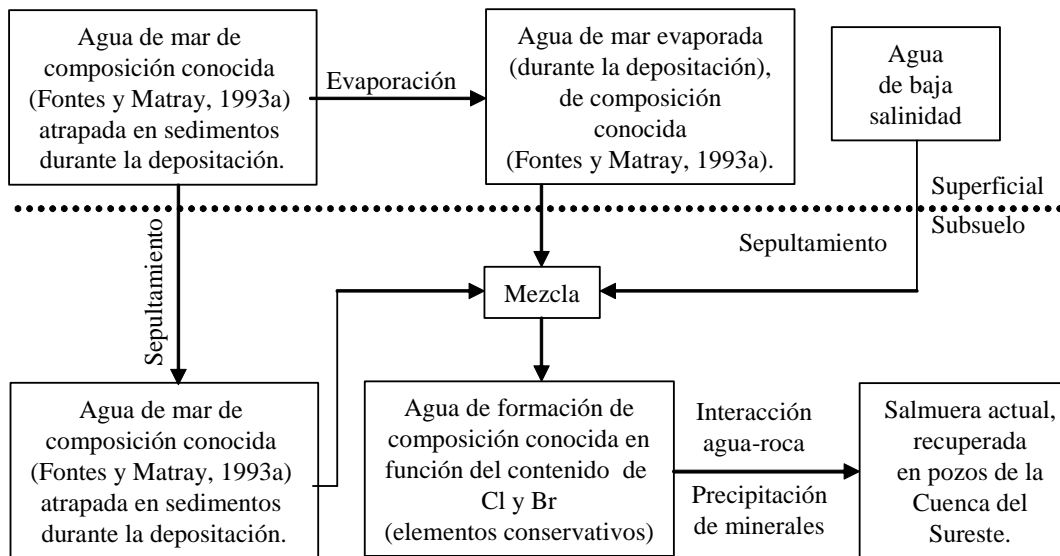


Figura 1.2. Hipótesis de trabajo

1.1.4 Objetivos y justificación

Se propone el estudio hidrogeoquímico de las aguas de formación de los campos petroleros de la Cuenca del Sureste, para dilucidar los procesos que controlaron la concentración de los solutos en solución. Este estudio facilitará la comprensión de la interacción y procesos

diagenéticos que ocurrieron en la cuenca hasta la actualidad, lo que permitirá caracterizar a las aguas de formación de la cuenca. Los objetivos específicos de la tesis son:

- Analizar las aguas de formación muestreadas en la Cuenca del Sureste, para caracterizar el sistema acuoso, a través del análisis químico de sólidos disueltos.
- Caracterizar los procesos físicos y químicos que ocurrieron en el yacimiento antes y durante la migración, a través del estudio de iones disueltos en las salmueras de diferentes horizontes estratigráficos.
- Definir el origen de solutos de las aguas de formación, con el estudio del análisis de halógenos.
- Identificar los procesos físico-químicos que modificaron la composición de las salmueras (evaporación, precipitación de minerales, mezcla y disolución de sales y carbonatos) a través de la interpretación de la composición isotópica.
- Determinar la evolución geoquímica de las especies precipitadas y en solución.
- Identificar las muestras de agua que experimentaron interacción con cuerpos evaporíticos a través del análisis de las relaciones entre halógenos conservativos.
- Precisar que aguas han experimentado interacción agua-carbonatos (principalmente dolomías) por medio del grado de evaporación, calculado a partir de la concentración de Mg^{2+} en las salmueras.
- Evaluar la influencia de la interacción agua-roca en el contenido de isótopos estables.
- Establecer si el enriquecimiento de isótopos en las aguas de formación, es debido a procesos de evaporación y/o procesos de interacción.
- Determinar el grado de mezcla (suponiendo mezclas binarias) que han experimentado las salmueras desde la depositación hasta la época actual.
- Dilucidar el estado térmico del yacimiento (temperatura actual) y su relación con la evolución hidrogeoquímica de las aguas de formación, a través del uso de geotermómetros catiónicos y modelados.
- Evaluar los geotermómetros utilizados e identificar cual determina la temperatura más aproximada a la temperatura de yacimiento reportada por PEMEX, a través de la comparación estadística.

Este trabajo de tesis se justifica por la creciente necesidad de descubrir nuevas provincias petroleras, que permitan incrementar la extracción de petróleo del subsuelo. Se propone que con la información obtenida en este trabajo, se inicie una base de datos de los análisis de aguas de formación de la Cuenca del Sureste, para completar con futuros muestreos e interpretar todas o la mayoría de las aguas de formación. Esto que permitirá complementar las técnicas de interpretación existentes (sísmica, estratigrafía, análisis de aceites, geología regional y estructural) para optimizar la selección de sitios de perforación para la extracción del crudo.

Esto otorgará considerables beneficios para la industria petrolera, lo que permitirá identificar la mecánica de flujo en los yacimientos petroleros nacionales, reduciendo significativamente la probabilidad de invasión de agua en los yacimientos, aumentando así la producción de hidrocarburos. Este trabajo de tesis, esto solo representa la parte inicial de una larga serie de estudios sobre las aguas de formación de la Cuenca del Sureste.

1.1.5 Contribución científica

El estudio de aguas de formación es una disciplina relativamente nueva dentro del área de la hidrogeoquímica, y representa una herramienta útil en el entendimiento de procesos químicos, físicos y geológicos que ocurren en una cuenca sedimentaria, a través del estudio de los solutos en las aguas de formación. En este trabajo se aplican más de 8 técnicas diferentes de interpretación de datos químicos e isotópicos, para corroborar su utilidad y aplicarlas de manera efectiva en la interpretación del comportamiento de las salmueras a través del tiempo geológico.

Los estudios de agua de formación se han realizado de manera limitada en campos petroleros de la Cuenca del Sureste, en este trabajo se pretende estudiar la mayor cantidad de pozos con altos porcentajes de agua (>20%) para tener una visión general del comportamiento de las salmueras de la cuenca. La aplicación de las técnicas expuestas en este trabajo, permite determinar el aporte de solutos a las aguas de formación a través del grado de evaporación y de la concentración de isótopos estables de oxígeno e hidrógeno, a

partir de la remoción de agua, de acuerdo al comportamiento de sistemas evaporados descritos por la destilación de Rayleigh. Determinando el grado de evaporación es posible diferenciar el aporte de isótopos estables por procesos de evaporación y por interacción con fases salinas como la halita (diapiros).

Hasta el momento, en la Cuenca del Sureste no han sido utilizados los geotermómetros catiónicos para determinar temperaturas actuales de yacimiento. En este trabajo se propone el uso de las relaciones catiónicas Mg-Li y Na-Li, además del geotermómetro modelado a partir de software especializado para aguas con alta salinidad (The Geochemist's WorkbenchTM). La comparación de resultados de temperatura, permitirá proponer un geotermómetro adecuado, para dilucidar temperaturas de yacimiento en la cuenca.

El aporte científico de este trabajo es combinar técnicas utilizadas previamente en trabajos aislados para determinar la evolución de las aguas de formación en el tiempo geológico. Actualmente en la industria petrolera en México, no se considera a las aguas de formación para evaluar el comportamiento del aceite, por lo que este trabajo será punta de lanza en el uso aguas como técnica de análisis, lo que permitirá determinar las características hidrogeoquímicas de las aguas de formación de la Cuenca del Sureste.

1.1.6 Organización del trabajo

Este trabajo se divide en cuatro secciones: 1) introducción y antecedentes, 2) metodología, 3) resultados y discusión y 4) conclusiones. En la primera sección se presentan los trabajos previos realizados en aguas de formación, descripción del sistema petrolero, tipos de migración ocurrentes en las diferentes clases de diagénesis de sepultamiento y por último la descripción de la geología de la zona. Se presentan además, los principios básicos de las técnicas utilizadas (análisis químicos e isotópicos) y una amplia descripción sobre los geotermómetros utilizados.

En la metodología se describen los procedimientos realizados en el muestreo de campo, tratamiento de la muestra en laboratorio, técnicas analíticas utilizadas para el análisis

químico e isotópico de las muestras y las bases para la interpretación de datos. En la sección de resultados y discusión se presentan datos analíticos obtenidos de las aguas de formación, la interpretación de estos datos, a través de varias técnicas de análisis: iones mayores, halógenos, interacción agua-roca, modelado hidrogeoquímico y geotermómetros. En la última sección se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

1.1.7 Estudios previos

1.1.7.1 Aguas de formación en el mundo

En los últimos años, los estudios de aguas de formación se han llevado a cabo en todas las cuencas del mundo. De estos estudios, destacan el trabajo de Hitchon y Friedman (1969) y Hitchon et al. (1971), donde se describen algunos factores que afectan la composición química de las aguas involucrando el estudio de isótopos estables de hidrógeno D (^2H) y oxígeno ^{18}O . Kharaka et al. (1973), caracterizan químicamente las aguas de formación, el flujo de agua y de solutos, a través de membranas geológicas. Posteriormente, Kharaka et al. (1987), describen geoquímicamente a las salmueras ricas en metales de la parte Central de la Cuenca Salina de Mississippi en los Estados Unidos.

Egeberg y Aagaard (1989) y Connolly et al. (1990), interpretan el origen y evolución de las aguas de formación, en función del análisis de compuestos inorgánicos de la Cuenca de Alberta al Oeste de Canadá y en la Plataforma Noruega respectivamente. Walter et al. (1990), investigan la relación en el sistema Br-Cl-Na, como herramienta para determinar la evolución de las aguas. Stueber et al. (1992), estudian las aguas de formación de yacimientos mississipiicos-pensilvánicos en la Cuenca de Illinois, a través de la caracterización química e isotópica. De los trabajos más importantes en salmueras se considera el de Fontes y Matray (1993a, b), donde se hace una excelente descripción geoquímica del origen de las aguas de la Cuenca de París. Hanor (1994), publicó un trabajo acerca del origen de fluidos salinos en cuencas sedimentarias, basado en las relaciones entre algunos cationes. Davisson y Criss (1996), proponen el cálculo del exceso de calcio y el déficit de sodio, para determinar procesos de interacción con la roca.

Buzek y Michalíček (1996), estudian los solutos (y relaciones entre ellos) de las aguas de formación de la parte Sureste del Macizo Bohemian y la Cuenca de Viena, para determinar su efecto en la diagénesis de rocas, a través de la descripción de procesos de dilución y el comportamiento de algunos elementos. Edmunds (1996) hace un estudio detallado acerca del comportamiento conservativo del Br^- , para evaluar los efectos de dilución y evaporación de las salmueras. Worden (1996) evalúa las relaciones entre halógenos para determinar tendencias de evolución de las aguas en cuencas sedimentarias.

Bazin et al. (1997a, b), presentan los datos químicos de las aguas de formación de la Cuenca de Mahakam (Kalimantan, Indonesia) y su relación con la diagénesis de yacimientos petroleros a partir de la reconstrucción de paleo-aguas. Chi y Savard (1997) dilucidan los efectos de la evaporación de agua marina y la disolución de halita, en función de las relaciones de halógenos. Cai et al. (2001), estiman el origen y migración de las aguas, y su relación con la migración de petróleo a partir del análisis de iones mayores, isótopos ambientales ($\delta^{87}\text{Sr}$, δD y $\delta^{18}\text{O}$) y relaciones entre halógenos. Respecto al origen y caracterización de solutos de aguas de formación destacan los trabajos de Iampen y Rostron (2000), Palandri y Reed (2000), Vengosh et al. (2000), Michael et al. (2003), Smith y Compton (2003) y Tijani (2004).

1.1.7.2 Aguas de formación en México

Barragán et al. (2001) presentan el estudio de aguas de formación del Activo Luna, Tabasco (Sureste de México) para determinar la influencia de las salmueras en la incrustación de sales en tuberías, y a partir de propiedades fisicoquímicas minimizar el efecto por tratamiento del agua. Este trabajo es una buena aproximación acerca del modelado de las aguas de formación, con ciertas limitantes por caracterizar tan solo 8 muestras, por lo que los resultados son preliminares y caracterizan sólo superficialmente al sistema acuoso.

Birkle et al. (2002), proponen la evolución del origen de acuíferos profundos del Activo Luna en la Costa Mexicana del Golfo de México. Birkle y Angulo (2005), presentan un trabajo sobre el campo petrolero Samaria-Sitio Grande en la Cuenca del Sureste, acerca de

modelos hidroquímicos del Pleistoceno Superior. Birkle et al. (2005), definen la movilidad hidráulica de las aguas en el activo Samaria-Sitio Grande, a partir de tendencias hidrogeoquímicas e isotópicas. Estos son tres buenos trabajos acerca de la caracterización de la evolución de algunas aguas de formación de la Cuenca del Sureste, específicamente del activo Luna. Están basados en la caracterización isotópica de carbono, la información estructural y estratigráfica para determinar rutas de flujo. En Birkle y Angulo (2005), se propone el análisis estadístico por aglomerados, el cual presenta unas tendencias de agrupamiento confusas, por lo que no fue utilizado en este trabajo. En general, estos trabajos representan un avance en el conocimiento de la migración de agua en esas zonas, por contar con un amplio muestreo de aguas por horizonte en un mismo campo.

1.1.7.3 Geotermómetros

Históricamente, la relación entre Na^+ , K^+ y la temperatura de los acuíferos, fue observada por White (1965), posteriormente Ellis (1970), Truesdell (1976) y Fournier (1979), desarrollaron diferentes curvas (ecuaciones) acerca de la relación Na-K (útil a alrededor de 150 °C). Fournier y Truesdell (1973), observaron que a bajas temperaturas, el Ca representa una fracción considerable de los cationes presentes, generando anomalías en el geotermómetro, por lo que desarrollaron uno en función de la relación Ca-Na-K. Fournier y Potter (1979), desarrollaron una corrección empírica para la concentración de Mg^{2+} , ampliando el intervalo de aplicación de 0 a 350 °C. Foulliac y Michard (1981) sugirieron la relación Na-Li, aunque no fue muy utilizada por presentar una dependencia directa del Cl.

Foulliac y Michard (1981) y Kharaka et al. (1985), encontraron que la relación Mg-Li es un indicador de temperatura. Land y Mcpherson, (1992), hacen una comparación acerca de geotermómetros basados en el equilibrio agua-mineral a temperaturas características de sistemas petroleros. Santoyo y Verma (1993) evaluaron estadísticamente los errores asociados con el uso de los geotermómetros químicos en sistemas geotérmicos. Verma y Santoyo (1997), proponen una nueva ecuación para los geotermómetros Na-K, Na-Li y SiO_2 . Ferhat (2001) y Can (2002), propusieron nuevas ecuaciones respecto al geotermómetro Na-K aplicado a sistemas de redes neuronales.

1.1.8 El sistema petrolero

En la historia del desarrollo de la exploración sistemática de hidrocarburos, pueden reconocerse tres estados evolutivos caracterizados por la naturaleza de los criterios que guiaron a la selección de los sitios de perforación en las áreas en prospección. En el primer estado de desarrollo, los principales criterios para selección de perforación, eran la existencia de indicadores superficiales de hidrocarburos, ya fuera en forma de gas o de emanaciones líquidas, esto se presenta cuando se combina la existencia de rocas generadoras activas con la presencia de sellos deficientes (Guzmán y Holguín, 2001). Los exploradores observaron que algunas de estas manifestaciones superficiales estaban también asociadas con estructuras anticlinales, con esta observación empírica comenzó el segundo estado de desarrollo de la explotación petrolera, en donde los criterios de selección de los sitios de perforación, se orientaron fundamentalmente hacia las zonas con existencia de trampas estructurales, principalmente anticlinales (Guzmán y Holguín, 2001).

El tercer y más reciente estado de desarrollo tiene que ver con el estudio del concepto de sistema petrolero, el cual ha evolucionado desde los años 1970's (Dow, 1974; Perrodón, 1980; Demaison, 1984; Magoon, 1987 y 1988; Demaison y Huizinga, 1991; Magoon y Dow, 1994 y 2000). En este estado la selección de sitios de perforación, está relacionada con la existencia de áreas donde se conjuguen todos los elementos y procesos necesarios para la existencia de un yacimiento comercial de aceite y/o gas y, que en conjunto definen un sistema petrolero. Los elementos clave que definen un sistema petrolero son las rocas (generadora, almacén, sello y trampa) y el sepultamiento necesario para la generación térmica de hidrocarburos, sin embargo estos elementos deben compartir las relaciones apropiadas espacio-tiempo para permitir que los hidrocarburos se acumulen y se preserven.

Demaison y Huizinga (1991), aportaron nuevos conceptos en el estudio sistemático del sistema petrolero, propusieron dividirlos en dos subsistemas: generador y almacenador. El subsistema generador están conformado por: a) el depósito y la litificación de sedimentos ricos en materia orgánica, b) la generación de hidrocarburos en el interior de la roca generadora y c) la expulsión de hidrocarburos de la roca generadora. El subsistema

generador está constituido por: a) migración secundaria, b) roca sello, c) trampa y d) roca almacenadora con espacios porosos efectivos. Desde principios de los 1990's PEMEX ha adoptado dentro de su estrategia exploratoria el concepto de sistema petrolero, así como el uso sistemático de métodos geoquímicos en sus procesos de trabajo. Este concepto ha permitido dar un marco teórico integral a la búsqueda de hidrocarburos fortaleciendo el trabajo multidisciplinario en todo el mundo, ayudando a disminuir el riesgo en la prospección de hidrocarburos (Guzmán y Holguín, 2001).

1.1.8.1 Proceso de generación de los hidrocarburos

La diagénesis, catagénesis y metagénesis son etapas consecutivas de alteración dentro del ciclo del carbón, que de manera irreversible, generan cambios en la composición de la materia orgánica sedimentaria denominados procesos de maduración. La diagénesis se refiere a la etapa más temprana de alteración, en la que los restos de organismos acuáticos o terrestres se alteran y/o degradan por procesos biológicos y químicos de baja temperatura. Esta alteración inicia en la columna de agua y se extiende por sedimentos no consolidados y rocas sedimentarias no compactadas (Horsfield y Rullkötter, 1994).

La catagénesis es la principal etapa de formación del petróleo a partir de kerógeno, se caracteriza por la ocurrencia (asumida) de reacciones de maduración de primer grado, donde la cinética es determinada por la estructura del kerógeno y su grado de deformación en el tiempo geológico. La metagénesis es la etapa ocurrente entre la catagénesis y el metamorfismo (inorgánico) de la roca y se caracteriza por la generación de gas.

1.1.8.2 Proceso de expulsión de los hidrocarburos

El proceso más utilizado para evaluar la cantidad de petróleo que puede ser expelido de una roca generadora es la pirólisis acuosa (previa a la gasificación), en este proceso las partes más pesadas del crudo (muestra de roca o kerógeno) se calientan en agua líquida en un reactor cerrado a temperatura sub-crítica para descomponerlas térmicamente (*cracking*), esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y

procesos de transferencia de materia y calor. Si las condiciones de tiempo y temperatura son las indicadas, el petróleo (con composición similar al crudo natural) es expelido de la muestra acumulándose en la superficie del agua en el reactor fluyendo espontáneamente. Las cantidades de petróleo expelidas pueden ser exageradas, sin embargo las condiciones de expulsión de petróleo en la naturaleza son las mismas.

De acuerdo a esto, la formación de petróleo consiste de dos reacciones: descomposición parcial de kerógeno a bitumen y descomposición de bitumen a aceite (Lewan, 1985). Estudios petrográficos en rocas sujetas a pirólisis acuosa y a maduración natural, muestran que se generan redes orgánicas por expansión de bitumen dentro de la roca matriz durante la descomposición de kerógeno a bitumen. Datos petrográficos (Lewan, 1987) y petrofísicos (Meissner, 1978) sugieren que el desarrollo de una red de bitumen, es esencial para la migración de aceite dentro y durante la expulsión de una roca generadora efectiva.

1.1.8.3 Proceso de migración primaria y secundaria de hidrocarburos

La migración de petróleo dentro de la red de capilares y poros, tiene que realizarse en presencia de un fluido acuoso, y prácticamente todos los poros en el subsuelo se encuentran saturados con agua. Tal movimiento puede ocurrir por un fluido activo en agua u ocurrir independientemente de la fase acuosa, ya sea por desplazamiento o por difusión. Puede existir una sola fase (aceite y gas disueltos en agua) o un sistema multifásico de fluidos (fases separadas de agua e hidrocarburos) (Tissot y Welte, 1984).

Se le denomina migración primaria al desprendimiento de compuestos de petróleo de las partículas orgánicas sólidas (kerógeno) en los lechos generadores, se involucra también al transporte dentro y a través de los capilares y poros estrechos del lecho generador de grano fino. La migración secundaria ocurre cuando el aceite expulsado del lecho generador pasa a través de los poros más amplios de la unidad de roca más permeable (England, 1994). La diferencia entre migración primaria y secundaria no se fundamenta en distintos procesos de migración, sino en su localización en poros de diferentes tamaños y litología. La dismigración es la pérdida de hidrocarburos de una trampa.

La gravedad específica del gas y del aceite es menor que la del agua de formación, es por esto que los yacimientos de gas y aceite se encuentran principalmente en estructuras altas, donde las rocas (de porosidad y permeabilidad adecuada) están cubiertas por una roca sello (densa y relativamente impermeable) como evaporitas o lutitas. A la roca sello constituida por lutitas en la posición de un alto geológico (como un anticlinal) se le conoce como trampa estructural. Algunos tipos de trampas como arenas lenticulares, arrecifes y acuñaamiento de unidades de roca más permeables y porosas se conocen como trampas estratigráficas de petróleo (England, 1994).

1.1.8.4 Proceso de acumulación de los hidrocarburos

Las acumulaciones de petróleo se localizan por lo general en rocas permeables y porosas, donde el tamaño de grano es relativamente grueso y con poca (o nada) materia orgánica insoluble. Es poco probable que las grandes cantidades de petróleo encontradas en estas rocas, se hayan originado ahí mismo a partir de materia orgánica sólida de la cual ahora no existe ningún rastro. En lugar de esto, parece ser que los compuestos fluidos de petróleo se generan en cantidades apreciables únicamente a través de la acción geotérmica del kerógeno orgánico de alto peso molecular, que normalmente se encuentra en rocas sedimentarias de grano fino, donde es usual que residuos orgánicos insolubles permanezcan en la roca. Por esto se concluye que el lugar de origen del aceite y del gas no es el mismo que donde se encuentra en condiciones económicamente explotables sino que ha emigrado desde su lugar de origen hasta los yacimientos actuales (Tissot y Welte, 1984).

El petróleo se recolecta a través de la migración secundaria en rocas porosas (permeables), que reúnan las condiciones de una trampa (formación convexa hacia arriba), que dispongan arriba de una roca sello relativamente impermeable. Existe una distinción entre las trampas estructurales y estratigráficas, las estratigráficas se originan principalmente por las características de depósito, mientras que las estructurales se relacionan con los fenómenos tectónicos (Tissot y Welte, 1984). La mayoría de las acumulaciones de petróleo se ubican en yacimientos de rocas clásticas como areniscas y en segundo grado carbonatos, las lutitas

fracturadas y rocas ígneas y metamórficas tienen una menor intervención. La porosidad en un yacimiento se encuentra dentro del intervalo de 5 a 30%

1.1.8.5 Proceso de degradación y destrucción de los hidrocarburos

La actividad microbiana es responsable de la degradación de materia orgánica y es mayor en la interfase sedimento-agua y en sepultamientos someros a condiciones anaeróbicas (Curtis, 1978). La velocidad de degradación de materia orgánica derivada biológicamente no es constante y presenta un fraccionamiento selectivo a favor de sustancias no hidrolizables. Los productos de la degradación microbiana están formados por materiales macro-moleculares llamados ácidos fúlvicos y húmicos, insolubles en solventes orgánicos, ácidos y bases no oxidantes considerados como potenciales precursores de kerógeno en rocas sedimentarias de grano fino. Solo una pequeña proporción de la materia orgánica restante, está en forma de especies mono-moleculares como lípidos polares o hidrocarburos resultantes de su disfunción. (Horsfield y Rullkötter, 1994).

1.1.9 Modelos hidrotectónicos de la diagénesis de sepultamiento

La diagénesis de sepultamiento en plataformas carbonatadas es un proceso que ocurre desde hace decenas de millones de años y abarca diferentes marcos tectónicos, exhibiendo algunos productos diagenéticos de diversos orígenes y composiciones. Para facilitar el entendimiento de los procesos de diagénesis se divide en tres regímenes hidrotectónicos: margen pasiva, margen de colisión y post-orogénico (Heydari, 1997) (figura 1.3).

La diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo se ejemplifica en la parte septentrional del Golfo de México, se caracteriza por tectónica extensional, crecimiento de fallas, velocidad de subsidencia relativamente uniforme, flujo lento ascendente de fluidos (impulsados por la compactación) e incremento de temperatura, presión y salinidad de las aguas de poro con la profundidad de sepultamiento. A su vez, este ambiente se divide en tres sub-regímenes: diagénesis de la ventana del pre-petróleo (<100 °C) diagénesis de la ventana del petróleo (100-140 °C) y diagénesis de la ventana del gas (140-200 °C).

La diagénesis de sepultamiento en régimen de margen de colisión está ejemplificada por el cinturón orogénico Ouachita, se caracteriza por tectónica compresional, fallamiento inverso, velocidades variables de levantamiento/subsidencia y episodios localizados de expulsión de fluidos tectónicos hacia el cratón.

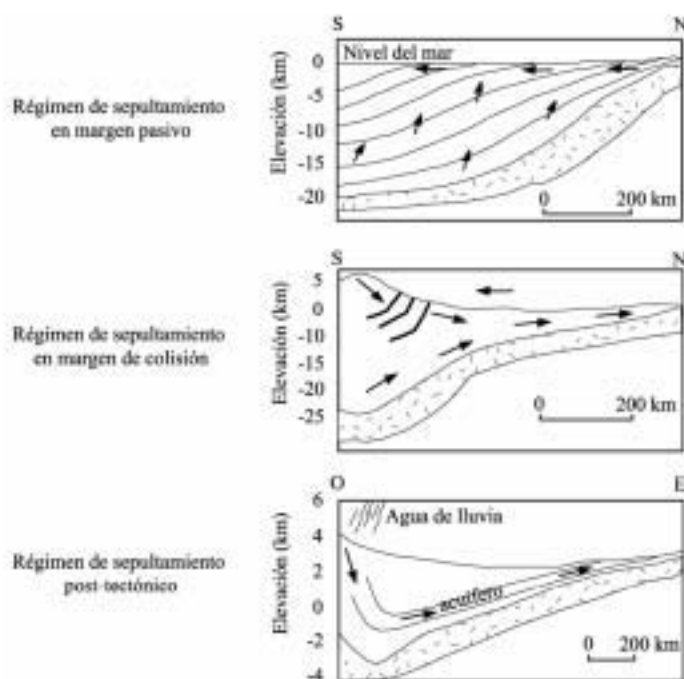


Figura 1.3. Modelos de diagénesis de carbonatos de plataforma, las flechas indican la dirección del flujo; líneas delgadas indican contactos geológicos y líneas gruesas fallas. Ver texto para explicación detallada (modificada de Heydari, 1997).

Se reconocen tres sub-regímenes en base a la intensidad y tipo de las alteraciones diagenéticas: zona diagenética de cinturón plegado, zona diagenética de antepaís y zona diagenética del margen del cratón. Los eventos diagenéticos más importantes en los márgenes de colisión son: a) alta presión de las soluciones y de relleno de fracturas con carbonatos cementados, b) mineralización tipo Mississippi Valley (MVT) y c) precipitación de feldespatos potásicos y magnetita. Aproximadamente un 50% (en volumen) de los carbonatos pueden ser disueltos por soluciones presurizadas (debido a la tectónica) y quedar disponibles para precipitar en fracturas tectónicas (Heydari, 1997).

El H_2S producido por la reducción termoquímica de sulfato en yacimientos de carbonato profundos durante la margen pasiva, es expelido durante la diagénesis para reaccionar con

fluidos ricos en metales base a profundidades someras, controlando así la formación de los yacimientos MTV. La mineralización de sulfuros genera ácidos que pueden disolver dolomitas sindeposicionales y re-precipitarlas como dolomitas de sepultamiento.

La diagénesis de sepultamiento en régimen post-orogénico se ejemplifica por el acuífero de Madison, localizado en la parte Central de los Estados Unidos. Se caracteriza por carencia de actividad tectónica, dominancia de fluidos inducidos por gravedad y altas velocidades de flujo. El agua de lluvia con $\text{CO}_{2(s)}$ se incorpora a los acuíferos en zonas altas de recarga, disolviendo carbonatos y evaporitas a lo largo de su ruta de flujo. La temperatura, presión, alcalinidad, pH y las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y Na^+ de aguas subterráneas, se incrementan, mientras que el Eh decrece en el área de descarga. Los procesos diagenéticos más importantes en este ambiente son la disolución de carbonatos y evaporitas, dedolomitación, precipitación de calcita y reducción bacteriana de sulfato (Heydari, 1997).

Las cuencas sedimentarias se desarrollan dentro del área de influencia de los límites de placas divergentes, convergentes y transformantes, como respuesta al movimiento entre placas tectónicas, por lo tanto la formación de cuencas es la respuesta directa a procesos tectónicos activos en los límites de placas, donde la naturaleza de los procesos determina el tipo de cuenca que se desarrollará estructural y estratigráficamente, por lo que a cada cuenca se le puede tratar como única. El punto crucial en el entendimiento de la cuenca es que su morfología está determinada por la forma compuesta del apilado de megasecuencias depositacionales considerando que cada megasecuencia representa el relleno sedimentario durante cada fase de evolución (González, 2003).

De acuerdo a las características de la Cuenca del Sureste, se considera el modelo hidrotectónico de diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo (Bally y Snelson, 1980; Heydari, 1997), ya que genéticamente no está relacionada con la formación de megasuturas (cinturón plegado y cabalgado formado por colisiones entre continentes o entre continentes y arcos magmáticos) además de estar ligada a la extensión oceánica y su centro tiene un basamento oceánico (González, 2003).

1.1.9.1 Diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo

El régimen de flujo en este tipo de diagénesis es de tres tipos: el primero cercano a la superficie (hasta 1 km de profundidad) con un flujo preferente impulsado por gravedad con una dominante horizontal con velocidades promedio de 60 cm/año; el segundo es un régimen de flujo por compactación (profundidades > 1 km) con dos componentes: a) flujo horizontal con velocidad promedio de 6 cm/año y b) flujo vertical con una velocidad promedio de 0.15 cm/año; y el tercero es una circulación termohalina.

La temperatura se incrementa con la profundidad de acuerdo al gradiente geotérmico regional, el cual varía de 15 a 30 °C [figura 1.4 a)]. Los sedimentos más someros (<3 km) están presurizados hidrostáticamente, mientras que los estratos más profundos llegan a estar geopresurizados [figura 1.4 b)]. La maduración orgánica y la migración de los hidrocarburos ocurren generalmente durante la diagénesis de margen pasivo y comienza inmediatamente después del sepultamiento de la plataforma carbonatada. Los sedimentos carbonatados pueden ser sepultados hasta 10 km de profundidad y ser expuestos a temperaturas de 300 a 400 °C y a presiones de 2,000 a 3,000 bar. En el Norte del Golfo de México, los carbonatos jurásicos y cretácicos están sepultados a una profundidad de 8 km.

En el sub-régimen de la etapa de la ventana del pre-petróleo los poros están llenos de agua y la diagénesis es dominada por la presión de fluidos y la cementación del carbonato. La diagénesis de la ventana del petróleo se caracteriza por la ausencia de reacciones diagenéticas en el llenado de aceite en el yacimiento y por la precipitación de dolomitas en horizontes con altos contenidos de agua. La diagénesis de la ventana del gas está dominada por reacciones de alta temperatura entre hidrocarburos gaseosos, fases minerales y agua, de lo cual resulta la disolución de especies sulfatadas, destrucción de hidrocarburos, cementación de carbonato y precipitación de sulfuros (Heydari, 1997).

Los procesos que ocurren en margen pasivo son: compactación física, compactación química, cementación y disolución, la intensidad de cada uno de ellos depende de factores intrínsecos y extrínsecos como la mineralogía original de los carbonatos, tamaño y textura

del grano, intensidad de la diagénesis marina y meteórica, química del agua de poro, porosidad, permeabilidad, gradientes de presión y temperatura, nivel de maduración orgánica, contenido de siliciclásticos, flujo del fluido y tiempo de subsidencia. Combinados estos factores es posible determinar el potencial diagenético de las calizas. La alta salinidad de las aguas de formación (hasta 300,000 mg/l) aún no ha sido considerada en estos factores pero puede influenciar en la solubilidad del mineral y controlar la precipitación y disolución de fases en el sistema (Hanor, 1987 y 1994).

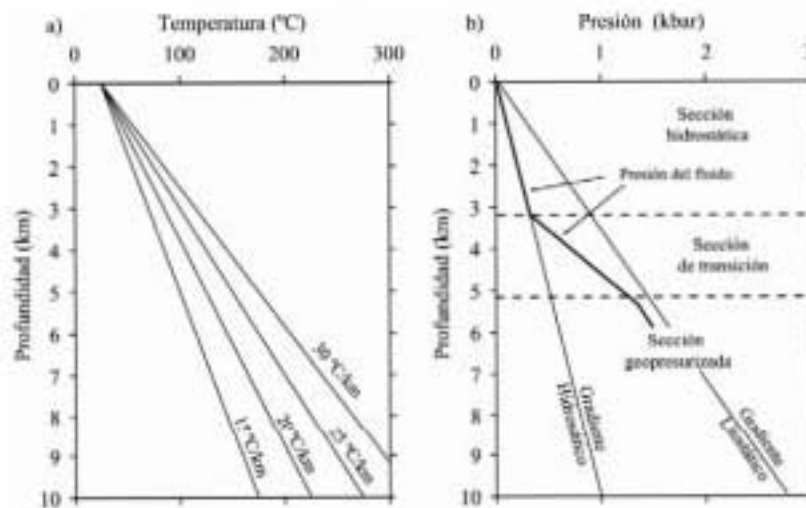


Figura 1.4. Variaciones típicas de la temperatura y presión con respecto a la profundidad en la diagénesis de sepultamiento en régimen de margen pasivo: a) variaciones en la temperatura basadas en gradientes geotérmicos comunes; b) variaciones en la presión hidrostática (100 bar/km) y litostática (280 bar/km) (modificada de Heydari, 1997).

1.2 Producción petrolera en México

El 75% de la superficie del territorio mexicano está cubierto por gruesas secuencias sedimentarias, sin embargo la producción mayoritaria de petróleo y gas se restringe a las cuencas de la Planicie Costera del Golfo de México, a los yacimientos de gas de la Cuenca de Sabinas y a los yacimientos de aceite y condensado de la Sierra de Chiapas. También se conoce la presencia de gas y condensado en el Golfo de California, pero aún no se explota ni se conoce el volumen de reservas de este yacimiento. Las principales cuencas no productoras son: Golfo de California, Chihuahua y Tlaxiaco y las productoras: Sabinas, Burgos, Tampico-Misantla, Veracruz, Sureste y Sierra de Chiapas, destacando la Cuenca

del Sureste, por ser una de las más importantes por su producción y reservas petroleras considerables (figura 1.5) (González y Holguín, 1991b).

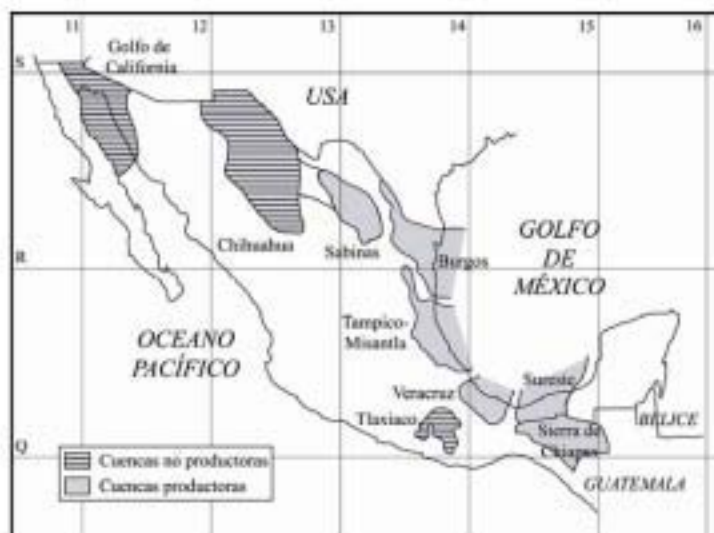


Figura 1.5. Mapa en UTM de las principales cuencas sedimentarias de interés petrolero en México (modificada de González y Holguín, 1991b).

Los estudios geoquímicos realizados por González y Holguín (1991b), indican que el petróleo que se produce en México ha sido generado principalmente por lutitas calcáreas y calizas arcillosas del Jurásico Superior y en menor proporción por las rocas generadoras del Terciario y del Cretácico. En la Cuenca del Sureste el petróleo fue generado por calizas arcillosas del Tithoniano, mientras que en Tampico-Misantla (segunda en importancia respecto a reservas) el petróleo del Mesozoico y Terciario proviene de las formaciones Taman y Pimienta del Kimmeridgiano y Tithoniano respectivamente.

No se tienen indicios definitivos sobre el origen del gas y condensado que se producen en el Paleoceno, Eoceno y Oligoceno en la Cuenca de Burgos, pero se infiere que provienen de las mismas lutitas terciarias encajonantes. El Jurásico Superior se encuentra a grandes profundidades y no se concibe una migración vertical a través de los potentes espesores arcillosos sobreyacientes, igual consideración se hace para el gas terciario de la Cuenca de Veracruz, genéticamente relacionado con las lutitas del Mioceno. En la provincia gasífera de Sabinas, la generación se adjudica a las lutitas del Kimmeridgiano y Tithoniano con kerógeno actualmente sobremaduro. La Sierra de Chiapas (última provincia petrolera de

aceite y condensado descubierta en México) es una secuencia calcáreo-evaporítica del Cretácico, las rocas generadoras probablemente corresponden a delgados horizontes arcillosos intercalados en las mismas facies lagunares (González y Holguín 1991a, b).

1.2.1 Historia de la exploración y explotación de hidrocarburos en las cuencas del Sureste de México

La Cuenca del Sureste se divide en 5 regiones: área Mesozoica Chiapas-Tabasco, Sonda de Campeche, Cuenca Salina del Istmo, Subcuenca Terciaria de Comalcalco, Subcuenca Terciaria de Macuspana y el Depocentro de Chiapas. Constituye el área petrolera más importante de México con una extracción diaria de 3,272,300 de barriles (97.5% de la producción diaria promedio de México) y contiene el 67% de reservas probadas nacionales (González y Olgún, 1991b). Aún cuando de esta cuenca se han explotado los yacimientos del Terciario desde principios de siglo, la producción acumulada se debe principalmente a la explotación de los campos Chiapas-Tabasco, descubiertos en 1972 y los campos de la Sonda de Campeche en 1976 (González y Holguín, 1991b).

La Cuenca del Sureste se divide en la zona marina y la zona terrestre, la región petrolera más importante del país es la zona marina y se localiza en aguas territoriales del Golfo de México, comprende la plataforma continental hasta la zona económica de la República Mexicana y geológicamente, forma parte de las provincias marinas de Veracruz, Coatzacoalcos, Campeche y Cozumel. Su interés petrolero se remonta al año de 1949, cuando se efectuaron los primeros estudios sísmológicos en las áreas Barrillas y Rabón Grande, después en 1959, se descubre el campo Santa Ana y en 1971, el campo Marbella.

En los años 1940's aumentó la explotación de 51 millones de barriles (mmb) producidos en 1940 a 86 mmb en 1950 y la exportación en ese último año sobrepasó los 12 mmb. Este aumento se debió a una labor intensa en la exploración, cuyo resultado más espectacular fue el descubrimiento de los primeros campos de la nueva Faja de Oro (1952). Entre 1964 y 1970, se impulsó la actividad exploratoria y la perforación descubriéndose el campo

Reforma en los límites de Chiapas y Tabasco, el campo Arenque en el Golfo de México y en 1966, se creó el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (PEMEX, 2004).

A partir de 1976, se impulsó una mayor actividad en todas las áreas de la industria ante la estrategia política del Presidente José López Portillo para dar un salto en la producción petrolera, por lo que el petróleo se convirtió en la principal fuente de divisas del país al representar el 75% de sus exportaciones. El aumento de esta época estuvo ligado al descubrimiento de los campos de la Sonda de Campeche considerada hasta la fecha como la provincia petrolera más importante del país y una de las más grandes del mundo. En 1972 se detectó una nueva provincia petrolera en el Estado de Chiapas, mediante la perforación de los pozos Cactus 1 y Sitio Grande 1, que constituyeron el hallazgo de mayor importancia en esa época. La productividad de los pozos de la zona Sureste conocida como el Mesozoico Chiapas-Tabasco, hizo posible la reanudación de las exportaciones petroleras de México en 1974. En 1976, las reservas de hidrocarburos ascendieron a 7,000 mmb, la producción a 469 mmb/año y las exportaciones de crudo a 34.5 mmb/año (PEMEX, 2004).

1.3 Geología regional de las Cuencas del Sureste de México

Estudios realizados por González y Holguín (1991b) en 5981 muestras de roca por pirólisis y estudios ópticos por luz transmitida, determinaron algunas unidades como generadoras de hidrocarburos en base a su alto contenido de carbono orgánico e hidrocarburos potenciales. En primer término, las unidades del Triásico y en el segundo las del Eoceno Medio, Oligoceno Inferior y Mioceno Medio. Se tienen yacimientos de petróleo y gas en areniscas del Mioceno en las Provincias Salina y Macuspana, pero su origen no se ha establecido con seguridad, ya que algunos pudieron haber sido generados por rocas del Jurásico Superior o una generación temprana a partir de kerógeno terciario.

Las rocas generadoras más importantes que se conocen en esta área, son las calizas arcillosas del Tithoniano, que por efectos de migración vertical han rellenado las trampas del Kimmeridgiano, Cretácico Medio y brechas del Cretácico Superior-Paleoceno. Por tratarse de una cuenca con fallamientos predominantemente subverticales, se propicia la

migración vertical e imposibilita la migración lateral a grandes distancias (González y Holguín, 1991b). La lenta subsidencia que predominó durante el Cretácico (e incluso hasta el Oligoceno) permitió que las rocas generadoras del Tithoniano conservaran el hidrocarburo, hasta que la rápida subsidencia y sedimentación del Mioceno y Plio-Pleistoceno permitió temperaturas adecuadas para madurarlo (80 a 100 °C).

Los bajos gradientes geotérmicos actuales que predominan en algunas áreas permiten que se conserven hidrocarburos líquidos a profundidades superiores a 6 km. El gradiente geotérmico del área es de 23 °C/km, aunque se tienen grandes extensiones, donde predominan gradientes menores a 20 °C/km y otras con gradientes mayores a 26 °C/km. La conceptualización en tiempo y espacio que se tiene actualmente sobre los fenómenos de generación, migración y acumulación de la Cuenca del Sureste, ha permitido discriminar áreas sin importancia petrolera y se ha podido pronosticar el tipo de hidrocarburos y su gravedad API aún antes de iniciar la perforación (González y Holguín, 1991b).

En el Jurásico Inferior se presentan sedimentos de tipo arcilloso-arenoso, mientras que el Jurásico Medio, presenta las primeras transgresiones de mares someros favoreciendo el depósito de secciones evaporíticas en las fosas tectónicas pre-existentes. Durante el Jurásico Superior ocurre la invasión marina, el depósito de sedimentos arcillosos y carbonatados de alta energía en las márgenes de las islas, así como de calizas arcillosas y lutitas con alto contenido orgánico en las cuencas. En el Tithoniano sucede sedimentación de rocas arcillo-calcáreas de aguas profundas.

En el Cretácico Inferior (Neocomiano) y Medio (Albiano-Cenomaniano) se presentan sedimentos carbonatados y reducción del material arcilloso, en zonas más profundas se depositan calizas micríticas, mientras que en el Cretácico Superior (a partir del Turoniano), hay un aporte de material terrígeno culminando el depósito de la secuencia eminentemente arcillosa de la formación Méndez del Campaniano Maestrichtiano, finalmente en el Terciario se presentan sedimentos de tipo arcillo-arenosos (Santiago et al., 1984). Los principales elementos tectónicos mesozoicos y terciarios de la Cuenca del Sureste que controlan el depósito y deformación de las secuencias sedimentarias mesozoicas y terciarias

y la generación y acumulación de hidrocarburos son: la Cuenca Salina del Istmo, el Pilar tectónico de Reforma-Akal, la Cuenca de Macuspana y la Plataforma de Chiapas.

1.3.1 Jurásico Superior

Depósito del tipo de cuenca y según la información disponible tanto de pozos como de geología superficial (López-Ramos, 1979), la parte central de la cuenca estaba limitando los mares jurásicos hacia el Sur, de los cuales se tienen testigos de espesores del 200 y 300 m de margas y areniscas, engrosándose hacia el Norte donde se encuentran espesores de 1 km. Las litofacies del Jurásico Superior presentan rocas clásticas de cuenca (margas y calizas arcillosas) en la porción central hacia el Suroeste (área del campo Sitio Grande). Estos depósitos de cuenca seguramente fueron graduando en forma de calizas platafórmicas lateralmente hacia el Macizo de Chiapas al Sur.

El Jurásico Superior alcanza un espesor de hasta 1,100 m y está constituido por mudstone café cremoso y algunas veces alterna con mudstone crema y packstone café claro. En su mayoría, se encuentran dolomías café claro productoras como en el campo Cactus. La sal se origina en cuencas o lagunas relictas de aparente edad jurásica emigrando a áreas de menor resistencia en levantamientos anticlinales o formando domos salinos. Aparece como diapiros en rocas del Jurásico hasta el Mioceno Superior (López-Ramos, 1979).

Se presentan tres unidades estructurales bien definidas: la primera un gran sinclinorio (región Cárdenas-Comalcalco) situada hacia el Oeste donde la profundidad de las rocas jurásicas es superior a 6,000 m. La otra zona del sinclinorio corresponde a la Cuenca de Macuspana, donde deben haberse desarrollado fallas de tiempo, que dieron lugar a bloques subsidentes, por lo mismo la profundidad a la que se deben de encontrar es muy superior a los 6,000 m (López-Ramos, 1979). En la porción Oriental de este sinclinorio las rocas jurásicas tienden a levantarse hacia la antigua plataforma de Yucatán, formando un monoclinial donde se estima encontrar rocas jurásicas en profundidades del orden de 5,000 m. La tercera unidad aparece como un anticlinorio que se extiende desde la región de

Sabancuy al Suroeste de Villahermosa, hacia el Norte del Alto de Jalpa y se interna hacia el Norte del actual Golfo de México (López-Ramos, 1979).

De acuerdo a la información de algunos pozos productores (López-Ramos, 1979), existen rocas de cuenca (margas y calizas) con impregnaciones de aceite viscoso, lo que refuerza la idea de que estos sedimentos pudieran ser la roca madre del petróleo encontrado en el Cretácico de los campos del área de Reforma. El petróleo mesozoico, especialmente el jurásico (Tithoniano) representa que parte del petróleo terciario es emigrado de abajo hacia arriba probablemente por planos de falla a las rocas del Mioceno.

Durante el Jurásico se instala un ambiente de sedimentación carbonatada que dura hasta finales del Cretácico, incluye períodos de abundancia de materia orgánica principalmente en las rocas del Tithoniano. Cuatro super-secuencias pre-cenomanianas de sedimentación han sido reconocidas en las cuencas del Sureste de México (González, 2003): Super-secuencia 1: Bathoniano Superior-Kimmeridgiano Inferior (158.5-144 Ma), Super-secuencia 2: Kimmeridgiano Inferior-Berriasiano (144-128.5 Ma), Super-secuencia 3: Valanginaino Superior-Aptiano Inferior (128.5-112 Ma) y Super-secuencia 4: Aptiano Superior-Albiano Superior.

1.3.2 Cretácico

El Cretácico Inferior (350 m) se encuentra en contacto normal con el Cretácico Medio, la parte superior los sedimentos está constituida por mudstone ligeramente dolomitizado, la parte media y basal se caracteriza por estar formado por dolomías y calizas dolomíticas con escasas fracturas selladas de calcita con impregnación de aceite ligero. Este horizonte se toma para marcar el contacto litológico entre las rocas del Cretácico Medio e Inferior (López-Ramos, 1979). En el Cretácico Medio (250 m) y Superior se encuentra una discordancia regional la cual omite sedimentos de ambas edades, estas rocas están compuestas principalmente por dolomías, su contacto eléctrico se manifiesta con altas resistividades que se observan al penetrar a rocas almacenadoras de hidrocarburos y de baja conductividad. El Cretácico Superior infrayace a las rocas del Paleoceno en forma

discordante, que por las características físicas y faunísticas de sus sedimentos, se han diferenciado tres formaciones: Agua Nueva, San Felipe y Méndez (López-Ramos, 1979).

1.3.3 Terciario

El Paleoceno (espesor de 250 m) presenta rocas subyaciendo normalmente a los sedimentos del Eoceno, litológicamente está formado por un potente cuerpo de lutita con intercalaciones de arena. Hacia la parte inferior, se observan tres cuerpos de areniscas con altas resistividades con posible impregnación de aceite que puede significar un intervalo productor en esos campos. El Eoceno tiene un espesor de 1,860 m, su petrología consiste de lutitas calcáreas con manchas de aceite en los planos de estratificación, en el interior de la lutita se encuentran vetas de calcita blanca.

El Eoceno Medio e Inferior consiste de lutitas con delgadas intercalaciones de calizas y dolomías. Litológicamente, el Oligoceno está constituido por un potente cuerpo de lutita bentonítica y delgadas areniscas arcillosas. El Mioceno alcanza un espesor de 500 m, pero varía en zonas hasta ser solo de 40 m, consiste en una sucesión de lutitas y desarrollos arenosos pobres, algunos contienen arenas de grano fino, pero en zonas como en el campo Samaria, se encuentran de forma discordante o afalladas. El Plioceno (con un espesor máximo de 430 m) consiste en lutitas grises con abundantes concreciones calcáreas. Por otro lado, la evolución tectónica y estratigráfica mesozoica del área está ligada a la formación del margen pasivo del “circum-Golfo de México”.

Tres fases pueden ser identificadas en este periodo (Pindell y Kennan 2001): a) Fallamiento de extensión (rifting) durante el Triásico al Jurásico Medio creando las cuencas y estableciendo su localización y orientación, b) Extensión del Jurásico Superior (expansión del fondo oceánico del Golfo) favoreciendo el depósito de las rocas generadoras de hidrocarburos (lutitas marinas del Tithoniano principalmente), esto marcó la primera de una serie de transgresiones regionales, y c) subsidencia pasiva termal del Cretácico Inferior favoreciendo el crecimiento de plataformas carbonatadas, que serían las principales rocas almacenadoras.

Ricoy-Saldaña (1989) determinó cinco secuencias depositacionales regionales en el Terciario: a) Paleoceno-Oligoceno: facies de lodos de prodelta-plataforma/abanicos submarinos, b) Mioceno Inferior: facies deltaicas/abanicos submarinos, c) Mioceno Medio y Superior: Facies deltaicas, d) Plioceno: facies fluviales/deltaicas, y e) Pleistoceno: facies fluviales. Tectónicamente se han determinado tres pulsos de deformación compresiva, el primero durante el Cretácico Superior, el segundo durante el Eoceno y el más intenso durante el Mioceno, este último se conoce como evento Chiapaneco, durante el cual se inicia la deformación y estructuración de la Sierra de Chiapas.

El levantamiento de esta sierra provocó la formación de una cuenca sedimentaria ante-fosa dominada por lutitas de cuenca y turbiditas. La Cuenca del Sureste de México se desarrolló sobre un margen pasivo (Bally y Snelson, 1980; García-Molina, 1994; Oviedo-Pérez, 1996) y está relacionada con la formación de los cinturones cabalgados cercanos. Durante el Paleógeno y Mioceno la zona de estudio funcionó como una depresión a lo largo del frente del Cinturón Cabalgado de la Sierra Madre Oriental, Sierra de Chiapas y Sierra de Juárez. Durante este evento se origina una rampa de despegue para las estructuras compresivas a nivel de las evaporitas del Oxfordiano-Calloviano. Al finalizar la etapa compresiva se inicia la distensión en la cuenca, que se refleja en la formación de un conjunto de estructuras extensivas. Aproximadamente a partir del Oligoceno Superior (29 Ma) se generan hidrocarburos por maduración de materia orgánica contenida en los niveles carbonatados mesozoicos hasta la actualidad. La formación de grandes fallas normales y lítricas favorece el flujo de hidrocarburos con una importante componente vertical hacia los niveles más someros del Terciario.

1.3.4 Estratigrafía de las cuencas del Sureste

Se estima que la columna estratigráfica en los depocentros tiene un espesor mayor a 10,000 m. En la Cuenca de Macuspana, a una profundidad de 5,100 m, se encuentran rocas del Oligoceno, mientras que en la Cuenca Salina del Istmo a 5,430 se localizaron rocas del Terciario. Las rocas del Paleoceno y Eoceno (en ambas cuencas) están constituidas por lutitas que alternan con delgadas capas de areniscas. En la Cuenca de Macuspana los

espesores conocidos son de 300 m para el Paleoceno y 350 m para el Eoceno graduando a rocas carbonatadas hacia la Plataforma de Yucatán, mientras que para la Cuenca Salina del Istmo son de de 400 m para el Paleoceno y 1,000 m para el Eoceno.

En ambas cuencas, las rocas del Oligoceno presentan espesores irregulares, pudiendo ser por erosión y no por depósito, están constituidas por lutitas, areniscas y en la Cuenca Salina del Istmo se presentan algunos conglomerados. Las rocas del Mioceno son las de mayor importancia desde el punto de vista económico-petrolero particularmente las del Mioceno Inferior. El carácter litológico de las rocas miocénicas es variable, según las condiciones del medio en que se depositaron, consisten de lutitas, arenas y areniscas. En la Cuenca de Macuspana las rocas presentan horizontes de ceniza volcánica y algunos cuerpos de caliza cuya presencia es más bien de carácter local (Santiago et al., 1984).

En el área Chiapas-Tabasco, la secuencia estratigráfica cortada en las estructuras perforadas, comprende rocas que varían en edad desde Calloviano hasta el Mioceno Superior (formación Paraje Solo). Las rocas cortadas en los pozos profundos de la región correspondientes al Calloviano-Kimmeridgiano son típicas de depósitos de aguas someras de plataforma con alta energía y poseen las condiciones petrofísicas necesarias para construir una roca almacén (figura 1.6) (Santiago et al., 1984).

Las rocas carbonatadas del Cretácico Inferior (calizas clásticas, micritas con miliólidos y dolomías de plataforma) cubren la parte alta del Jurásico Superior (Tithoniano) y permanecen infrayaciendo a las diferentes facies sedimentarias identificadas en el Cretácico Medio, constituyendo en conjunto las rocas productoras en esta porción de la provincia. El Cretácico Medio se constituye por una sección de calizas dolomíticas y dolomías que contienen bandas de pedernal negro-blanco y capas de lutitas negras carbonosas y bentonita verde. Por efectos de dolomitización, la escasa fauna encontrada las ubica dentro del Cretácico Medio, sin embargo en cuerpos de caliza arcillosa se ha identificado fauna del Aptiano. Más al Sur (área Sitio Grande) las facies de calizas dolomíticas cambia a calizas bioclásticas (brechas de talud) y calcarenitas dolomíticas con restos de microfauna (Santiago et al., 1984).

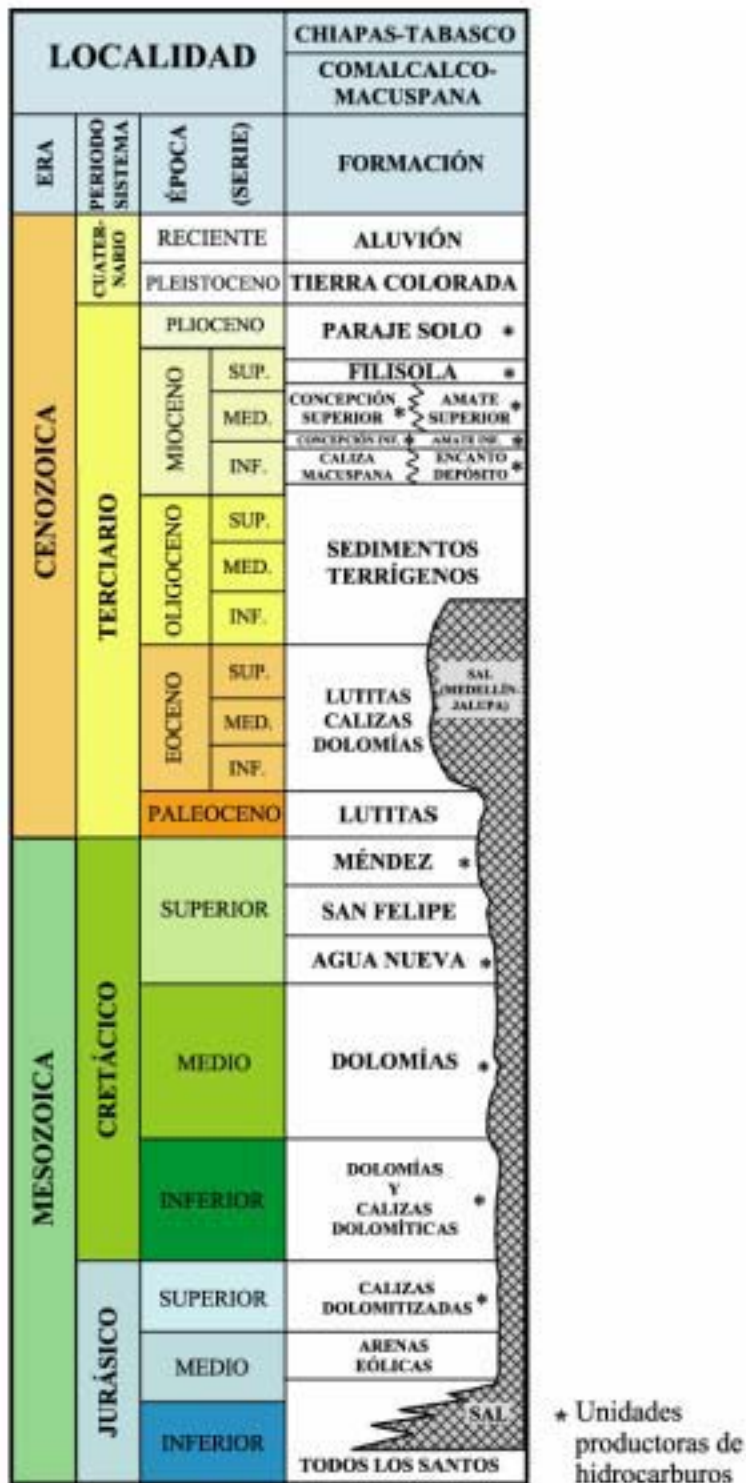


Figura 1.6. Cronoestratigrafía de la Zona Chiapas-Tabasco (modificada de Santiago et al., 1984).

El Cretácico Superior se encuentra representado por las formaciones Agua Nueva, San Felipe y Méndez (depósitos de cuenca), la formación Agua Nueva está constituida por

micritas de colores blanco a crema a veces arcillosas con microfósiles, nódulos de pedernal oscuro a café, pequeñas bandas de lutita negra y bentonita verde, ocasionalmente se observan cuerpos de calcarenitas. Descansa discordantemente sobre las dolomías y calizas dolomíticas del Cretácico Medio con tendencia a desaparecer por acuñamiento hacia el Sur. En posición concordante suprayace la formación San Felipe constituida por capas alternantes de calizas bentoníticas y calizas arcillosas microfósilíferas, que en ocasiones alternan con calizas biógenas blancas de textura microcristalina (Santiago et al., 1984).

La formación Méndez descansa sobre la formación San Felipe mediante contacto transicional y está constituida por una secuencia de margas con intercalaciones de brechas calcáreas, su espesor varía de 100 a 250 m y se acuña en la misma dirección. Las calcarenitas y calizas biogénicas alojadas en la formación Agua Nueva, son resultado de la erosión, transporte y redepositación (por corrientes de turbidez) efectuada por emersión de la plataforma cretácica localizada en la porción Sur del área. Las rocas carbonatadas de grano fino a grueso del Jurásico Superior, Cretácico Inferior y Cretácico Medio, estuvieron sometidas a procesos diagenéticos que cambiaron sus características sedimentarias y petrofísicas originales, transformándolas en dolomías y calizas dolomíticas observándose mayor dolomitización, porosidad (en cavernas y por fracturamiento) y permeabilidad en las cimas que en los flancos de los anticlinales.

1.3.5 Geología estructural

En las cuencas terciarias del Sureste (Macuspana y Salina del Istmo) hay evidencia del carácter tectónico sedimentario de evaporitas, ya sea como inicio de la serie sedimentaria marina o bien como diapiros, cuya expresión máxima se tiene en la Cuenca Salina del Istmo (Santiago et al., 1984). Los elementos estructurales que limitan la Cuenca de Macuspana son: al Oriente la falla de Macuspana, al Occidente la falla de Frontera y la Cuenca Salina del Istmo, sus límites estructurales son: al Oriente la falla de Comalcalco y al Occidente la falla del Istmo. Ambas cuencas tienen como límite al Sur el frente de la Sierra de Chiapas, aunque su límite tectónico no se ha podido definir, sin embargo la dirección de las fallas y los ejes estructurales en la Sierra de Chiapas son de Noroeste a

Sureste y en las cuencas terciarias las fallas tienen una dirección Nornoroeste-Sursuroeste y el límite Norte se encuentra en el actual Golfo de México (figura 1.7).

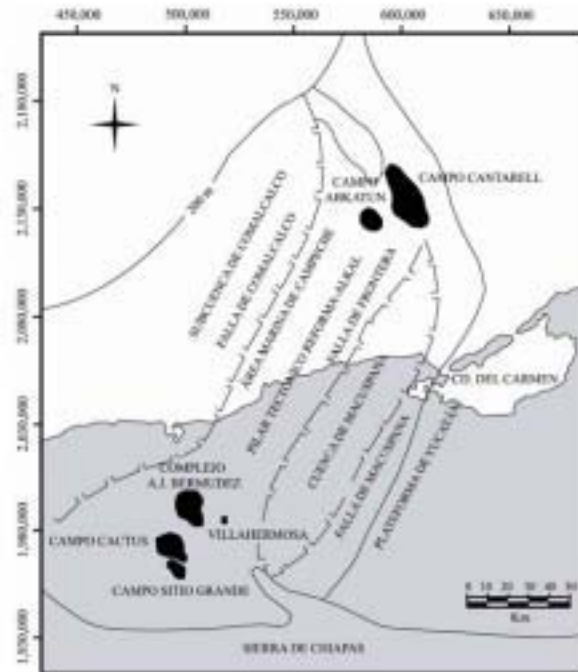


Figura 1.7. Unidades estructurales del Sureste de México y ubicación de campos petroleros importantes en la Cuenca del Sureste (modificada de Santiago et al., 1984).

En el Terciario se presentó un proceso de distensión que dio lugar a la reactivación de las fallas de Palizada, Frontera, Macuspana y Comalcalco, lo que provocó que las cuencas terciarias evolucionaran como fosas o grabens que recibieron el aporte de sedimentos de todo el Cenozoico. El diastrofismo del Mioceno aunado a los efectos diapíricos de la sal, dieron lugar a fallas inversas que ponen a rocas de esta edad (o más antiguas) debajo de las del Cretácico Medio y/o el Jurásico Superior (Santiago et al., 1984).

El área mesozoica Chiapas-Tabasco forma parte de un cinturón plegado alojado dentro de las cuencas terciarias del Sureste, cuya sedimentación y deformación están controladas por elementos tectónicos de la Plataforma de Yucatán al Norte y el Macizo Granítico de Chiapas y Plataforma Chiapaneca al Sur. Se considera que el depósito de las primeras rocas marinas ocurrió durante el Paleozoico sobre un basamento de naturaleza ígnea y metamórfica completándose la columna en el Triásico, Jurásico, Cretácico y Terciario. Las interrupciones y variaciones en el tipo de facies y deformaciones que las afectan se

atribuyen a los eventos diastróficos de la Revolución Laramídica en el cierre del Cretácico, a la perturbación Cascadiana de fines del Mioceno y al evento Chiapaneco del Plioceno, éstos dos últimos imprimieron la tectónica compleja de los plegamientos y recortados asociados a sistemas de fallas normales e inversas (Santiago et al., 1984).

El área Chiapas-Tabasco semeja un horst o pilar estructural, armado en rocas cretácicas principalmente, buzando al Noroeste y cubierto por estratos terciarios, considerándosele como continuación de los plegamientos del Anticlinorio Norte de Chiapas, cuyas culminaciones ocurren en las áreas donde se localizan los campos petroleros Complejo Bermúdez, Cactus y Sitio Grande. Sus límites son elementos estructurales y fisiográficos denominados Falla Frontera y Cuenca de Macuspana al Oriente, falla Comalcalco y domos en la Cuenca Salina al Poniente, plegamientos frontales o de la Sierra de Chiapas al Sur y la plataforma continental del Golfo de México al Norte (Santiago et al., 1984).

1.4 Problemática y enfoque del estudio de la Cuenca del Sureste

1.4.1 Problemática de la geología petrolera de las Cuencas del Sureste

La problemática geológica en las cuencas del Sureste se resume a lo siguiente:

- No se conocen los procesos diagenéticos que afectaron a las rocas carbonatadas mesozoicas, especialmente cuantas clases de dolomitización existen y como han afectado a la porosidad de la roca.
- Se desconoce la composición y evolución de los sellos arcillosos en los yacimientos de hidrocarburos en rocas terciarias.
- Existe una caracterización incompleta acerca del estado térmico de las cuencas de la región, de su relación con la evolución geodinámica, y de la hidrogeoquímica e hidrodinámica de las aguas de formación.
- La caracterización de la química y dinámica de gases asociados (CO₂, gases nobles) es incompleta y se desconoce su efecto en la migración de los fluidos regionales.
- Se desconoce la historia y mecanismos de llenado de trampas de hidrocarburos.

1.4.2 Problemática de las aguas de formación (salmueras petroleras).

Existen varios términos descriptivos para describir los fluidos acuosos profundos en cuencas sedimentarias: salmueras petroleras, salmueras de cuenca, aguas de cuenca y aguas de formación. Esta variación existe de acuerdo al hecho de que las aguas pueden ser clasificadas de acuerdo a su salinidad, origen de H₂O (el cual es por lo regular diferente al de los solutos), comportamiento isotópico y concentración y origen de los constituyentes disueltos. La manera más común de clasificarlas es de acuerdo a su salinidad, la cual se define como la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) en una solución, generalmente reportada en miligramos por litro (mg/l) (Hanor, 1987; Kharaha y Thordsen, 1992).

El interés de la geoquímica en las aguas de formación se ha incrementado por varias razones, una de las más importantes se enfoca a la caracterización de las mismas por medio de análisis químicos e isotópicos para determinar los procesos experimentados por las aguas para así conocer su origen y el de los sólidos en solución, todo esto permite ampliar el entendimiento de los procesos futuros que puedan experimentar los yacimientos al ser inyectados optimizando la producción del petróleo que ya no fluye por la presión natural.

La invasión de agua subterránea en los pozos petroleros es inevitable y un pozo con alto porcentaje de agua representa un problema que se controla con el entendimiento de la hidrodinámica en el yacimiento. Existe una gran cantidad de campos petroleros agotados investigados como posibles yacimientos acumuladores de grandes cantidades de CO₂ aislado, lo cual depende directamente de la interacción agua-mineral-CO₂. La vía para obtener información acerca de la interacción ocurrida en el yacimiento a lo largo del tiempo es el análisis de las aguas (Herzog y Drake, 1998; White et al., 2003).

Las operaciones de perforación, producción de petróleo y pozos abandonados sellados incorrectamente, han causado contaminación de aguas superficiales y subterráneas, a través del estudio de las aguas de formación es posible trazar la ruta de los contaminantes e identificar el grado de contaminación en los acuíferos para generar planes de remediación. Un estudio adecuado de aguas de formación proporciona información importante acerca los

procesos que ocurren dentro de las cuencas sedimentarias, especialmente en las siguientes áreas (Hanor et al., 1988; Kharaka y Thordsen, 1992; Tunkay et al., 2000):

- Generación, transporte, acumulación y producción de petróleo.
- Aspectos químicos de la diagénesis mineral, incluyendo disolución, precipitación, alteración de porosidad y permeabilidad de los sedimentos.
- Deformación tectónica.
- Transporte de energía térmica en sistemas geotérmicos.
- Interacción, movimiento y destino final de desechos peligrosos líquidos inyectados en la superficie.
- Transporte y precipitación de cobre, uranio, plomo y zinc en sedimentos encajonantes en depósitos MVT.

1.4.3 Estudio y caracterización de las aguas de formación

En el área de explotación, el agua de los campos petroleros es un elemento indispensable para extraer el aceite con mayor facilidad, el estudio de estas aguas permite tener un mejor entendimiento acerca del comportamiento actual de las aguas para determinar el sentido de la migración. Desde los años 1990's el incremento de la invasión de aguas profundas en los pozos productores de PEMEX, ha causado problemas técnicos significativos en la producción petrolera de algunos activos, por lo que el aplicar un conjunto de métodos geoquímicos (análisis de iones en solución e isótopos) permite determinar el origen y comportamiento de las salmueras petroleras actuales. La misión del estudio de las aguas de formación es prolongar la vida útil de pozos petroleros explotados, a través de la identificación de invasiones de agua que causan pérdidas económicas considerables. Todo esto a través de la determinación del origen y la interacción agua-roca de las salmueras, con lo que se logra una reconstrucción de la comunicación hidráulica entre los pozos por la hidrodinámica de acuíferos profundos.

El estudio de dinámica de flujo de las aguas de formación puede ayudar a determinar mejores sitios para perforación de pozos petroleros, tratado de identificar la invasión de aguas. Como beneficio práctico y aportación económica para la nación, el entendimiento de

la migración de acuíferos profundos en yacimientos petroleros permite proponer nuevos sitios de perforación de pozos y aumentar la producción nacional de hidrocarburos reduciendo la probabilidad de invasión de los yacimientos por agua. Se pretende que con la información obtenida se inicie una base de datos que al completarse con estudios posteriores, permita identificar la mecánica de flujo en yacimientos petroleros nacionales, lo cual permitirá aumentar la producción de hidrocarburos reduciendo significativamente la probabilidad de invasión de los yacimientos por agua.

1.5 Efectos que modifican la composición de las aguas de formación

1.5.1 Evolución de las aguas de formación con el tiempo geológico

Los valores de salinidad se han incrementado con el tiempo geológico debido a la interacción agua-roca, por lo que las aguas que se encuentran en horizontes o formaciones más antiguas tienden a presentar mayores concentraciones de sólidos disueltos totales (SDT). Actualmente las aguas de formación se encuentran en valores de salinidad de 30,000 a 600,000 mg/kg (ppm) (Hanor, 1987; Hernández, et al. 2002), este enriquecimiento es debido principalmente a la interacción con sales que aumentan de manera considerable la concentración de Cl^{2+} y Na^+ .

Los depósitos salinos en el Golfo de México pueden ser divididos en dos grandes regiones, la Cuenca Salina del Istmo y la Cuenca Salina de Campeche. Usando la distribución de depósitos evaporíticos delimitados geoméricamente por la zona de entrapamiento, White (1980) mostró que el bloque de Yucatán puede ser restaurado con un giro en sentido de las manecillas del reloj. La distribución original de los depósitos de sal en el Golfo de México es probablemente lo relatado en el área extendida de la corteza continental. La salinidad de las aguas marinas del Golfo de México se encuentra entre 36,400 y 36,500 mg/kg (Veizer et al., 1989, 1992).

Isotópicamente, los carbonatos que precipitaron durante los océanos Arqueanos y Proterozoicos eran más ligeros en ^{18}O que algunos océanos actuales, esto indica que los

océanos tempranos en la corteza, fueron isotópicamente disminuidos y templados hasta el la actualidad (Veizer et al., 1989, 1992). El ^{18}O de los océanos se enriqueció en el Proterozoico y Fanerozoico por intercambio con rocas corticales enriquecidas isotópicamente. Esta evolución de agua marina ocurre principalmente a través de la alteración de basaltos en la cordillera meso-oceánica a través de la liberación de fluidos corticales a lo largo de las zonas de subducción, ambos efectos contribuyeron al aumento de ^{18}O a los océanos.

El valor de $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos tiende a ser más negativo con el incremento del tiempo geológico, en algunos casos esta disminución se presenta por los cambios diagenéticos que involucran reacciones con agua isotópicamente ligera, sin embargo el $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos (que han sido escogidos cuidadosamente para evitar el traslape con la alteración diagenética) tiende a disminuir con el incremento de la edad geológica.

1.5.2 Interacción agua de formación-roca encajonante

Antes de completarse la migración del hidrocarburo en los yacimientos, los minerales no se encuentran en equilibrio con las soluciones acuosas que ocupan los poros, algunos de ellos tienden a disolverse y nuevamente a precipitar, de esta forma el sedimento se acerca más a la zona de equilibrio. Las transformaciones diagenéticas de los minerales controlan las rutas, porosidad y permeabilidad de yacimientos de hidrocarburos y es probable que la diagénesis ocurra a través de la evolución geológica completa de una cuenca sedimentaria.

En las aguas de formación la temperatura y el pH juegan un papel muy importante en la determinación de estas transformaciones, aunque también influyen los procesos de disolución y precipitación, los cuales dependen de la composición química y mineralógica de la roca, heterogeneidad en la composición, textura, sobrepresión, composición química y velocidad de infiltrado de la salmuera (Bazin et al., 1997a).

Los principales procesos geoquímicos que controlan la composición de las aguas de formación son: 1) disolución y precipitación de calcita y yeso, 2) oxidación de pirita y formación de oxihidróxidos, 3) disolución de silicatos (feldespatos, micas, cloritas,

anfíboles, olivinos, etc.), 4) formación de minerales arcillosos (caolinitización, laterización e illitización), 5) disolución de dolomita y precipitación de calcio (dedolomitización), 6) formación de dolomita (dolomitización), 7) reducción de sulfato y formación de pirita, 8) precipitación de sílice, 9) evaporación y 10) intercambio catiónico. Para más detalle sobre estos procesos ver Stumm y Morgan (1996), Drever (1997), Langmuir (1997).

La cinética de reacción es un factor importante, ya que el tiempo de contacto del agua con los minerales modifica sus propiedades enriqueciéndola en SDT, lo que representa una mayor interacción agua-roca y mayor tiempo de migración (Bazin et al., 1997a). Las aguas de formación influyen en la hidratabilidad de los minerales en los yacimientos para recuperación del aceite, uno de estos efectos es la variación del ángulo de contacto en la superficie de los minerales (por cambios en la composición de la salmuera), ángulos de contacto medidos muestran que la mojabilidad del aceite/salmuera/sistemas sólidos, puede ser afectada por la salinidad así como por el pH (Buckley y Morrow, 1991).

1.5.3 Estudio de halógenos en aguas de formación

Las aguas de formación son importantes portadores de halógenos, principalmente Cl^- que se encuentra en mayor proporción (100-55,000 mg/l), seguido del Br^- (1-6,000 mg/l), I^- (0.1 a 100 mg/l) y F^- (0.1 a 30 mg/l). Los halógenos son conservativos por no experimentar interacción diagenética agua-roca y por no ser constituyentes principales de los minerales carbonatados y rocas clásticas. La única situación en la que la interacción agua-roca de los halógenos representa un papel importante es cuando las rocas llegan a tener contacto con sales (Worden, 1996). La covariación sistemática mostrada por las concentraciones de Br^- , Cl^- y F^- sugiere que son controladas por los mismos procesos químicos, mientras que la concentración de I^- depende de un proceso independiente (Worden, 1996).

Las principales fuentes de Cl^- en las aguas de cuenca son los cloruros sepultados durante el tiempo de la depositación, disolución de minerales del subsuelo (evaporitas como halita y aerosoles marinos), entrampamiento y/o filtración de agua marina evaporada y en algunos casos tiende a encontrarse en pequeñas concentraciones en hidróxidos (Carpenter y Trout,

1978; Kharaka et al., 1987; Kesler et al., 1996). Bromo y yodo no se encuentran en minerales de cuencas sedimentarias, solo en lodolitas (Collins, 1975). Parámetros geológicos como la profundidad de sepultamiento, temperatura, mecanismos de formación de la cuenca y litología del yacimiento no tienen influencia sobre la concentración de halógenos. La presencia de sales en cuencas sedimentarias se justifica por la saturación de halita durante el proceso de evaporación del agua de mar, que produce altas concentraciones de Cl^- y Br^- en el agua hipersalina residual sin modificar, sin embargo la relación entre ellos (Br^-/Cl^-).

El Br^- se enriquece en solución durante la precipitación de halita (Braitsch y Hermann, 1963) por lo que se utiliza como trazador en aguas subterráneas. La adición de Br^- y/o Cl^- desde una fuente marina residual, se debe a la asociación con formaciones marinas, este pequeño incremento en la concentración, es mantenido por la diagénesis de materia orgánica (Edmunds, 1996). El yodo se encuentra concentrado en materia orgánica en ambientes marinos y la presencia de sales no lo afecta (Worden, 1996).

La baja salinidad (SDT) en algunas aguas de formación es producida por invasión meteórica durante el sepultamiento seguido del levantamiento y erosión así como por reacciones de deshidratación diagenéticas. En algunos casos la mezcla con agua de mar sin evaporar, es probablemente la responsable de las bajas salinidades en las aguas de formación, sin ser significativa en los compuestos de yodo. La interacción agua- evaporitas puede ocurrir por: disolución de halita por proceso congruente (alto Cl^+ , bajo Br^-), recristalización de halita por proceso incongruente (alto Br^- , por disolución preferente de NaBr sobre NaCl), disolución o re-cristalización de KCl (alto Br^-) y ruptura de inclusiones fluidas de halita (alto Br^-).

Las altas concentraciones de Cl^- y Br^- generadas durante la evaporación del agua de mar, disminuyen cuando inicia la precipitación de halita. Durante la evaporación, la precipitación de minerales se presenta en este orden: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), halita (NaCl), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), silvita (KCl), carnalita ($[\text{K},\text{NH}_4]\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a esta secuencia se le denomina Línea de Evaporación de Agua de Mar

(LEAM) (McCaffrey et al., 1987; Carpenter y Trout, 1978). La evaporación también afecta la concentración de I por sus bajos coeficientes de partición en halita, silvita y carnalita; no hay datos de F⁻. La evaporación del agua no marina (evaporación sub-aérea, lagos, o ambientes hidrológicos) también modifica la concentración de halógenos, pudiendo producir cuencas salinas y por lo tanto salmueras (Worden, 1996). El congelamiento de agua de mar (arriba del punto de la precipitación de halita), tiene el mismo efecto que la evaporación sobre las relaciones Cl/Br, sobre todo en ambientes raros como los sub-glaciales (Herut et al., 1990).

En cuencas sedimentarias, las reacciones de hidratación reducen salinidad y las de deshidratación disminuyen la concentración de Cl⁻ y Br⁻, como en la transformación del yeso a anhidrita y esmectita a illita (Worden, 1996). La ultrafiltración con membrana ha sido propuesta para aumentar la concentración de halógenos en aguas, el orden de eficiencia de la ultrafiltración es Br⁻ > Cl⁻ > I⁻ (Kharaka y Berry, 1973).

1.5.4 Cationes en aguas de formación

El Na⁺ es el catión dominante en aguas de formación (70 al 90% de SDT) seguido por el Ca²⁺, sobre todo en las aguas del tipo Na-Ca-Cl. La concentración de Mg²⁺ es mucho menor que en aguas oceánicas y decrece con el incremento de la temperatura en el subsuelo. Generalmente la concentración de Sr²⁺, Ba²⁺ y Fe³⁺ son mayores en aguas de formación que en los océanos, su incremento es proporcional a la concentración de Ca²⁺ y Cl⁻. Las relaciones de Li⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺ aumentan normalmente respecto a Na⁺, con el incremento de la temperatura del subsuelo. Estas proporciones pueden variar de acuerdo al tipo de cuenca, encontrándose incluso heterogeneidad en una misma cuenca con similares condiciones geológicas (Kharaka y Thordsen, 1992).

La concentración de cationes, sobre todo especies multivalentes, son determinadas por el origen del agua y por procesos químicos, físicos y biológicos que modifican su composición original. Estos procesos actúan generalmente junto con la variación de la concentración de los solutos, la cual es controlada por el mineral menos soluble, ej. la

solubilidad rápidamente con un incremento de la temperatura (Kharaka y Thordsen, 1992). Otros mecanismos que afectan la concentración de sulfatos son: liberación por oxidación de pirita (Dworking y Land, 1996), disolución de yeso y anhidrita (Land et al., 1995; Hitchon, 1996), mezcla, precipitación de barita (BaSO_4), reducción bacteriana particularmente en la presencia de hidrocarburos (Gavrieli et al., 1995) y reducción termoquímica significativa a temperaturas superiores a 100 °C (Machel, 2001).

Es posible generalizar la variación de cationes en aguas de formación de acuerdo a:

- Disolución de halita produce aguas con predominante cloruro de sodio (NaCl).
- Evaporación de agua de mar genera altos contenidos de Br^- , Na-Cl , y Ca-Cl .
- Mezcla con aguas de diferente concentración.
- Disolución de halita es el mecanismo responsable más importante en el incremento de la concentración del Na^+ y Cl^- en salmueras con alta salinidad ($>10,000$ mg/l) presentes en cuencas sedimentarias, donde se encuentren o no evaporitas.

1.5.5 Isótopos en aguas de formación

La geoquímica de los isótopos estables se ha convertido en una técnica indispensable en muchas áreas de la geología, particularmente en aquellas que implican interacción entre fluidos y rocas. Ha significado un empuje decisivo en el desarrollo de modelos genéticos más precisos en el estudio de depósitos minerales, por lo que es de gran utilidad y aplicación en la exploración minera, ya que ha permitido conocer a mayor detalle los procesos geológicos.

Los isótopos ocurren de manera natural y en algunos casos de manera antropogénica, están distribuidos en la hidrósfera y proporcionan información sobre procesos hidrogeológicos o biogeoquímicos. Entre los usos más comunes se incluye la identificación de fuentes de agua y solutos, determinación de rutas de flujo, evaluación del ciclo biológico de nutrientes, balances de agua y modelos geoquímicos (Kendall y Doctor, 2004). Pueden ser usados como trazadores de aguas y solutos en ambientes someros de baja temperatura, ya que las aguas que fueron recargadas a diferentes locaciones o que siguieron diferentes rutas de

flujo, tienden a ser isotópicamente distintas, en otras palabras tienen diferente huella digital, la que se mantiene hasta que se mezclan con otras aguas. A diferencia de los trazadores químicos los isótopos son conservativos en reacciones con rocas y materiales sólidos, esto aplica en especial con los isótopos de oxígeno e hidrógeno en agua. Los solutos en aguas derivados de fuentes atmosféricas son por lo general diferentes a los solutos de origen geológico y biológico (Kendall y Doctor, 2004).

Las relaciones entre los isótopos proporcionan información de los procesos geológicos, las más importantes se dan en los átomos de C, O, S, H y N. Se estudia la variación existente entre el isótopo pesado y el isótopo ligero en un compuesto, como en las relaciones de D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Para hacer un estudio adecuado acerca del origen de un agua se supone que los solutos en estudio, isotópicos o no, son conservativos.

1.5.5.1 Principios básicos

Los isótopos son átomos de un mismo elemento con igual número de electrones y protones, pero diferente número de neutrones, esto significa que tienen diferentes masas atómicas, el superíndice a la izquierda (^{18}O , ^2H , ^{15}N) es el número de neutrones que contiene el átomo. Los isótopos estables tienen un núcleo que no decae a otros en escala de tiempo geológico, pero pueden ser producidos por desintegración radiactiva de isótopos inestables que tienen un núcleo que decae para formar otros isótopos. Para elementos de bajo número atómico la diferencia de masa entre los isótopos es lo suficientemente grande para que algunos procesos químicos, físicos o biológicos “fraccionen” o cambien las proporciones relativas de varios isótopos. El fraccionamiento isotópico se produce por dos procesos: equilibrio isotópico y equilibrio isotópico cinético. Como consecuencia del fraccionamiento, las aguas y los solutos presentan una composición isotópica única que indican las fuentes y procesos que la forman (Kendall y Doctor, 2004).

Durante el equilibrio químico, las reacciones de intercambio isotópico envuelven la redistribución de isótopos de un elemento a través de varias especies en un sistema cerrado y bien mezclado. En el equilibrio isotópico, la velocidad de reacción en ambos sentidos de

algún isótopo en particular es la misma, esto no significa que las composiciones isotópicas de dos componentes en el equilibrio sean idénticas, sino que las relaciones existentes entre dos isótopos diferentes en cada componente son constantes a cierta temperatura. Durante las reacciones de equilibrio, el isótopo más pesado se acumula preferentemente en la especie o con el estado de oxidación más alto (Kendall y Doctor, 2004).

La distribución de los isótopos estables entre fases coexistentes A y B, se describe como factor de fraccionamiento (α_{A-B}) y tiende a ser cercano a 1. Se define por:

$$\alpha = R_A/R_B \quad (1.1)$$

Donde R_A y R_B son las relaciones entre el isótopo pesado y ligero en la fase indicada por el subíndice (ej. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). El factor de fraccionamiento se calcula en base a concentraciones y no actividades, ya que los coeficientes de actividad para isótopos del mismo elemento son casi idénticos y se cancelarían. El factor de enriquecimiento isotópico se define por:

$$\varepsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \times 1000 \quad (1.2)$$

Se define como valor δ a la relación:

$$\delta_A = \frac{R_A - R_{Std}}{R_{Std}} \times 1000 \quad \delta_B = \frac{R_B - R_{Std}}{R_{Std}} \times 1000 \quad (1.3)$$

Donde R_A y R_B son las relaciones en la sustancia problema y R_{Std} en una sustancia-patrón, así, el resultado expresa la diferencia de relación isotópica respecto a un patrón y se representa en tanto por mil (‰). Este valor (en unidades ‰) tiene la ventaja de que al representar proporciones relativas, son realizadas con mucha más precisión que la medición de relaciones absolutas (como α_{A-B}).

Los principales cambios de fase en sistemas hidrológicos se asocian con agua que ha sido condensada, evaporada o derretida durante el equilibrio, el fraccionamiento isotópico entre

dos fases coexistentes está en función de la temperatura. Cuando ocurre un cambio de fase, los valores de δ de los reactivos y productos cambian directamente en forma proporcional, ej. cuando el agua se evapora, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD del agua residual y del vapor se incrementan. Los cambios para δ pueden ser descritos usando la ecuación de Rayleigh, la cual aplica a un sistema abierto en el cual ha sido removido continuamente material bajo condiciones de α constante (Kendall y Doctor, 2004).

1.5.5.2 Fraccionamiento Rayleigh

La ecuación de Rayleigh es una relación exponencial que describe la partición de isótopos en dos yacimientos en función del tamaño de uno de ellos. Es utilizada para describir el proceso de fraccionamiento isotópico en 3 situaciones: a) cuando el material es removido continuamente de un sistema mezclado que contengan moléculas de dos o más especies isotópicas (ej. agua con ^{18}O y ^{16}O), b) cuando el fraccionamiento se acompaña de procesos de remoción en cualquier instante descrito por α y c) cuando α es constante, durante todo el proceso. La forma general de la ecuación de Rayleigh es:

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (1.4)$$

Donde R_0 es la relación del substrato original y f es la fracción del substrato restante. Una aproximación de la ecuación en función de δ es:

$$\delta \cong \delta_0 + \varepsilon \ln (f) \quad (1.5)$$

Donde δ_0 es la composición isotópica inicial. Esta aproximación es válida para valores de δ_0 cercanos a cero y valores positivos de ε menores a $\sim +10\%$. En un sentido estricto el término “fraccionamiento Rayleigh” debe ser usado sólo para sistemas abiertos químicamente, donde las especies isotópicas removidas en cualquier instante están en equilibrio termodinámico e isotópico con las especies restantes en el sistema al momento de la remoción. De una manera ideal la destilación Rayleigh se lleva a cabo donde el yacimiento reactivo es finito, bien mezclado y no vuelve a reaccionar con el producto,

aunque este término es normalmente aplicado al equilibrio en sistemas cerrados y fraccionamiento cinético (Clark y Fritz, 1997).

1.5.5.3 Mezcla de aguas y/o solutos

Las aguas se mezclan conservativamente con respecto a su composición isotópica, en otras palabras la composición isotópica de las mezclas, es un intermediario entre la composición de los miembros puros que se mezclan. A pesar de la terminología (la notación δ y las unidades ‰) y los valores negativos las composiciones pueden ser tratadas como cualquier otro constituyente químico para hacer cálculos de mezcla. Cuando dos corrientes de agua con descargas (Q_1 , Q_2) y valores de $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}_1$, $\delta^{18}\text{O}_2$) conocidos se fusionan y mezclan, el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del flujo combinado (Q_T) es:

$$Q_T = Q_1 + Q_2 \quad (1.6)$$

$$\delta^{18}\text{O}_T Q_T = \delta^{18}\text{O}_1 Q_1 + \delta^{18}\text{O}_2 Q_2 \quad (1.7)$$

Cualquier proporción de dos aguas con valores conocidos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD caerá a lo largo de la línea entre las dos composiciones de los miembros finales en un diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD . Estos datos forman hipérbolas cuando están trazados en diagramas con coordenadas de las relaciones isotópicas (ej. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) contra la concentración del elemento (ej. Sr), para hacer líneas rectas se traza el inverso de la concentración, en el caso de $\delta^{18}\text{O}$ y δD la mezcla y líneas de fraccionamiento son por lo general rectas (Kendall y Doctor, 2004).

1.5.5.4 Estudio de isótopos estables en las aguas de formación

La hidrología de isótopos estables se enfoca a los isótopos de oxígeno (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) y de hidrógeno (^1H , D y ^3H) que por ser constituyentes de la molécula de agua y no solutos, son trazadores idóneos de fuentes y movimientos de agua. Su principal uso es determinar la contribución de aguas “nuevas” (aguas por precipitación) o “viejas” (aguas que existen antes de una tormenta o nevada). Craig (1961) observó que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de la precipitación que no ha sido evaporada presentan una relación lineal de acuerdo a:

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10 \quad (1.8)$$

Esta ecuación se conoce como la Línea Meteorológica Mundial (LMM) y se basa en datos de precipitación obtenidos en localidades alrededor del mundo. La pendiente y la ordenada al origen para agua de alguna especie de captación o cuenca en particular pueden ser diferentes a la LMM y se define entonces la Línea Meteorológica Local (LML). Para describir las diferencias entre la LMM y las LML se propuso el parámetro “d” (exceso de deuterio) definido como:

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O \quad (1.9)$$

En un diagrama de $\delta^{18}O$ vs. δD , el agua evaporada de una superficie abierta (como lagos o charcas) o mezclada con agua evaporada, se ubicará bajo la LMM a lo largo de la trayectoria típica con una pendiente entre 2 y 5 (figura 1.8).

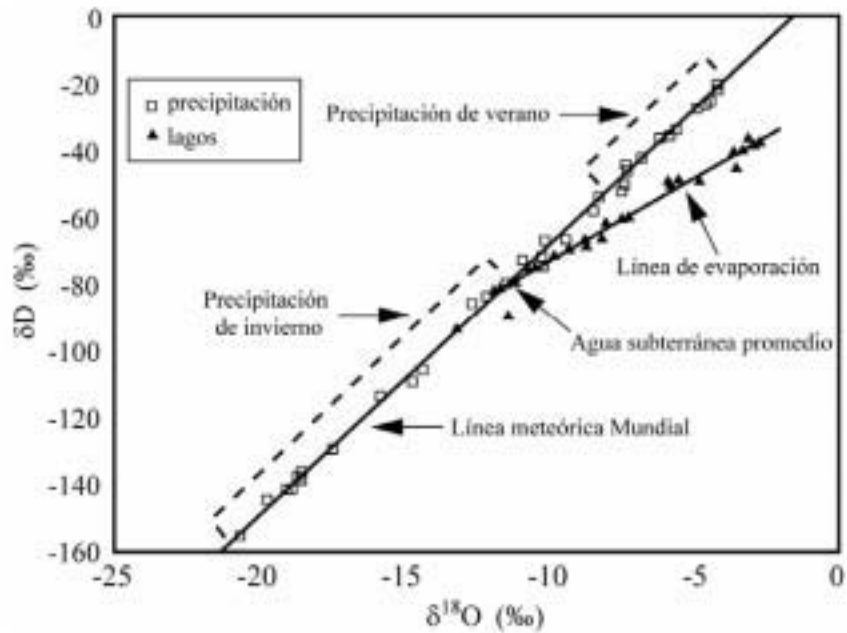


Figura 1.8. Composiciones isotópicas ($\delta^{18}O$ versus δD) de aguas de precipitación y muestras de un lago de la parte este de Wisconsin (USA). Las muestras de precipitación definen la línea meteorológica local (LML: $\delta D = 8.03 \delta^{18}O + 10.95$), la cual es parecida a la línea meteorológica mundial (LMM: $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$). Las muestras del lago se trazan a lo largo de una línea de evaporación con una pendiente de 5.2 que intercepta la LML en la composición promedio del agua subterránea local con datos adicionales (modificada de Kendall et al., 1995).

La pendiente de la línea de evaporación y la evolución isotópica del yacimiento, dependerá de la temperatura y de las condiciones de humedad a las cuales ocurre, con pendientes menores en regiones áridas (Clark y Fritz, 1997).

1.5.5.5 Aguas subterráneas y paleorecarga

Las aguas subterráneas pueden ser muy antiguas y por lo general han experimentado recarga desde hace miles de años. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de un proceso de recarga, dependen de la temperatura, humedad del ambiente y continentalidad, y por lo general mantienen un comportamiento conservativo en el subsuelo, estos valores reflejan las condiciones climáticas pasadas bajo las cuales se llevó a cabo la recarga. Los isótopos estables son trazadores útiles para identificar recargas, incluso durante el último periodo glacial del Pleistoceno, donde las temperaturas promedio de la Tierra fueron dramáticamente menores que en el Holoceno (Kendall y Doctor, 2004). Los acuíferos confinados con baja permeabilidad son los mejores sistemas de agua subterránea para la preservación de las señales de paleorecargas en la composición isotópica. Los isótopos no proveen la “edad” del agua, sino son una herramienta con la cual es posible distinguir la fuente de recarga o aporte de otras fuentes de agua.

1.5.5.6 Isótopos estables de la molécula de agua: ^{18}O y D

El ^{18}O es un isótopo abundante utilizado para caracterizar los procesos presentes y pasados en los cuales el agua es un componente. Es un trazador ideal en estudios de procesos hidrológicos como transporte y mezcla de aguas, ya que provee una huella digital conservativa e intrínseca en las moléculas de oxígeno e hidrógeno. El deuterio (D) es un isótopo conservativo que provee información acerca del tipo de topología (altitud y latitud), recarga de aguas y efectos históricos del agua en base a procesos físicos como evaporación, condensación, evapo-transpiración y mezcla.

Las relaciones isotópicas del ^{18}O y D son reportadas normalmente en relación al Estándar Promedio de Agua Marina: SMOW (Standar Mean Ocean Water) (Craig, 1961), o el

equivalente Viena-SMOW (V-SMOW). Las relaciones isotópicas de isótopos estables de C, N y S, son reportadas en relación al fósil Belemnita de la formación Pee Dee: PDB (Pee Dee Belemnite) o Viena-PDB (V-PDB); aire ambiental: AIR y la Troilita del Cañón del Diablo: CDT (Canyon Diablo Troilite) respectivamente. El uso de la “V” antes de SMOW o PDB indica que las mediciones fueron calibradas o normalizadas por mil escalas (Coplen, 1996). Los valores de estos estándares se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Estándares internacionales reconocidos para los elementos más comúnmente utilizados
SMOW = Standard Mean Ocean Water (patrón de la composición del agua oceánica media), PDB =
Pee Dee, Belemnite (Belemnita Peedee), AIR = Atmospheric air (aire atmosférico) (Coplen, 1996).

Elemento	Estándar	R	valor
Hidrógeno	SMOW 2	$H/{}^1H$ (o D/H)	0.0001558
Carbono	PDB	${}^{13}C/{}^{12}C$	0.0112372
Nitrógeno	AIR	${}^{15}N/{}^{14}N$	0.0036765
Oxígeno	SMOW	${}^{18}O/{}^{16}O$	0.0020052

1.5.5.7 ${}^{13}C$

El ${}^{13}C$ es un isótopo estable utilizado para datar aguas subterráneas en función de la concentración de C en forma de CO_2 (rocas o carbonatos disueltos). En hidrología es utilizado para identificación del régimen y zonas de recarga de acuíferos, circulación de flujo, caracterización de lluvias, origen de sales, etc., mientras que en mineralogía es se utiliza para caracterizar mineralogénesis, evolución edáfica, materia orgánica en sedimentos, petróleo y derivados y fuentes de contaminantes.

En las últimas décadas el decremento en la alcalinidad (HCO_3^-) de algunas corrientes en Europa y en la parte Noreste de Estados Unidos ha tomado singular importancia, ya que es el amortiguador más importante en las aguas y el principal componente del carbono inorgánico disuelto (CID), en la mayoría de los casos refleja la neutralización del ácido carbónico (y otros ácidos) con minerales silicatados y carbonatados, que encuentran en aguas ácidas durante su residencia (Garrels y Mackenzie, 1971). La composición del C isotópico del carbono orgánico disuelto (COD) también se aplica a estudios hidrológicos y procesos bioquímicos. Los ácidos fúlmico y húmico son los componentes primarios del

COD en aguas naturales que contribuyen a su acidez. El principal objetivo del estudio de ^{13}C es caracterizar el ciclo del C en las salmueras y estudiar posibles reacciones que involucren al CID en las aguas.

1.5.5.8 ^{87}Sr

La composición isotópica del Sr en circulación en la hidrósfera, depende de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las rocas que interactúan con el agua. El Sr^{2+} liberado en solución es homogenizado isotópicamente por mezcla durante el transporte hasta llegar a los océanos o a una cuenca cerrada en los continentes. Por lo tanto, el carbonato de origen sedimentario y las rocas evaporíticas tienen un expediente de cambios en la composición isotópica del estroncio en los océanos y en los continentes a través del Proterozoico al Fanerozoico.

La composición isotópica de Sr está controlada por procesos de mezcla, descarga de agua de corrientes y migración de las mismas. En aguas de formación, el Sr^{2+} se incrementa de manera considerable por procesos de evaporación y por precipitación de minerales que incluyan estroncio (Faure, 1986), sin embargo la concentración de Sr^{2+} restante en solución depende solamente de la composición geológica de la cuenca.

1.6 Geotermómetros

La temperatura se incrementa con la profundidad del subsuelo por el flujo continuo de calor desde el interior de la Tierra hacia la superficie. Este flujo provee la masa de energía que calienta los sedimentos y promueve las reacciones orgánicas y mineralógicas que controlan la generación, migración y acumulación de agua, gas y aceite (McCulloh y Naeser, 1989).

Los pozos de petroleros son la principal fuente de información acerca de temperaturas de yacimiento en cuencas sedimentarias, desafortunadamente la exactitud de los datos obtenidos de estos pozos varía considerablemente ya que algunos operadores no reconocen la importancia de las temperaturas en la exploración y producción de petróleo, por lo que

no hacen mediciones adecuadas de temperatura, además de que la mayoría de los datos obtenidos durante la perforación se encuentran bajo grandes perturbaciones térmicas.

Las temperaturas más confiables son aquellas obtenidas por mediciones directas con dispositivos introducidos directamente en el pozo, por lo que los datos obtenidos de pruebas de perforación son de confiabilidad aceptable (Andaverde, et al., 2005, Verma, et al., 2006a y 2006b y Espinoza-Ojeda et al., 2007). La mayoría de las temperaturas de yacimiento se obtienen por dispositivos de registros eléctricos, siendo menos confiables y generalmente menores a las temperaturas reales del subsuelo por la ruptura del equilibrio térmico y termodinámico del yacimiento.

Una manera eficiente de inferir la temperatura de yacimiento, a la cual se llevaron a cabo los procesos químicos y físicos a condiciones de equilibrio térmico y termodinámico son los geotermómetros. La geotermometría es el uso de la composición química de un fluido o roca para estimar la temperatura a la cual se alcanzó el equilibrio en el subsuelo. Un geotermómetro de manera general es un mineral o una relación de iones que permiten determinar la temperatura que existía durante la formación de los mismos.

Los geotermómetros químicos son utilizados para estimar temperaturas de yacimientos subterráneos a profundidades donde varíe de 30 a 350 °C a partir de datos de agua (Fournier y Truesdell, 1973; Fournier y Potter, 1979; Kharaka et al., 1985; Ferhat, 2001; Can, 2002). A temperaturas > 70 °C, las estimaciones presentan un intervalo de error de ± 10 °C, lo que demuestra el dinamismo y rapidez de la interacción agua-roca en el intervalo de profundidad de interés para los geólogos petroleros. Esta es la razón por la que existe una relación cercana entre la secuencia de rocas carbonatadas clásticas con los gradientes de temperatura, temperaturas del subsuelo o la maduración térmica (Maxwell, 1964).

En este trabajo se utilizan geotermómetros para inferir temperaturas de yacimiento a partir del análisis de iones disueltos de Li^+ , Na^+ , K^+ y Mg^{2+} para geotermómetros catiónicos e iones mayores para un geotermómetro modelado, estos datos se compararán con las

temperaturas reportadas por PEMEX y seleccionar al geotermómetro adecuado para yacimientos petroleros a partir del análisis de aguas de formación en la Cuenca del Sureste.

1.6.1 Geotermómetros químicos en pozos geotérmicos y petroleros

La concentración de especies disueltas en fluidos geotérmicos está en función de la temperatura y de la alteración del mineral (White, 1965; Ellis, 1970; Truesdell, 1976). Cualquier componente cuya concentración sea controlada por una reacción dependiente de la temperatura, puede ser teóricamente usado como geotermómetro, conociendo algunas condiciones adicionales, como información acerca de los reactantes, establecer el equilibrio entre el agua y los minerales en el sistema y la ausencia de interacción adicional como flujos de agua (gas) hasta el punto de muestreo (Fournier et al., 1974). La mezcla de aguas de yacimientos con diferente temperatura puede también alterar la concentración de los componentes usados para geotermometría y requiere la aplicación de modelos especiales de mezcla (Fournier y Truesdell, 1973; Fournier, 1979).

De los geotermómetros químicos más utilizados, destacan los geotermómetros de sílice (SiO_2) (Fournier y Rowe, 1966), debido a que la solubilidad de varios minerales de sílice (ej. cuarzo y calcedonia) se incrementan con la temperatura. Por lo tanto, la concentración de sílice disuelta define una temperatura de equilibrio única para cada mineral silíceo. Otros geotermómetros utilizados son las relaciones Na-K (White, 1970) y Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973), los cuales tienen la ventaja de que el punto de equilibrio de las reacciones de intercambio catiónico entre varios minerales varía con la temperatura. La proporción de metales alcalinos con metales alcalinotérreos (Mg y Ca en particular) y la concentración de SiO_2 , son dependientes considerablemente de la temperatura del subsuelo, por lo que han sido combinadas dentro de varios geotermómetros químicos (tabla 1.2).

Las relaciones catiónicas que se incrementan con la temperatura del subsuelo son las de Li-Mg, Li-Na y K-Na y Rb-Na. En la aplicación de estos modelos es necesario hacer un número de suposiciones o correcciones, la primera de ellas es que el mineral con el cual reacciona el fluido debe de ser conocido.

Tabla 1.2. Ecuaciones de geotermómetros químicos generales y su aplicación para el uso en aguas de formación de cuencas sedimentarias (Kharaka, et al. 1988).

Geotermómetro	Ecuación	Intervalo aplicable de temperaturas
Cuarzo	$t = \frac{1309}{0.41 - \log(k \cdot pf)} - 273.15$ $k = \frac{a_{H_2SiO_4}}{a_{H_2O}}; pf = (1 - 7.862 \times 10^{-5} e^{(3.61 \times 10^{-3} \cdot t)_p})$	70-250 °C
Calcedonia	$t = \frac{1032}{4.69 - \log SiO_2} - 273.15$	30-70 °C
Mg - Li	$t = \frac{2200}{\log(\sqrt{Mg/Li}) + 5.47} - 273.15$	0-350 °C
Mg Corregido	Misma que Na- K- Ca (arriba) con la corrección de Mg	
Na - K - Ca	$t = t_{Na-K-Ca} - \Delta t_{Mg}$ <p>Para $0.5 < R < 5$</p> $\Delta t_{Mg} = 1.03 + 59.971 \log R + 145.05 (\log R)^2 - 36711 (\log R)^2 / T - 1.67 \times 10^7 \log (RT^2);$ <p>Para $5 < R < 50$</p> $\Delta t_{Mg} = 10.66 - 47415 R + 325.87 (\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 (\log R)^2 / T - 1.968 \times 10^7 (\log R)^2 / T^2 + 1.605 \times 10^7 (\log R)^3 / T^2$ <p>Esta corrección no debe de ser asumida si $R > 50$</p> $R = \frac{Mg}{Mg + 0.61Ca + 0.31K} \times 100$	0-350 °C
Na/Li	$t = \frac{1590}{\log(Na/Li) + 0.779} - 273.15$	0-350 °C

Concentraciones en mg/l; t - temperatura en °C; T temperatura en K; p - presión en bares; a - actividad para las especies definidas.

Las correcciones para las ecuaciones de Na- K-Ca y Mg fueron extraídas de Fournier y Potter (1979). (Para detalles ver Kharaka y Mariner, 1989).

Aplicando la sílice como geotermómetro, se supone un equilibrio con el cuarzo, es decir no se obtendría un resultado correcto si el fluido que está reaccionando con el mineral silíceo también es controlado por alguna reacción con calcedonia. La segunda es sugerir el equilibrio del fluido con estos minerales (Fournier, 1977).

La conexión entre la relación Na-K y la temperatura de un acuífero, fue sugerida inicialmente por White (1965). Subsecuentemente se generaron varias curvas (ecuaciones) con ligeras variaciones entre las relaciones de Na-K como las de Ellis (1970); Truesdell (1976) y Fournier (1979). Sin embargo, el geotermómetro de Na-K es utilizado solo a temperaturas mayores a 150 °C; a menores temperaturas, el calcio tiende a aumentar su fracción en los cationes y se reportan temperaturas altas y anómalas. Este hecho, condujo al desarrollo del geotermómetro basado en la relación Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973), sin embargo en ambientes de baja temperatura las concentraciones de Mg tienden a ser altas, por lo que el geotermómetro estima temperaturas extremadamente altas y por lo tanto erróneas. Una corrección empírica para la concentración de magnesio fue determinada y aplicada por Fournier y Potter (1979) como resultado, ahora es aplicable en aguas de yacimiento con temperaturas de 0 a 350 °C.

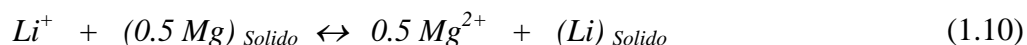
Existen otros geotermómetros químicos e isotópicos sugeridos que no han sido muy utilizados, como el geotermómetro empírico basado en la relación entre Na-Li de Fouillac y Michard (1981), el cual presenta una clara dependencia con el cloro. Los geotermómetros isotópicos pueden dar temperaturas confiables, sin embargo su uso es restringido, debido a que el espectrómetro de masas y la extracción de las líneas de los isótopos requeridas para preparar y determinar composiciones isotópicas no se encuentran disponibles fácilmente.

1.6.2 Geotermómetros basado en la relación Mg-Li

Por lo regular, las concentraciones y proporciones de Mg en el subsuelo son mucho menores que en agua marina y decrecen con el incremento de la temperatura (White, 1965; Fournier y Potter, 1979; Kharaka et al., 1985), por otra parte la concentración y las proporciones de litio aumentan con el incremento de la temperatura (Fouillac y Michard,

1981; Kharaka et al., 1985), este comportamiento sugiere que la relación Mg^{2+} a Li^+ puede ser un indicador sensible de temperatura. Las razones geológicas para este comportamiento no se encuentran completamente descifradas (Ellis y Mahon, 1977), pero se sabe que el Mg^{2+} y el Li^+ se substituyen mutuamente (intercambio catiónico) en anfíboles, piroxenos, micas y minerales arcillosos, debido a que tienen un radio iónico casi idéntico.

La metodología para desarrollar geotermómetros a partir de la composición química de agua está detallada en Fournier y Truesdell (1973). En este trabajo se presenta el desarrollo para relación Mg-Li. La reacción de intercambio es escrita de la siguiente manera:



La constante de equilibrio para esta reacción a una temperatura T (K_T) está dada por:

$$K_T = \frac{(m_{Mg^{2+}})^{0.5}}{m_{Li^+}} \cdot \left[\frac{\gamma_{Mg^{2+}}^{0.5} \cdot a_{(Li)Solido}}{\gamma_{Li^+}^{0.5} \cdot a_{(Mg)Solido}} \right] \quad (1.11)$$

En el caso de los geotermómetros químicos, se supone que el factor que está dentro de los corchetes es igual a 1 por lo que queda:

$$K_T \approx \frac{(m_{Mg^{2+}})^{0.5}}{m_{Li^+}} \quad (1.12)$$

Los geotermómetros químicos se basan en la ecuación de Van't Hoff, que está dada por:

$$\frac{\delta \ln K}{\delta T} = \frac{\Delta H^o_{rxn}}{RT} \quad (1.13)$$

Esta ecuación se integra suponiendo que el ΔH^o_{rxn} es constante, simplificándose a:

$$\log K_T = \log K_{298} - \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{4.576} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \quad (1.14)$$

Donde T es la temperatura en kelvin y ΔH^0_{rxn} es la entalpía estándar de reacción en cal/mol. Haciendo algunos arreglos a la ecuación queda:

$$\log K_T = \log K_{298} + \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{1.364} - \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{4.576} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.15)$$

Substituyendo por los valores del $\log K_T$ de la ecuación 1.12 se obtiene:

$$\log \left(\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}} \right) = \log K_{298} + \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{1.364} - \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{4.576} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.16)$$

La ecuación 1.16 se simplifica a una ecuación lineal suponiendo que ΔH^0_{rxn} es constante y utilizando las constantes A y B para un mejor manejo:

$$A = \log K_{298} + \frac{\Delta H^0_{Rxn}}{1.364} \quad B = -\frac{\Delta H^0_{Rxn}}{4.576}$$

$$\log \left(\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}} \right) = A + B \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.17)$$

El geotermómetro basado en la relación Mg-Li se traza en un diagrama con la siguiente ecuación:

$$\log \left(\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}} \right) \text{ vs. } \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1.18)$$

Esto genera una línea con pendiente igual a B y ordenada al origen igual a A. Haciendo un reacomodo a la ecuación 1.17 se obtiene:

$$t_{Mg/Li} = \frac{B}{\log\left(\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}}\right) - A} - 273.15 \quad (1.19)$$

Donde t es la temperatura en °C.

La base de datos para el desarrollo de geotermómetros basados en la relación Mg-Li pueden ser consultados en Kharaka y Mariner (1989), donde obtuvieron valores de la pendiente (2.2) y la ordenada al origen (5.47). La base de datos incluye datos de pozos geotérmicos y pozos petroleros. Considerando todos los datos se obtiene la siguiente ecuación:

$$t_{Mg/Li} = \frac{2200}{\log\left(\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}}\right) + 5.47} - 273.15 \quad (1.20)$$

Considerando solo los datos de pozos petroleros se obtiene la siguiente ecuación:

$$t_{Mg/Li} = \frac{1910}{\log\frac{(m_{Mg})^{0.5}}{m_{Li}} + 4.63} - 273.15 \quad (1.21)$$

En general, las aguas de los campos petroleros difieren de las aguas geotérmicas manera significativa, que afecta la aplicabilidad de los geotermómetros discutidos previamente. En campos petroleros la presión es por lo regular más alta, la temperatura más baja y las aguas más salinas. La aplicación de geotermómetros químicos a pozos de gas natural puede ser complicada debido a que los datos obtenidos de las aguas de de pozo podrían no representar la verdadera composición química del agua de la zona de producción.

Esta complicación se incrementa por la dilución generada por la adición de vapor de agua condensada, la cual se une al gas natural, sucediendo lo mismo en sistemas geotérmicos geopresurizados. El uso de geotermómetros basados en el equilibrio agua-mineral se limita a temperaturas de producción características del hidrocarburo en cuencas sedimentarias. Fases detríticas metaestables tales como feldespatos alcalinos y plagioclasas persisten a

temperaturas características de pozos muestreados a mayor profundidad (200 °C aproximadamente) y el equilibrio incluye fases estables tales como albita, illita y cuarzo las cuales no llegan al equilibrio comúnmente.

Los geotermómetros de cuarzo son usados solamente bajo condiciones de sobresaturación, lo cual es común en el subsuelo especialmente a bajas temperaturas. Para obtener determinaciones confiables, es indispensable contar con la información cinética de disolución y precipitación de cuarzo en condiciones naturales.

Los geotermómetros basados en feldespatos son de uso limitado en cuencas sedimentarias, debido a que las especies detríticas son complejas y sus velocidades de reacción tienden a ser variables y de difícil determinación, ya que son obtenidas a partir de datos de su disolución y de la precipitación de fases estables como albita, illita, clorita y cuarzo, en presencia de soluciones con composiciones no alteradas (Land y McPerson, 1992). Es por esto que las relaciones catiónicas como Mg-Li son más precisas en la predicción de temperaturas que las relaciones en equilibrio donde se involucra cuarzo, carbonatos o feldespatos.

Algunos estudios sugieren que en sistemas geotérmicos el equilibrio es alcanzado especialmente en aguas antiguas a temperaturas elevadas, lo cual puede ser no válido en el caso de cuencas sedimentarias jóvenes, como la Cuenca del Golfo de México, donde el geotermómetro más utilizado se describe con la relación Mg-Li (y en algunas excepciones Na-Li) (Land y Macpherson, 1992).

La composición en el equilibrio también puede ser afectada por la alteración del fluido por procesos como separación de una fase gas, precipitación de minerales o mezcla con otro fluido. De esta manera las correcciones son necesarias para cuantificar la influencia de componentes disueltos incluyendo al CO₂ y Mg que afectan de la composición en el equilibrio (Fournier y Potter, 1979; Giggenbach, 1988).

1.6.3 Cálculo de temperaturas por medio de modelado hidrogeoquímico

Todos los geotermómetros basados en relaciones catiónicas son empíricos, es decir que están basados en la dependencia de la variación de la temperatura de las relaciones de un gran número de muestras con temperatura conocida. Usando modelado geoquímico es posible aplicar la geotermometría de una manera más generalizada. Habiéndose construido el modelo teórico de un fluido en cuestión, se puede calcular el estado de saturación de cada mineral, notando que la temperatura a la cual cada componente se encuentra en equilibrio con el fluido es la misma. Es por esto la necesidad de no hacer suposiciones *a priori* acerca del control de minerales con la composición del fluido en el subsuelo.

Una serie de cinco programas conocida como The Geochemist's Workbench™ o GWB™ ha sido desarrollada por Bethke (1994), para determinar especiación química, transferencia de masa, cálculos isotópicos, dependencia de temperatura (0 a 300°C), independencia de reacciones de óxido-reducción y efectos de adsorción. Varias bases de datos electrolíticos se encuentran disponibles en este programa, incluyendo la asociación de iones con los coeficientes de actividad de Debye-Hückel, las formulaciones de Pitzer, Harvie-Møller-Weare y PHRQPITZ.

Este programa permite acoplar el transporte bidimensional con reacciones geoquímicas, calcular un intervalo de la temperatura de yacimiento, basado en los índices de saturación de las especies presentes en el sistema calculados. Los datos de temperatura obtenidos con GWB™ se compararán con los datos de geotermómetros químicos, para establecer una metodología en el cálculo de temperaturas de yacimientos.

Para demostrar los principios de la termometría por medio de GWB™, se alimentan los datos de un agua hipotética (con características de agua de un pozo geotérmico) a una temperatura de 250 °C en un sistema cerrado, considerando que esta agua se encuentra inicialmente en equilibrio con albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), muscovita [$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], cuarzo (SiO_2), feldespato potásico (KAlSi_3O_8) y calcita (CaCO_3) (Bethke, 1992).

Se simulan las condiciones de enfriamiento, para lograr esto primero se identifican los minerales presentes en el sistema inicial antes de la reacción, de esta manera se simula la separación del fluido de los minerales del yacimiento cuando fluye dentro del pozo. Se solicita al programa que tales minerales no precipiten después del enfriamiento, lo cual ocurre en la realidad al preparar las muestras antes del análisis químico. Se incluye un intervalo de temperatura pero no se especifica ningún tipo de reactantes, el programa trazará una ruta politermal para un sistema cerrado.

El pH del fluido cambia con la temperatura debido totalmente a la variación en la estabilidad de las especies acuosas en solución. La fugacidad del CO₂ decrece durante el enfriamiento como resultado de la variación en la constante de equilibrio de la reacción, ya que la solubilidad de los gases se incrementa cuando la temperatura disminuye. Definida la composición de la solución y el enfriamiento de la muestra, se procede a determinar la temperatura del fluido original (que puede encontrarse alrededor 250 °C por ser sistemas de baja temperatura).

Como el fluido fue enfriado, se solicita al programa que lo vuelva a calentar hasta 300 °C (temperatura máxima de los yacimientos en la cuenca) e inicie la simulación. Debido a que el sistema es cerrado a la transferencia de masa, su estado de equilibrio depende solamente de la temperatura.

La figura 1.9 muestra los índices de saturación calculados para varios minerales. Hay dos puntos sobresalientes a considerar en este diagrama, el primero donde cada uno de los minerales (albita, muscovita, cuarzo, feldespato potásico y calcita) presentes en la formación geológica, están en equilibrio ($\log Q/K = 0$), aproximadamente a 250 °C; el segundo punto se presenta cuando los minerales que no estuvieron presentes durante el muestreo aparecen como no saturados a la temperatura de equilibrio. Estos dos criterios permiten identificar únicamente la temperatura del fluido original y por lo tanto, formar la base del geotermómetro químico (Bethke, 1992).

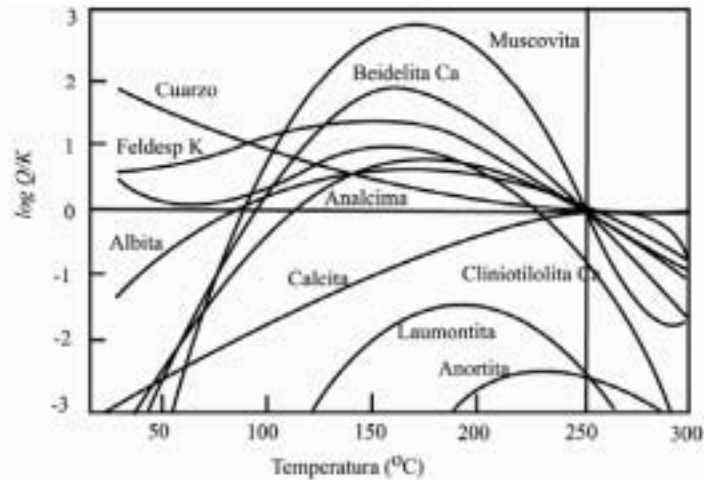


Figura 1.9. Índices de saturación de los minerales en la etapa de recalentamiento del fluido en un agua hipotética proveniente de un pozo geotérmico. Las líneas más oscuras indican los minerales que se ha supuesto estaban presentes en la formación del fluido; las líneas delgadas muestran los índices de saturación para otros minerales (Bethke, 1992).

1.7 Hidrodinámica de aguas de formación

El origen, migración y entrapamiento de los hidrocarburos, esta íntimamente ligado al movimiento de las aguas de formación, el cual genera efectos térmicos que influyen en la temperatura de la ventana del petróleo, lo que favorece la maduración inicial de materia orgánica. Las fuerzas hidrodinámicas influyen los patrones de migración secundaria a través de las rocas más permeables hasta acumularlos en trampas.

El efecto del flujo de aguas de formación sobre la estructura térmica de una cuenca depende de la permeabilidad de los sedimentos y la geometría del sistema de flujo, incluyendo el aspecto de la relación vertical/horizontal (Ingebritsen, et al., 2006). Existen varias razones para justificar la baja salinidad en algunas aguas de formación, una de ellas es relativa a los cambios estructurales en la cuenca, seguido por el levantamiento por donde el agua meteórica podría infiltrarse.

El flujo de fluidos a través de las rocas, es comúnmente referido como “pervasivo” o “canalizado”, el fluido alrededor de granos minerales a través de una porosidad interconectada es conocido como flujo “pervasivo”. El flujo “canalizado” o “enfocado”

implica un movimiento preferencial del fluido en uno o más conductos altamente permeables, en este tipo de flujo se involucran capas altamente permeables, contactos litológicos, sistemas de fracturas o fracturas individuales (figura 1.10).

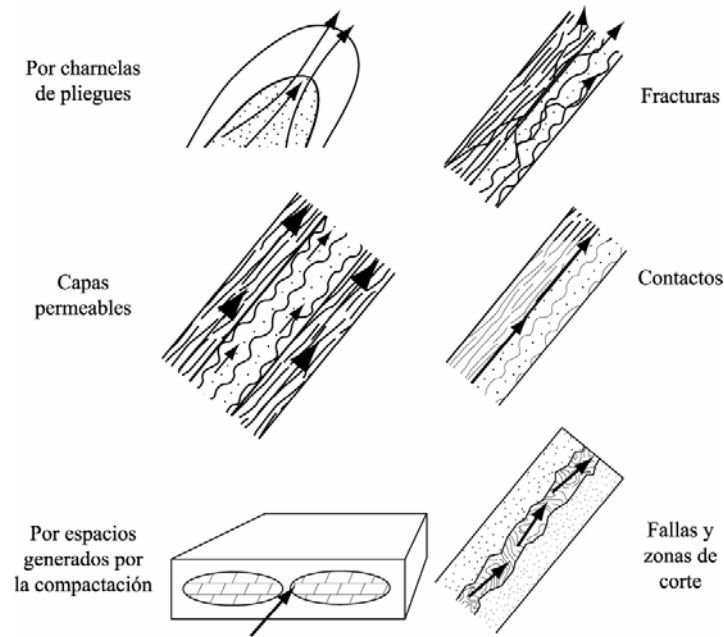


Figura 1.10. Ejemplos de flujo canalizado (modificada de Ague, 2004).

El flujo en una capa permeable puede ser “penetrante” a la escala de los granos dentro de la capa, mientras que el flujo en fracturas se ubica más en los espacios abiertos entre las paredes de las grietas. El flujo pervasivo a través de los poros en un medio permeable está descrito por la Ley de Darcy y es válida solo cuando el flujo es laminar, no turbulento:

$$\vec{q}_D = -\frac{k}{\mu} \cdot (\nabla P + \rho_f g \nabla Z) \quad (1.22)$$

Donde \vec{q}_D es el vector del flujo del fluido (flujo de Darcy), k es la permeabilidad intrínseca, μ , P y ρ_f son la viscosidad dinámica, presión y densidad del fluido respectivamente, g es la constante de aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2) y Z es distancia que recorre el flujo

verticalmente. El flujo se incrementa con el aumento de permeabilidad, incremento de los gradientes de presión del fluido y/o decremento de la viscosidad (figura 1.11).

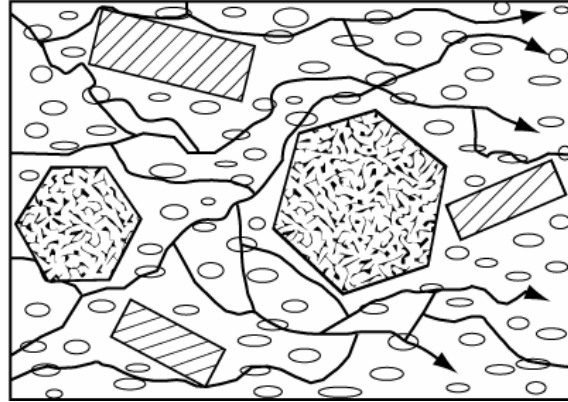


Figura 1.11. Flujo pervasivo (modificada de Ague, 2004).

El movimiento de los fluidos ocurre en dirección hacia donde decrece la presión, por lo que está ligado íntimamente a los gradientes descritos por $(\bar{v}P + \rho_f g \bar{V}Z)$, término en la ley de Darcy. La presión se incrementa con el aumento de la profundidad de la columna de agua, de acuerdo al gradiente hidrostático $(-\rho_f g)$ aunque no exista flujo, para que fluya hacia arriba, el gradiente de presión total debe exceder el gradiente hidrostático.

La migración de aguas está controlada por los gradientes de presión y las denominadas presiones anómalas, generadas por problemas de flujo de fluidos transitorios a presiones hidrostáticas ~ 100 bar/km de prof. o a presiones litostáticas ~ 250 bar/km de prof. y por la depositación de sedimentos, aunque algunas cuencas sedimentarias se caracterizan por presentar elevadas presiones de fluido a profundidades someras (varios km).

El transporte de los solutos se lleva a cabo por tres tipos de procesos: difusión, advección y dispersión mecánica de especies químicas en fluidos. El transporte difusivo (transporte de masa por gradiente de concentración) causa redistribución de solutos cuando se presenten grandes gradientes de concentración y puedan ser mantenidos en el tiempo geológico. El movimiento producido en la difusión es debido sólo a la existencia de un gradiente de

concentración no hidráulico, no por el movimiento del agua, su efecto es la tendencia a la igualación de concentración en cualquier parte del sistema, por lo que este proceso puede ser más efectivo en zonas donde la hipersalinidad sea la base de del agua salobre (Domenico y Schwartz, 1998). El transporte advectivo se refiere al movimiento pasivo de solutos disueltos en el agua y la dispersión mecánica que se genera debido a los diferentes tipos, tamaños y orientación de los poros, lo que da lugar a que las velocidades difieran unas de otras, siendo la velocidad más pequeña cerca de la pared del poro (Ague, 2004).

Bickle y McKenzie (1987) identificaron tres regímenes de transporte de masa y calor en la corteza. En el primero, el flujo de los fluidos y el transporte químico por difusión son limitados mientras prevalece el transporte de calor por conducción. En el segundo, el flujo es lo suficientemente grande para que la advección de masas por el flujo de fluidos domine el transporte difusivo, sin embargo debido a que la conducción es relativamente eficiente, la conducción del calor a través de la roca aún domina la advección de calor por el fluido. En el tercero, el flujo es muy grande y domina el transporte químico y de calor (figura 1.12).

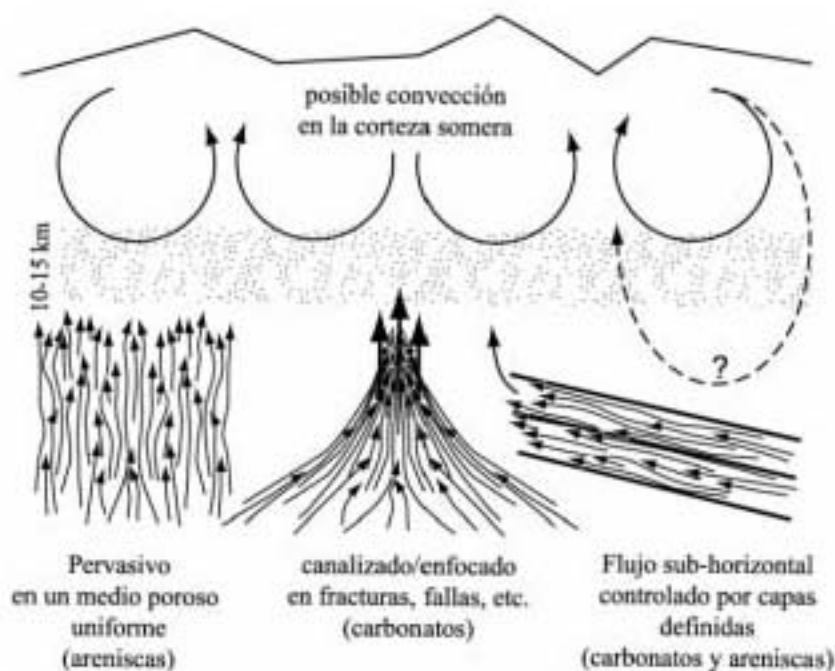


Figura 1.12. Sección transversal esquemática a través de la corteza ilustrando algunas posibles clases de flujo regional de fluidos (modificada de Ague, 2004).

2. METODOLOGÍA

La metodología llevada a cabo en este trabajo consistió de 3 partes fundamentales, la primera etapa es el trabajo de campo, donde se realizó el muestreo de aguas de formación en pozos petroleros con altos o considerables contenidos de agua de emulsionada; la segunda etapa se llevó a cabo en el laboratorio de Geoquímica del Centro de Geociencias-UNAM, donde se separó el agua de formación del aceite, se midieron parámetros químicos y físicos de las aguas y se prepararon las muestras para envío a laboratorios especializados, donde se realizaron los análisis químicos e isotópicos y finalmente, en la tercera etapa es la interpretación de resultados y el modelado hidrogeoquímico.

2.1 Área de estudio

Los activos Bellota-Jujo, Samaria-Luna, Múspac y Reforma, se encuentran localizados en la región Sureste de producción de PEMEX (Región Sur), en los estados de Tabasco y Chiapas al Sureste de México (figura 2.1), comprende a las ciudades de Villahermosa, Cárdenas, Comalcalco, Frontera y Teapa (en Tabasco) y Reforma (en Chiapas). Geológicamente se localiza en el área Chiapas-Tabasco que abarca las áreas de Cuichapa, Chiapas, Tabasco, Simojovel, Subcuenca de Comalcalco y Subcuenca de Macuspana) (figura 2.2).

Tectónicamente el área Chiapas-Tabasco también es conocida como “Alto de Akal-Reforma”, presenta una compleja evolución sedimentológica y tectónica pasando de fases carbonatadas jurásico-cretácicas con horizontes generadores de hidrocarburos, a secuencias siliciclásticas terciarias con abundantes cambios de facies. La deformación a escala cortical que generó la Sierra de Chiapas provocó la deformación de una serie de rampas de despegue a diversos niveles y la inyección diapírica de cuerpos de sal y arcillas, dando lugar a la actual complejidad de las cuencas del Sureste (González, 2003).

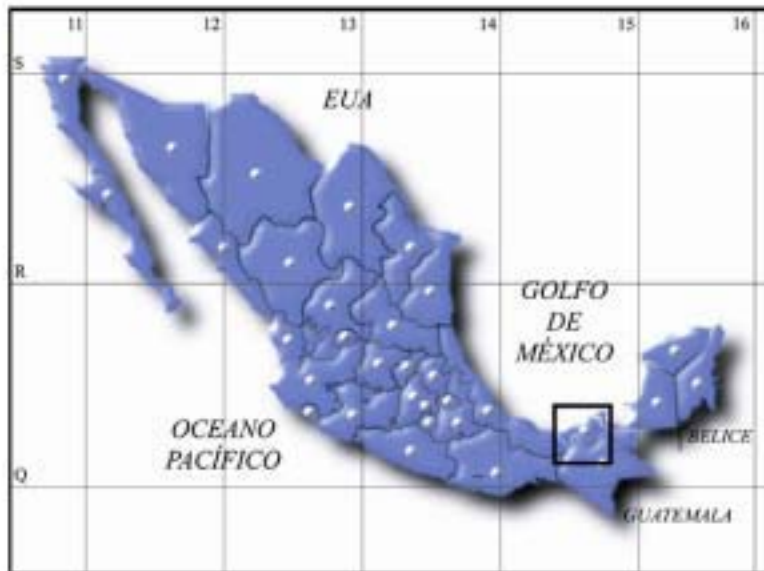


Figura 2.1. Localización del área de estudio en el Sureste Mexicano (mapa en UTM).

2.2 Muestreo de campo

La caracterización de las aguas de formación comienza con la toma de muestras, existen dos situaciones bajo las cuales se puede recuperar agua de formación de un yacimiento petrolero. La primera cuando se realizan pruebas de producción de cierto horizonte en particular y la segunda cuando un pozo petrolero ya está produciendo aceite (o gas o condensado) y al mismo tiempo genera cierta proporción de agua, la cual es la mejor situación en la que se puede obtener una buena muestra de agua (Kharaka y Hanor, 2004). En este trabajo el muestreo se realizó en pozos productores que contenían porcentajes considerables de agua, que se encontraban en servicio activo y cuyo acceso estaba permitido.

Tratando de obtener la mayor cantidad de agua del muestreo, los pozos seleccionados siguieron los siguientes criterios:

- No haber sido afectados por inundación de agua o por tratamientos de inyección, incluyendo acidificación.
- Producir cantidades suficientes de agua en proporción con el aceite para que al momento de la separación se recuperen al menos 500 ml.
- Tener lugares de muestreo antes de la entrada del fluido al separador.

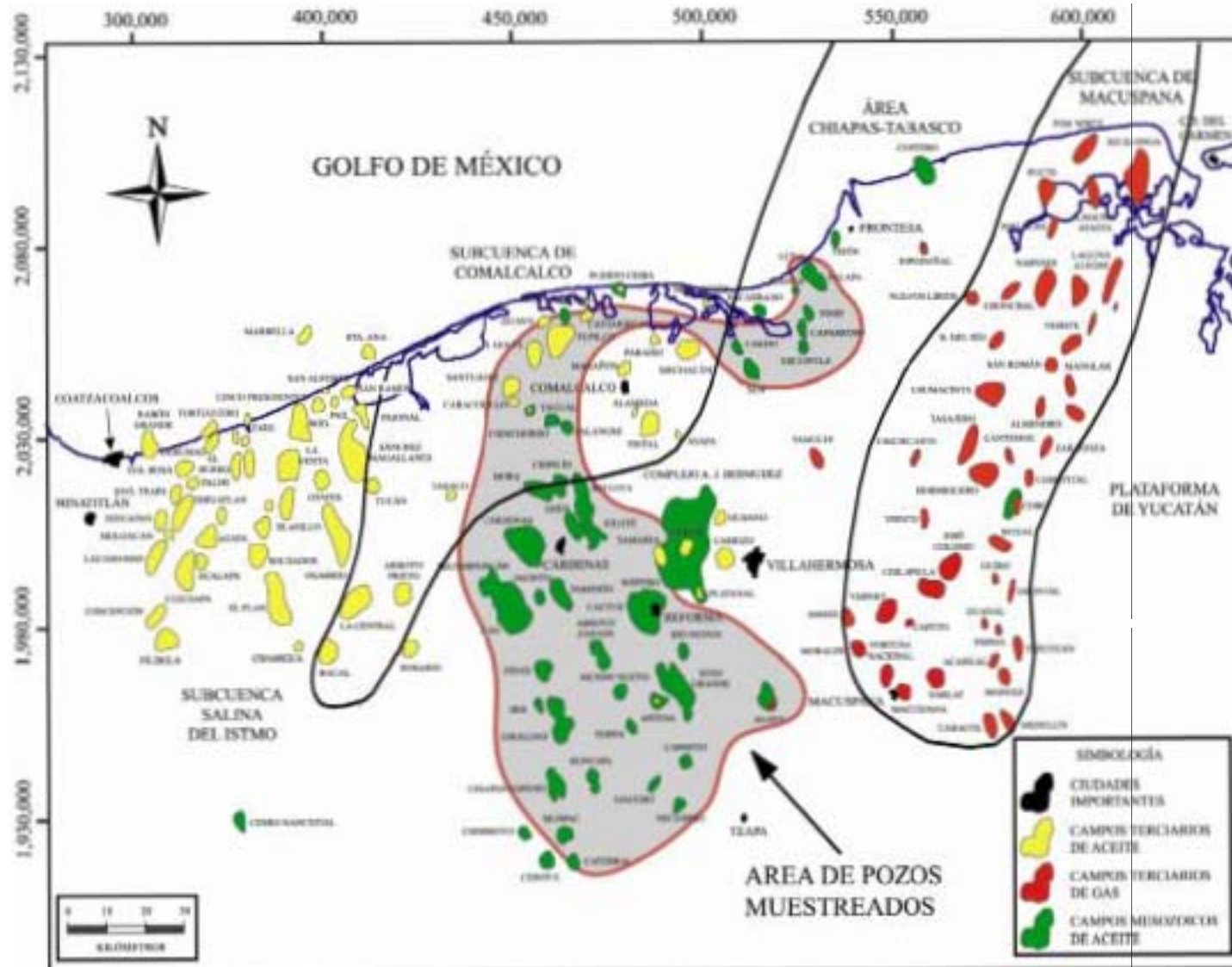


Figura 2.2. Subcuencas de la Cuenca del Sureste. Sombreado en gris el área de campos muestreados (mapa proporcionado por PEMEX).

En la figura 2.3 a) y 2.3 b) se ilustra el muestreo de agua de formación en un pozo petrolero. Tratando de obtener datos detallados y precisos, se llevó a cabo el siguiente protocolo en campo al tomar la muestra:

- Dejar salir los primeros 250 ml de emulsión por posible contaminación de la muestra en el tubo [figura 2.3 c)]. Generalmente el producto que se obtiene consta de una mezcla de agua de formación- hidrocarburo líquido-gas, aunque la mayoría del gas escapa al momento del muestreo y solo se obtiene una emulsión agua-hidrocarburo que será separada posteriormente en laboratorio [figura 2.3 d)].
- Colectar la muestra en envases de 3 l de polietileno de alta densidad (HDPE) y cerrarlos inmediatamente después del muestreo. Se procura llenar los recipientes hasta el tope y colocar un tapón de goma para evitar cualquier tipo de fuga y evitar el contacto de oxígeno con el agua, esto se requiere para prevenir la oxidación de metales y su precipitación como oxihidróxidos. (Kharaka et al., 1987).
- Conservar las muestras en un lugar fresco (12-16 °C) y oscuro hasta ser transportadas, para su separación y preparación para análisis.

Es recomendable medir pH, conductividad y alcalinidad las muestras de agua en campo cuando sea posible, pero en este caso no pudo llevarse a cabo, debido a que la mayoría de las muestras por ser extraídas de pozos productores (algunos con altos porcentajes de aceite) estaban emulsionadas, por lo que era imposible medir propiedades del agua de formación, en caso de haberlo realizado las propiedades obtenidas serían las de la emulsión y no del agua. Es por esto que los datos reportados en este trabajo son medidos en laboratorio después de realizar la separación agua-aceite.

La opción de realizar mediciones en campo también fue descartada debido a que la contaminación por aceite en los aparatos hubiera sido considerable y los resultados obtenidos hubieran sido erróneos. Debido al tratamiento posterior de la muestra (mantenerla cerrada, a temperatura de 12 a 16 °C y la capa de aceite sobre el agua), se considera que la pérdida de CO₂ es mínima, por lo que el cambio en pH, conductividad y alcalinidad por este efecto, se minimiza.

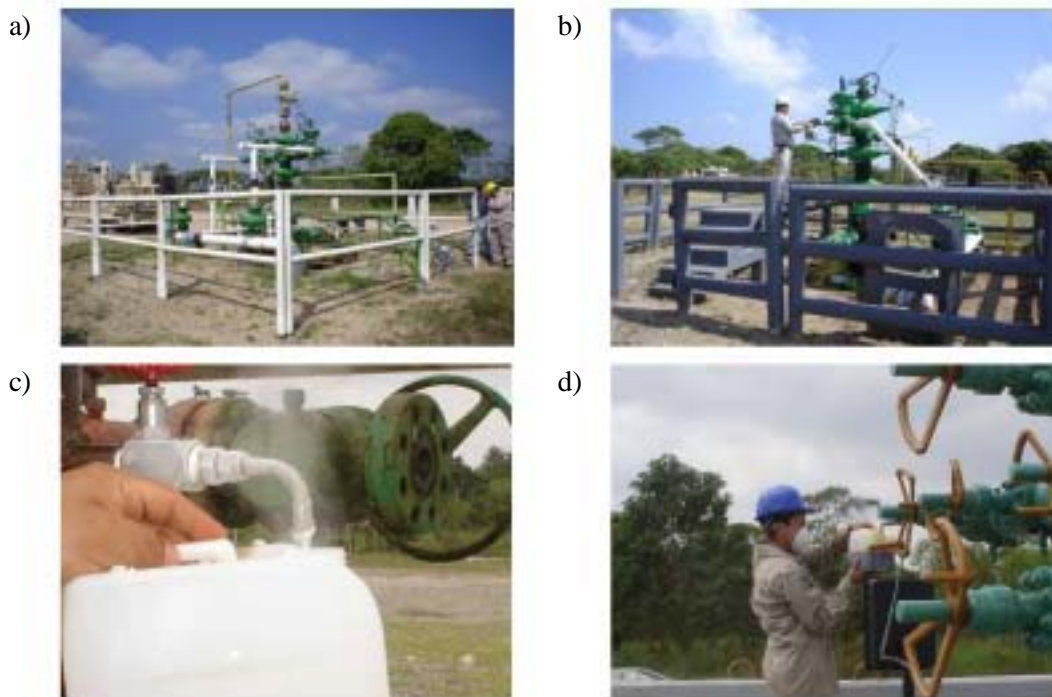


Figura 2.3. Imágenes del muestreo en campo de aguas de formación en pozos petroleros de la Cuenca del Sureste: a) pozo petrolero; b) muestreo de agua de formación; c) desechar los primeros 250 ml de emulsión por posible contaminación en el tubo; d) el producto obtenido consta de una mezcla de agua de formación- hidrocarburo líquido-gas, aunque la mayoría del gas escapa al momento del muestreo y solo se obtiene una emulsión agua-hidrocarburo.

El muestreo se llevó a cabo en 4 etapas, septiembre de 2003, septiembre de 2004, febrero de 2005 y marzo de 2005, obteniéndose un total de 107 muestras de aguas de formación.

2.3 Métodos de laboratorio

Se presentan los procedimientos realizados en el laboratorio: separación de fases, medición de propiedades químicas y físicas a las aguas de formación y preparación de muestra para análisis químicos e isotópicos. Todos estos procedimientos fueron realizados en el laboratorio de Geoquímica de Aguas en el Centro de Geociencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla en Querétaro.

2.3.1 Separación de la muestra

El agua de formación y el aceite requieren de cinco minutos a varias horas para separarse dependiendo de la temperatura, composición del agua, del aceite y la proporción entre ellos. Las muestras reposaron por un día en embudos de separación de 1 l para tener una separación máxima de fases a temperatura ambiente [figura 2.4 a)]. Al ser separadas, se tomaron 50 ml de aceite para mantenerlo como muestra testigo el Centro de Geociencias y el aceite sobrante se almacenó para envío a la oleoteca de PEMEX.

A la muestra de agua obtenida se le midió el pH con un pH/mV/°C meter Cole Palmer modelo # 59003-00. El cual cuenta con un intervalo de lectura de -2.00 a 15.99 unidades de pH, resolución de 0.01 a 0.1 y exactitud de ± 0.01 . La medición de conductividad (Λ) y sólidos disueltos totales (SDT) se realizó con un TDS/Conductivity/Meter Cole Palmer modelo # 19820-10. Para este análisis fue necesario diluir a las aguas de formación (en proporción de volumen de 1:50, 1:100 y 1:200), ya que el límite de detección máximo del aparato es de 0.1999 Siemens (S) y no fue posible hacer lecturas directamente de la salmuera original, que alcanza valores de Λ de hasta 6 S. Todas las diluciones fueron llevadas a cabo con micropipetas Eppendorf y material volumétrico estéril. El intervalo de Λ medido con este equipo es de 0.0 a 0.1999 S, con resolución de 0.01 μS y exactitud de $\pm 1\%$ [figura 2.4 b)].

La alcalinidad se midió con un Digital Titration Cartridge HATCH por el método 8203 con ácido sulfúrico 1.6 M, con intervalo de incertidumbre de ± 0.005 N. Como indicador se utilizó naranja de metilo. La densidad (ρ) se midió por diferencia de masas con picnómetros de vidrio de 50 ml (estériles) y balanza analítica Explorer OHAUS modelo E02140 [figura 2.4 c) y 2.4 d)]. En este método no se cuenta con datos de precisión y exactitud, pero es posible evaluar la incertidumbre asociada a este tipo de medición de acuerdo a la estimación del error final en el experimento, con la teoría de la propagación de errores, la cual estipula que los errores se propagan, transportan o combinan de acuerdo a ciertas reglas o ecuaciones (Verma, 2005).

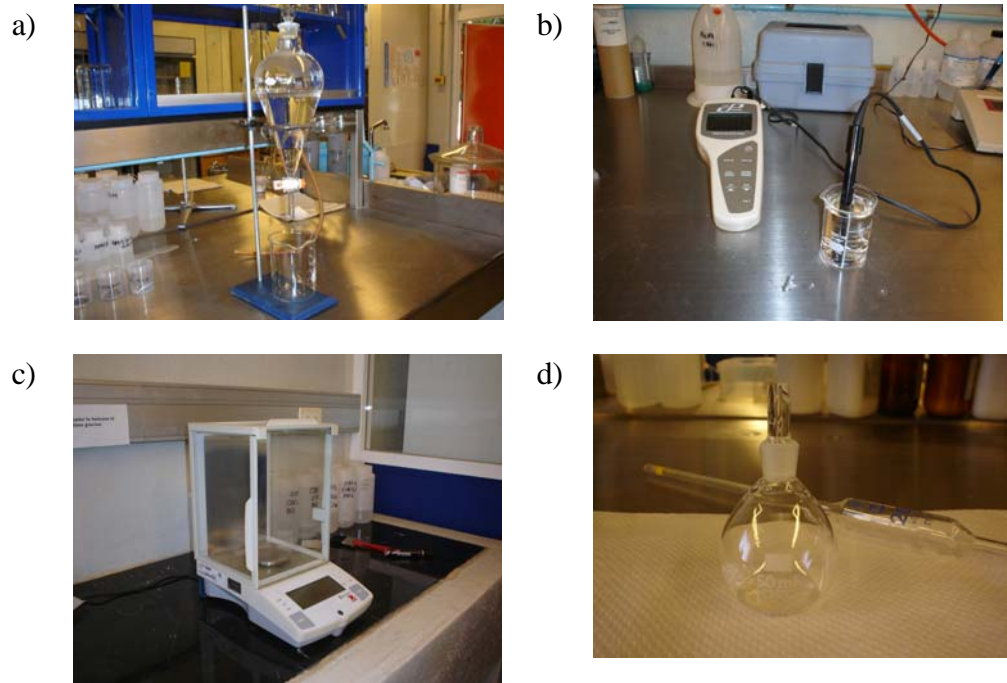


Figura 2.4. Metodología de laboratorio para el tratamiento de muestras: a) Se obtiene la mayor cantidad de agua colocando a la muestra recuperada en un matraz de separación para dividir las fases al máximo; b) SDT-conductivímetro para medir la cantidad de sólidos disueltos totales en la muestra; c) balanza analítica y d) picnómetro para medir la densidad de las salmueras.

Para los errores aleatorios, la teoría de propagación de errores establece fórmulas específicas (Bevington, 1969; Bevington y Robinson, 2003). La ecuación general para estimar la propagación del error de una variable que depende del cociente de otras dos es:

Para:
$$x = \pm \frac{au}{v} \qquad \frac{s_x^2}{x^2} \cong \frac{s_u^2}{u^2} + \frac{s_v^2}{v^2} - 2 \frac{s_{uv}^2}{uv} \qquad (2.1)$$

Donde s es la desviación estándar, s^2 es la varianza, u y v son las variables a evaluar. En el cálculo de ρ a partir de mediciones de peso y volumen, se considera que ρ es una función arbitraria de la variable de masa (m) y volumen (v) por lo que queda:

Para:
$$\rho = \frac{m}{v} : \qquad \frac{s_\rho^2}{\rho^2} \cong \frac{s_m^2}{m^2} + \frac{s_v^2}{v^2} + 2 \frac{s_{mv}^2}{mv} \qquad (2.2)$$

Donde s_m y s_v son los errores asociados a m y v ; a es una constante positiva (>1) y s_{mv} es la covarianza de las variables m y v . Los experimentos de medición de masa (usando una balanza analítica) y de volumen (usando un picnómetro) son independientes, por lo que la covarianza s_{mv} de los respectivos errores se puede tomar teóricamente como cero. De esta manera la ecuación se simplifica a:

Para: $\rho = \frac{m}{v}$: $\frac{s_\rho^2}{\rho^2} \cong \frac{s_m^2}{m^2} + \frac{s_v^2}{v^2}$ $s_\rho \cong \rho^2 \sqrt{\frac{s_m^2}{m^2} + \frac{s_v^2}{v^2}}$ (2.3)

Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo de resultados. Cabe destacar que todas las muestras utilizadas para medida de pH, alcalinidad, etc. fueron desechadas, para cada análisis (químicos e isotópicos) la muestra es totalmente nueva.

Un problema analítico asociado a errores sistemáticos en el análisis de aguas de formación, es la dilución de las muestras, ya que debido al alto contenido de SDT (hasta 300,000 mg/kg) no es posible alimentarlas directamente a ningún equipo. Debido al número de diluciones que requieren las salmueras para poder ser analizadas, es prácticamente imposible realizarlas en función del peso, se requeriría de una balanza analítica con alta sensibilidad y resulta ser complicado por la variación algunas veces imperceptible.

Es por esto que las diluciones se llevaron a cabo en función del volumen, donde se involucran una gran cantidad de errores sistemáticos: al momento de aforar, durante el pipeteo y la expansión volumétrica debido a los cambios de temperatura, por lo que no es posible hacer una evaluación de la propagación del error por dilución, sería inapropiado e inexacto. En la medición del parámetro de pH no se evaluó la propagación del error, ya que en estos casos la incertidumbre depende principalmente de la precisión y exactitud de los aparatos, no de la preparación de la muestra (ninguna).

Las muestras fueron filtradas con papel filtro Whatman No. 5 y posteriormente con Millipore membrana filtros de 0.45 μm de diámetro de poro, el primer filtrado se realizó para que la

saturación de la membrana no fuera tan rápida. A continuación se preparó la muestra para el análisis de iones: en el caso de cationes, se acidificaron 50 ml de muestra con HNO₃ concentrado hasta un pH aproximado de 2 para preservar en solución a los metales, ya que a este pH, no hay especies metálicas que precipiten, por lo que se detecta concentración total de metales (en solución y coloidales). Para el análisis de aniones no se realizó ningún tipo de tratamiento posterior al filtrado y se enviaron 50 ml de muestra para análisis.

Respecto a la preparación de muestras para los datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , se tomaron 100 ml del agua de formación y se le añadió 1 g de carbón activado NORIT® SX2, NORIT® SG EXTRA, se mantuvo en agitación por 10 minutos y se filtró con papel Whatman # 5 y posteriormente con Millipore membrana filtros de 0.45 μm de diámetro de poro. Este procedimiento elimina por adsorción a los hidrocarburos disueltos que pudieran presentar interferencia en los análisis.

Para los análisis de $\delta^{13}\text{C}$ se añadió una base fuerte (NaOH) a la muestra de agua, que convirtió todas las especies con carbono en carbonatos (CO_3^{2-}) para precipitarlos por adición de SrCl₂. El procedimiento fue el siguiente: se tomó una muestra de agua y se le añadió NaOH al 15% hasta elevar el pH de la muestra a más de 9, posteriormente se añadió solución de SrCl₂ al 45% para precipitar los carbonatos, a continuación se filtraron (para evitar la coprecipitación de otros elementos), se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar. Para el análisis de isótopos ^{87}Sr se tomó una alícuota de 50 a 100 ml de agua de formación, se añadieron 2.5 ml de HNO₃ 14M. La alícuota se evapora y al estar completamente seca, se añadió nuevamente HNO₃ (2M) para garantizar el equilibrio. La muestra se evapora nuevamente para poder efectuar la separación de Sr.

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Métodos analíticos químicos

Los análisis de cationes se realizaron Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Inducido (ICP-MS) y los aniones se midieron con cromatografía Iónica (IC) en el laboratorio

de Geoquímica de la Universidad de Wyoming. La cromatografía de líquidos es una de las técnicas más utilizada, el proceso de separación puede definirse como la transferencia de masas entre una fase estacionaria y una móvil. La mezcla que contiene los compuestos a separar, es disuelta e inyectada en una columna rellena de fase estacionaria a través de la cual es forzada a pasar por una fase móvil impulsada por la bomba de alta presión.

Dentro de la columna, la mezcla se separa en sus componentes en función de su interacción entre las dos fases. Esta separación puede ser modificada eligiendo adecuadamente la fase móvil, la fase estacionaria, el flujo de la fase móvil y la temperatura de la separación. De esta forma la técnica adquiere un alto grado de versatilidad difícil de encontrar en otras técnicas siendo capaz de separar los componentes de una gran variedad de mezclas, además de que tiene límites de detección altos para poder medir hasta 0.1 partes por billón ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Barth, 1987; Kharaka y Thordsen, 1992; Ivahnenko et al., 2001).

La Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Inducido (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica con un límite de detección de ppb, lo que la hace ideal para el análisis de elementos traza. En este método la muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar, una vez formados los iones, pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. Para validar los métodos de análisis utilizados se enviaron muestras por duplicado y triplicado además de un estándar de referencia de composición conocida: NIST 1643e obtenido del Institute of Standards and Methods. Los resultados de esta validación se presentan en los resultados de la tesis.

2.4.2 Métodos analíticos isotópicos

El análisis de isótopos de D, ^{18}O y ^{13}C se llevó a cabo en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca, por medio de un Espectrómetro de Masas de fuente gaseosa en flujo continuo. Para la determinación de relaciones de isótopos estables (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) se utilizó el modelo ISOPRIME, fabricado por Micromass (antes VG-Isotech). En el Espectrómetro de Masas de fuente

gaseosa en flujo continuo, las relaciones isotópicas se obtienen al comparar la razón de la intensidad de los haces iónicos del gas de la muestra con un gas de referencia.

La introducción tanto de la muestra como del gas de referencia se hace inmersos en un flujo de He que actúa como gas de arrastre y conlleva un vacío mucho menor en el sistema. La muestra llega en forma de pico gaussiano procedente de un sistema de separación cromatográfica, lo que genera un fraccionamiento inherente al sistema que se minimiza por una integración total del pico a analizar. La mayor ventaja de este tipo de espectrómetro radica en su alta productividad y la posibilidad de poder medir muestras mucho menores, en el rango de picomoles.

El análisis de ^{87}Sr se realizó en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica de la Universidad del País Vasco/EHU por medio de un Espectrómetro de Masas con Fuente de Ionización Térmica (TIMS) Finnigan MAT262. TIMS es ideal para muestras líquidas y sólidas, cuenta con sistema analizador de campo magnético, que asegura una elevada sensibilidad y precisión en las medidas.

Esta instrumentación ha sido empleada para la medida de relaciones isotópicas de N en muestras enriquecidas en ^{15}N , de U y B en materiales nucleares, de Li, B y Rb sobre la base de su uso como trazadores isotópicos, así como en la determinación de edades geológicas mediante el método Rb-Sr y Pb-Pb. Asimismo, se dispone de la metodología analítica para la determinación de cobre, cadmio, níquel, zinc talio, plomo, molibdeno, boro, hierro, rubidio y estroncio mediante la técnica de dilución isotópica.

2.5 Descripción de la interpretación de resultados

Se presenta la descripción de las técnicas de interpretación realizadas a los datos obtenidos de los análisis químicos e isotópicos de las muestras de agua de formación. Estos procedimientos se realizaron para interpretar los procesos ocurridos en la salmuera en el tiempo geológico hasta la fecha actual.

2.5.1 Química general

La composición química de las aguas de formación alcanza el equilibrio químico-físico con los gases y fases sólidas disueltas después de un determinado tiempo, este equilibrio depende de la temperatura y la presión del sistema, por lo que cualquier cambio en las condiciones produce una variación en la composición química, lo que da lugar a una mayor disolución o precipitación de minerales por recombinación iónica. A continuación se describen los factores que modifican el equilibrio químico y sus efectos en la concentración de las aguas de formación.

2.5.1.1 pH

El alto contenido de Cl^- en solución incrementa ligeramente la acidez ($\text{pH} < 7$) de las aguas de formación, que alcanzan concentraciones de Cl^- de hasta 200,000 mg/kg (Hernández et al., 2002). Los valores de pH pueden presentar desviaciones durante la medición en campo o laboratorio por encontrarse fuera del entorno donde se encuentra en equilibrio, es por esto que deben ser corregidos a las condiciones de presión y temperatura (P-T) de yacimiento, ya que normalmente no se considera la pérdida de algunas especies volátiles. El pH de fluidos en cuencas sedimentarias es totalmente desconocido, pero puede calcularse a partir de mediciones de campo corregidas por titulación por la pérdida de CO_2 , (Kharaka et al., 1985) o sobre el fundamento de que los fluidos se encuentran en equilibrio con calcita a las condiciones del subsuelo (Palandri y Reed, 2001).

2.5.1.2 Salinidad

La salinidad es el contenido de SDT y se expresa en mg/kg (ppm) y en algunos casos en unidades de masa por volumen: mg/l, mol/l. En zonas profundas se encuentran gran cantidad de sales y/o aguas de formación derivadas de la evaporación de agua marina y es por esto que las salinidades frecuentemente se incrementan con la profundidad de la cuenca, aunque el grado de incremento es variable (figura 2.5) (Kharaka y Thordsen, 1992). Esta variación puede ser amplia a pesar de que pertenezcan a una misma cuenca e incluso

en áreas similares y es generada por el transporte difusivo y la mezcla dispersiva de: agua saturada en halita, salmueras hipersalinas, aguas meteóricas de formación ambiental y aguas meteóricas de recarga superficial con bajo contenido de STD, incluso hay evidencias de campo de que las salmueras derivadas de la halita pueden ser transportadas a lo largo de grandes distancias en las cuencas sedimentarias (Kharaka y Thordsen, 1992).

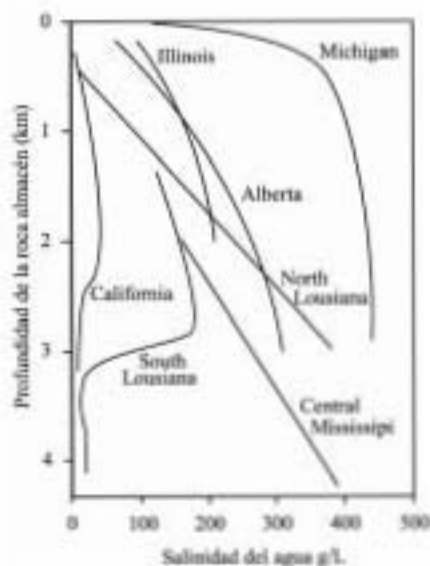


Figura 2.5. Distribución de la salinidad respecto a la profundidad de la roca almacén en algunas cuencas de Norteamérica (modificada de Kharaka y Thordsen, 1992).

La variación de la salinidad permite dilucidar el origen de salmueras así como en la cuantificación de los procesos de difusión, advección y dispersión de las mismas, los cuales son responsables del transporte de solutos en el subsuelo. Estudios de solutos han proporcionando evidencia directa de la disolución de halita como la fuente de la salinidad en estas áreas (Bennett y Hanor, 1987).

2.5.1.3 Iones mayores

Los principales aniones que controlan los procesos químicos en las aguas de formación son HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- . La alcalinidad (HCO_3^-) determina la capacidad de las aguas para neutralizar ácidos. Se produce por iones carbonato y bicarbonato, y en menor proporción por ácidos débiles como el silícico, fosfórico, bórico y algunos orgánicos (Drever, 1997).

El Ca^{2+} es el componente alcalino más abundante en aguas naturales y uno de los principales constituyentes de las aguas de formación junto con el Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- y HCO_3^- , se presenta en altos contenidos y precipita posteriormente como calcita. En rocas sedimentarias aparece fundamentalmente en forma de carbonatos (calcita, aragonita, dolomita, etc.) y/o sulfatos (yeso y anhidrita). Los factores que controlan la solubilidad del calcio en la mayoría de los sistemas naturales son: equilibrio químico en donde se involucran especies carbonatadas, contenido de CO_2 , procesos de disolución-precipitación, pH e intercambio catiónico principalmente (Hem, 1985). Los dos primeros están relacionados entre sí y limitan la concentración de Ca^{2+} a condiciones de equilibrio en función de PCO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Los procesos de disolución generan un aumento en la concentración y los de precipitación un decremento. A valores de pH entre 6 y 9, la presencia de calcita se estabiliza por lo que el Ca^{2+} disminuye en solución. El intercambio iónico entre Ca^{2+} y otros cationes retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua (Na^+ principalmente), se potencia en terrenos arcillosos de baja permeabilidad (Drever, 1997; Langmuir, 1997).

El Mg^{2+} es menos abundante que el Ca^{2+} en aguas de formación y procede en su mayoría del agua marina, de la disolución de rocas carbonatadas (dolomías y calizas magnesianas), de rocas evaporíticas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos. La solubilidad de la magnesita (MgCO_3) es mayor que la de la calcita (CaCO_3), por lo que en condiciones normales no precipita directamente de la disolución, lo que produce cierto grado de sobresaturación respecto a los diferentes carbonatos magnésicos. Los procesos de intercambio iónico también modifican la concentración de Mg^{2+} en aguas (ej. intercambio Mg-Li), es por esto que el Mg^{2+} proporciona información acerca de la interacción agua-roca por involucrar directamente a la disolución de dolomías de la cuenca (Kharaka y Thordsen, 1992, Hannor, 1994).

El Na^+ es liberado por meteorización de silicatos (tipo albita), disolución de rocas sedimentarias de origen marino y disolución de depósitos evaporíticos en los que se presenta fundamentalmente como NaCl. Una fuente importante de Na^+ la constituye el aporte de agua marina en regiones costeras, tanto por intrusión marina, como por

infiltración de agua de lluvia que se incorpora desde el mar. Las sales de sodio son altamente solubles y tienden a permanecer en solución y no precipitan (como las de Ca^{2+}), sin embargo el Na^+ puede ser adsorbido en arcillas de elevada capacidad de intercambio catiónico (especialmente con el Ca^{2+}), lo que provoca una disminución en la dureza de las aguas (Hem, 1985). En las salmueras, el Na^+ se encuentra en alta concentración por la interacción agua- evaporitas, por lo que un incremento su concentración indica interacción directa con domos salinos, que en ambientes petroleros se encuentran en abundancia.

En cuencas sedimentarias el K^+ procede principalmente de la solubilización de depósitos de evaporitas como silvita (KCl) o carnalita (KClMgCl_2) y como producto de la precipitación de sales de aguas marinas. Tiende a ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y procesos de adsorción en la superficie de minerales con capacidad de intercambio iónico. Algunas rocas evaporíticas incluyen sales de potasio por lo que son una fuente importante de K^+ en aguas de formación (Hem, 1985).

El ión SO_4^{2-} proviene principalmente de la lixiviación de terrenos formados en ambiente marino, de la oxidación de sulfuros (distribuidos ampliamente en rocas ígneas y sedimentarias) y de la descomposición de sustancias orgánicas, sin embargo la disolución de sales sulfatadas (yeso y anhidrita fundamentalmente) representa el aporte cuantitativo más importante de a aguas subterráneas. El comportamiento del SO_4^{2-} puede desviarse significativamente del teórico (predicho en base a los principios de su disolución) por su tendencia a incorporarse a procesos biológicos y a formar complejos con Na^+ y Ca^{2+} (Kharaka y Thordsen, 1992). Está sujeto a procesos de reducción especialmente en presencia de bacterias y materia orgánica. En aguas dulces la concentración normal de puede variar de 2 a 150 mg/l, mientras que en aguas salinas puede llegar hasta 5,000 mg/l (asociado a Ca) y 200,000 mg/l (asociado a Mg^{2+} y Na^+) (Hem, 1995).

2.5.2 Química de halógenos

En cuencas sedimentarias las evaporitas y rocas de origen marino aportan una importante cantidad de Cl^- a las aguas de formación y por la elevada solubilidad de sus sales éstos

pasan rápidamente a la fase acuosa alcanzando altas concentraciones. En aguas de formación el Cl^- forma sales de alta solubilidad, no se oxida ni se reduce, no es adsorbido significativamente, ni forma parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal. La halita (NaCl) es el mineral halógeno más común y generalmente precipita de salmueras de agua marina evaporada. Otros minerales evaporíticos que contienen halógenos son la silvita (KCl) y la carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Worden, 1996).

El Br es un halógeno con particular interés en este trabajo por su estado conservativo, ya que no forma parte de ninguno de los minerales incluidos en cuencas sedimentarias. Su comportamiento permite determinar el origen de solutos y procesos ocurridos en aguas marinas como evaporación y dilución. La interacción con rocas sedimentarias no modifican su concentración. Existen diagramas basados en la concentración de Cl, Br, Na y las relaciones existentes entre ellos, que permiten determinar el origen de las aguas y el de los solutos que contienen (Worden, 1996). Durante la evaporación inicial del agua de mar el Br^- y el Cl^- incrementan su concentración en la solución residual hipersalina, pero la relación entre ellos (Br/Cl) no se modifica. Cuando se alcanza la saturación de halita, el Cl^- precipita preferentemente como NaCl mientras que el Br^- se queda en la solución residual. Con esta información es posible determinar procesos como dilución, evaporación, mezcla e interacción agua-roca (con dolomitas o cuerpos salinos) (Hanor, 1987).

2.5.3 Isotopía estable

2.5.3.1 ^2H (D) y ^{18}O

Una gran variedad de procesos geológicos alteran las proporciones relativas de los isótopos de oxígeno e hidrógeno en aguas naturales, la manera de evaluar estas alteraciones consiste en tomar una línea base (LMM) y un estándar (SMOW: Standard Mean Ocean Water) y medir la diferencia en la relación isotópica en la muestra de interés y el SMOW. En la siguiente secuela de fórmulas se presenta el desarrollo analítico para δD . A la diferencia entre las relaciones isotópicas se le llama Q y a la relación entre el isótopo pesado y el ligero R (Faure, 1986).

$$R = \left(\frac{D}{H} \right) \quad R_{muestra} = \left(\frac{D}{H} \right)_{muestra} \quad R_{SMOW} = \left(\frac{D}{H} \right)_{SMOW} \quad (2.4)$$

$$Q = \frac{\left(\frac{D}{H} \right)_{muestra}}{\left(\frac{D}{H} \right)_{SMOW}} = \frac{R_{muestra}}{R_{SMOW}} \quad (2.5)$$

$$Q - 1 = \frac{R_{muestra}}{R_{SMOW}} - 1 = \frac{R_{muestra} - R_{SMOW}}{R_{SMOW}} \quad (2.6)$$

Debido a que la diferencia entre las relaciones isotópicas es muy pequeña se reporta como porcentaje (%) o pormil (‰).

$$\delta D(\text{‰}) = (Q - 1) \times 1000 = \frac{R_{muestra} - R_{SMOW}}{R_{SMOW}} \times 1000 \quad (2.7)$$

Si la muestra se encuentra enriquecida en el isótopo pesado con respecto al SMOW (evaporación), entonces la δD será positiva, en caso contrario la δD será negativa. El SMOW es un estándar práctico como primera aproximación, ya que los océanos son isotópicamente homogéneos con respecto a oxígeno e hidrógeno. Durante la evaporación del agua de mar las moléculas más ligeras de H_2O ($^1H^{16}O^{16}O$) son expelidas preferentemente a la atmósfera.

Por fraccionamiento preferencial se entiende que la R en la solución removida es menor que la R en la solución residual. Es por este motivo el vapor de agua en las masas de aire oceánicas, contiene concentraciones menores en isótopos pesados de O e H, comparado con el agua marina que tienen valores positivos de δD y $\delta^{18}O$. Aunque las moléculas pesadas de H_2O se encuentren enriquecidas en los océanos, existe una continua recirculación de moléculas ligeras a través de los procesos de evaporación, precipitación y circulación, lo que mantiene la composición isotópica constante (Hanor, 1987).

En sistemas cerrados como las cuencas sedimentarias, la situación es totalmente diferente, ya que la remoción de agua ligera por resultado de evaporación genera un enriquecimiento

de los isótopos pesados y un incremento en el δD y el $\delta^{18}O$ en el fluido hipersalino residual, como la evaporación continúa y las aguas se hacen más salinas, la composición isotópica se hace más positiva. A altos grados de evaporación (al precipitar fases hidratadas como la carnalita: $KMgC_{13}.6H_2O$) capta al agua más “pesada”, lo que se favorece un incremento en isótopos ligeros en la solución residual (Hanor, 1987).

La mayoría de los minerales contienen O, OH y/o H_2O en sitios estructurales al igual que la materia orgánica, por lo que el intercambio de O e H entre estos materiales durante la interacción con agua, puede influenciar la composición isotópica. Durante la interacción agua-carbonatos ocurre un intercambio de O, por lo que el carbonato tiende a captar las moléculas más pesadas (^{18}O) mientras que el agua conserva a las más ligeras (^{16}O), dependiendo de la temperatura y de la composición del agua y la roca. (Hanor, 1987).

2.5.3.2 ^{13}C

El ^{13}C permite identificar el origen del C en las aguas de formación y estudiar las posibles reacciones que involucran al carbono inorgánico disuelto (CID). La adquisición de CID responde a la cadena de equilibrios que rige la distribución de diferentes especies carbonatadas cuya suma constituye el CIDT (carbono inorgánico disuelto total):

$$CIDT = m H_2CO_3 + m HCO_3 + m CO_3 \quad (2.8)$$

El CIDT proviene de la disolución del CO_2 gaseoso y se rige por la presión parcial del CO_2 y de la disolución del carbonato sólido de una fase mineral carbonatada. La distribución de especies carbonatadas depende del sistema geoquímico y del yacimiento de CO_2 existente, en un sistema abierto, el CO_2 es infinito y el CIDT está en equilibrio a una determinada PCO_2 y por lo tanto la actividad del H_2CO_3 es constante. En un sistema cerrado (como en las cuencas sedimentarias) la acción del CO_2 está limitada en dos situaciones: cuando la PCO_2 es pequeña o cuando la percolación rápida del agua no permite un equilibrio. La abundancia de ^{13}C en agua subterránea se expresa en ‰ y el valor de $\delta^{13}C$ dependerá del equilibrio carbónico determinado por la composición isotópica del CO_2 .

2.5.4 Isotopía inestable

2.5.4.1 ^{87}Sr

A diferencia de los isótopos estables, los isótopos inestables no fraccionan en la naturaleza, en lugar de eso, la proporción de ellos varía por el decaimiento a algún otro isótopo, en el caso del ^{87}Sr decae a ^{87}Rb . El Sr permite a inferir procesos ocurridos en las aguas y junto con técnicas geoquímicas permite identificar fuentes de solutos, sin embargo el ^{87}Sr es una herramienta directa para identificar la fuente de las salinidades en los acuíferos. El Sr^{2+} modifica su concentración en áreas de recarga durante la infiltración, percolación y migración a través de las rutas de flujo, ya sea por disolución de minerales o por el intercambio iónico con minerales como arcillas o zeolitas (Naftz et al., 1997). El estroncio es no conservativo, pero proporciona información a partir de la interacción agua-roca.

Los valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ de aguas de formación se comparan con los valores del agua de mar (estándar de referencia de aproximadamente 1.269 ‰) y entre ellas mismas para evaluar las diferencias de salinidad. También se comparan con los valores de Sr^{2+} para determinar posibles convergencias entre ellos, lo que permitirá determinar el origen de la salinidad en las aguas. Se construyen modelos de mezcla a partir de los valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ y Sr^{2+} , para determinar si las aguas presentan consistencia geoquímica con la salinidad.

2.6 Modelado hidrogeoquímico

En ambientes de baja temperatura y cercanos a la presión atmosférica (1 atm = 1.01325 bar = 101325 Pa) las reacciones hidrobiogeoquímicas participan en una serie de procesos complejos (sistemas multicomponente y reacciones químicas multifase) que para ser entendidos requieren normalmente de herramientas sofisticadas que permitan identificar las condiciones que los generaron, el modelado geoquímico es una de esas herramientas.

Los procesos que pueden ser modelados para un mejor entendimiento son: disolución y precipitación de minerales, especiación y complejación de soluciones acuosas inorgánicas,

adsorción y desorción de solutos, intercambio iónico, oxidación-reducción (redox), evaporación, mezcla de aguas, reacciones durante el flujo del fluido, etc. Estos procesos ocurren en la mayoría de los fenómenos naturales como lluvia, nieve, niebla, atmósfera seca, sólidos, erosión, corrientes, ríos, lagos, aguas subterráneas, estuarios, salmueras y ambientes diagenéticos y para poder descifrarlos se lleva a cabo dos clases de modelado:

- Modelado directo: Un agua inicial (de composición conocida) y una roca (con datos de mineralogía y composición también conocida) se hacen reaccionar en un modelo fisicoquímico bajo ciertas condiciones definidas por el usuario (temperatura, presión y composición química constantes o variables), para producir agua y roca con composiciones totalmente diferentes, para este modelado es indispensable conocer los datos termodinámicos y cinéticos. Este tipo de modelación se realizará en este trabajo, para predecir el comportamiento de las aguas con futuras interacciones y determinar el estado de algunas fases minerales.
- Modelado inverso: Dada una serie de dos o más aguas de composición conocida, que han reaccionado con algún tipo de roca de mineralogía conocida, es posible determinar las reacciones ocurridas en el sistema. Estas reacciones son simuladas a partir de las condiciones iniciales (composición química del agua y la mineralogía) y asumiendo una reactividad química. El modelado inverso está basado en un balance de masa y no son necesarios los datos termodinámicos o cinéticos.

Estas aproximaciones reflejan las reacciones responsables que se pueden obtener a partir de la mínima información, donde al menos se debe de contar con la mineralogía detallada (obtenida del análisis de núcleos), análisis de agua a diferentes profundidades y una distribución espacial lo suficientemente amplia para poder llevar a cabo las reacciones geoquímicas y la mezcla de aguas a través de rutas de flujo. El balance de masa es un concepto clave para determinar la interacción agua-roca.

La formalización del balance de masa para solutos durante el flujo del fluido es simple mientras estos sean conservativos, pero es confuso si se llevan a cabo reacciones químicas. Después de que ha sido calculada la especiación y las actividades iónicas para los iones presentes en el sistema, es posible determinar los índices de saturación (IS) definido como

el logaritmo de la relación del producto de la actividad iónica (PAI) y la constante del producto de la solubilidad (K_{PS}):

$$IS = \log \left[\frac{PAI}{K_{SP}} \right] \quad (2.9)$$

Si la solución se encuentra en equilibrio el $PAI = K_{SP}$ y el $IS = 0$, bajo esta condición se considera que la velocidad de disolución de un compuesto es la misma que la velocidad de precipitación. Si el $IS > 0$ entonces la solución se encuentra supersaturada respecto a un mineral y tiende a precipitar; si el $IS < 0$ la solución se encuentra no saturada y el mineral tiende a disolver. La cinética de precipitación y disolución pueden ser aplicadas para obtener una interpretación más real de la interacción agua-roca.

La información a obtener a partir de modelado con GWB^{TM} en este trabajo será:

- Determinación de las fases precipitadas y disueltas en las aguas actuales de formación que se muestrearon en la Cuenca del Sureste.
- Predicción de fases presentes en las aguas debido a la continua interacción agua-dolomita del sistema petrolero a futuro.
- Cálculo de la temperatura actual de los yacimientos a través del geotermómetro basado en el análisis de elementos mayores.

2.7 Geotermómetros

Con el análisis de las aguas de formación, se aplicarán los geotermómetros catiónicos basados en las relaciones Na-Li y Mg-Li (utilizando la concentración de Na^+ , Li^+ y Mg^{2+}) y el geotermómetro modelado a partir de GWB^{TM} (con datos del análisis de elementos mayores) para determinar la temperatura actual a la que se encuentra el yacimiento, de esta manera se identificará al geotermómetro adecuado para el cálculo de temperaturas actuales de yacimientos petroleros de la Cuenca del Sureste, a través de la comparación estadística de los resultados obtenidos y los datos de temperatura reportados por PEMEX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se interpretan los datos obtenidos de los análisis químicos e isotópicos realizados a las muestras de agua de formación. Se caracterizan a las aguas en el sistema petrolero desde el punto de vista químico a través de diferentes clases de diagramas. Se presentan las temperaturas obtenidas a partir de los diferentes geotermómetros, para identificar cual se adapta mejor a los datos de las aguas de formación de la Cuenca del Sureste. Se presenta el modelado hidrogeoquímico que permite inferir los procesos de interacción agua-roca que modifican la concentración de las aguas.

3.1 Muestreo de campo

Para caracterizar a las aguas de formación de la parte Central de la Cuenca del Sureste, se realizó un amplio muestreo en pozos petroleros, para tener un área de trabajo lo más extensa posible. Debido a las condiciones de trabajo de la compañía y al acceso a algunos pozos (restringidos o taponados) fue imposible acceder a todos los pozos un mismo campo, de esta manera el número de campos muestreados fue de 37 obteniéndose un total de 107 muestras de agua de formación de diferentes pozos petroleros (tabla 3.1).

En la figura 3.1 se presenta el mapa de la Cuenca del Sureste donde se ubican los 107 pozos muestreados en este trabajo. Cabe destacar que se muestrearon 260 pozos, obteniéndose 260 muestras, las cuales no todas fueron de utilidad por el bajo contenido de agua en la emulsión por lo que no son reportadas en este trabajo.

En la tabla 3.2 se presenta la lista de aguas de formación analizadas en este trabajo de tesis. Se presenta el campo, nombre del pozo, ubicación en coordenadas UTM, horizonte de producción, presión y temperatura del yacimiento. Los datos de presión y temperatura fueron obtenidos de reportes PVT (Presión-Volumen-Temperatura) a los cuales se accedió en la base de datos de PEMEX en el Activo El Carrizal en las instalaciones de PEMEX-Exploración.

Tabla 3.1. Lista de campos y número de pozos muestreados en Tabasco y en Chiapas.

Campo	Número de pozos	Campo	Número de pozos	Campo	Número de pozos
Agave	11	Cunduacán	1	Níspero	4
Arroyo Zanapa	1	Edén	1	Paredón	3
Artesa	1	El Golpe	2	Pijje	2
Bellota	2	Escuintle	2	Río Nuevo	3
Cactus	10	Fénix	1	Samaria	1
Caparroso	1	Giraldas	3	Santuario	1
Cárdenas	4	Jacinto	3	Saramako	2
Carmito	2	Jolote	4	Sen	3
Castarrical	1	Jujo	2	Sitio Grande	6
Catedral	6	Juspí	1	Sunuapa	1
Chipilín	1	Luna	7	Tecominoacán	3
Comoapa	2	Mundo Nuevo	2		
Copanó	1	Múspac	6		

3.2 Validación de datos de química general y de halógenos

Se realizó el análisis de iones mayores (Br^- , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ y SO_4^{2-}), los cuales definen los principales procesos en las aguas y el análisis de algunos elementos traza (Cu^{2+} , F^- , Fe^{3+} , I^- , Li^+ , y Sr^{2+}). En el Anexo 1 se presentan los análisis químicos obtenidos de las muestras en mg/kg (ppm). Para validar los datos obtenidos de los análisis químicos, inicialmente se realizó un balance de cargas entre las concentraciones de los iones positivos y negativos en mili-equivalentes/litro (meq/l).

Para realizar esto, se hace una conversión de unidades de los datos obtenidos en laboratorio de mg/kg (ppm) a meq/l (considerando la ρ de las salmueras) y se obtiene el cociente de la diferencia de iones (Σ meq positivos - Σ meq negativos) entre la sumatoria total de los datos (Σ meq positivos + Σ meq negativos), este cociente se multiplica por 100 para obtener el porcentaje de error (%E) (Drever, 1997; Langmuir, 1997; Stumm y Morgan, 1996):

$$\% E = \frac{\sum \text{iones}_{\text{positivos}} - \sum \text{iones}_{\text{negativos}}}{\sum \text{iones}_{\text{positivos}} + \sum \text{iones}_{\text{negativos}}} \times 100$$

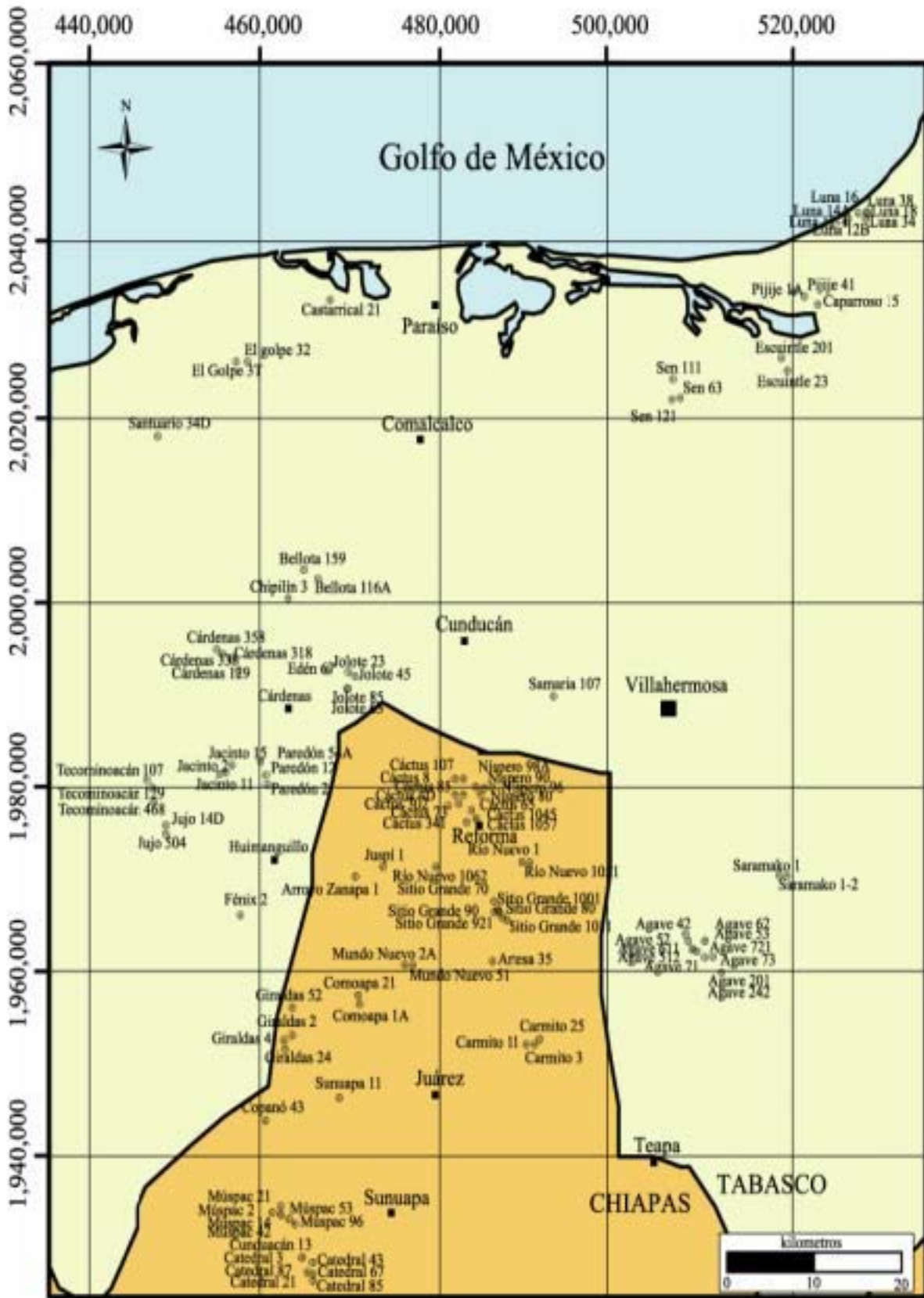


Figura 3.1. Pozos muestreados en Tabasco y Chiapas.

Tabla 3.2. Lista de los pozos muestreados en Tabasco y en Chiapas.

Campo	Pozo	Coordenadas		Profundidad Total	Intervalo productor				
		UTM X	UTM Y		Cima m	Base m	Edad	Presión kg/cm ²	Temperatura °C
Agave	Agave 42	509,178	1,963,459	4,200	4,065	4,075	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 52	509,481	1,962,698	5,192	3,843	4,261	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 53	511,486	1,962,699	4,750	3,878	3,893	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 62	509,986	1,961,829	4,045	3,785	3,795	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 71	511,456	1,960,921	4,126	3,795	3,853	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 73	512,481	1,960,963	4,227	4,110	4,150	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 201	513,482	1,959,233	4,098	3,645	3,955	Cretácico Superior	506.8	124.0
Agave	Agave 242	513,482	1,959,234	4,084	3,625	3,850	Terciario	516.4	132.0
Agave	Agave 512	509,983	1,961,790	3,911	3,851	3,880	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 611	511,490	1,962,709	4,035	3,948	3,958	Cretácico Superior	516.4	132.0
Agave	Agave 721	510,498	1,961,552	3,852	3,800	3,825	Cretácico Superior	516.4	132.0
Arroyo Zanapa	Arroyo Zanapa 1	469,179	1,969,781	4,831	4,512	4,521	Cretácico Inferior	475.0	138.0
Artesa	Artesa 35	485,723	1,960,468	4,100	3,854	4,100	Cretácico Medio	378.4	101.6
Bellota	Bellota 116-A	464,707	2,002,435	6,200	5,965	6,000	Jurásico Superior	609.4	140.0
Bellota	Bellota 159	463,045	2,003,447	5,800	5,697	5,800	Jurásico Superior	609.4	140.0
Cactus	Cactus 4D	481,189	1,978,747	4,300	3,972	3,987	Cretácico Medio	478.0	125.0
Cactus	Cactus 8	481,198	1,980,486	4,282	4,100	4,120	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Cactus	Cactus 65	483,195	1,977,022	4,160	4,120	4,149	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Cactus	Cactus 73	481,633	1,977,772	4,230	4,095	4,121	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Cactus	Cactus 85	482,198	1,978,754	4,250	3,968	3,997	Cretácico Medio	478.0	125.0
Cactus	Cactus 107	482,197	1,980,486	4,800	4,175	4,215	Cretácico Medio	478.0	125.0
Cactus	Cactus 302	480,360	1,977,534	4,300	4,045	4,067	Cretácico Inferior	478.0	125.0

Tabla 3.2. (Continuación).

Campo	Pozo	Coordenadas		Profundidad Total	Intervalo productor				
		UTM X	UTM Y		Cima m	Base m	Edad	Presión kg/cm ²	Temperatura °C
Cactus	Cactus 341	482,604	1,975,712	4,026	3,955	3,977	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Cactus	Cactus 1045	483,224	1,975,864	4,367	4,192	4,251	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Cactus	Cactus 1057	483,781	1,976,083	4,301	4,069	4,251	Cretácico Inferior	478.0	125.0
Caparroso	Caparroso 15	519,725	2,030,299	4,836	4,435	4,466	Cretácico Medio	833.9	173.0
Cárdenas	Cárdenas 129	455,074	1,992,310	5,709	5,515	5,560	Cretácico Inferior	649.0	159.0
Cárdenas	Cárdenas 318	454,199	1,993,713	5,709	5,577	5,630	Cretácico Inferior	649.0	159.0
Cárdenas	Cárdenas 338	453,238	1,994,217	5,750	5,648	5,657	Cretácico Inferior	649.0	159.0
Cárdenas	Cárdenas 358	452,472	1,994,717	5,864	5,726	5,864	Cretácico Inferior	649.0	159.0
Carmito	Carmito 11	489,927	1,951,347	3,297	2,910	2,930	Cretácico Medio	318.0	96.0
Carmito	Carmito 25	491,520	1,951,940	3,241	2,940	2,970	Cretácico Medio	349.0	104.0
Castarrical	Castarrical 21	466,226	2,033,070	3,627	3,223	3,239	Terciario	--	--
Catedral	Catedral 3	462,670	1,928,018	3,052	2,735	2,768	Cretácico Medio	354.0	96.7
Catedral	Catedral 21	462,665	1,928,010	3,021	2,905	2,922	Cretácico Medio	354.0	101.0
Catedral	Catedral 43	463,934	1,927,459	3,104	2,980	3,040	Cretácico Medio	354.0	101.0
Catedral	Catedral 67	463,978	1,926,176	3,142	3,090	3,100	Cretácico Medio	354.0	101.0
Catedral	Catedral 85	463,945	1,925,441	2,958	2,547	2,573	Cretácico Medio	354.0	94.0
Catedral	Catedral 87	463,301	1,926,370	3,087	2,820	2,898	Cretácico Medio	354.0	101.0
Chipilín	Chipilín 3	461,127	2,000,339	6,515	5,980	6,000	Jurásico Superior	647.0	159.0
Comoapa	Comoapa 1-A	469,500	1,956,800	4,805	4,390	4,410	Cretácico Superior	490.0	130.0
Comoapa	Comoapa 21	469,650	1,955,801	4,600	4,475	4,480	Cretácico Superior	490.0	130.0
Copanó	Copanó 43	458,297	1,943,060	--	3,689	3,722	Cretácico Inferior	--	--
Cunduacán	Cunduacán 13	491,615	1,995,586	4,265	4,245	4,265	Cretácico Medio	485.0	136.0

Tabla 3.2. (Continuación).

Campo	Pozo	Coordenadas		Profundidad Total	Intervalo productor				
		UTM X	UTM Y		Cima m	Base m	Edad	Presión kg/cm ²	Temperatura °C
Edén	Edén 67	465,828	1,992,408	5,904	5,565	5,580	Jurásico Superior	480.0	153.0
El Golpe	El Golpe 3T	454,904	2,026,280	2,400	2,342	2,350	Terciario	--	--
El Golpe	El Golpe 32	456,292	2,026,281	3,278	2,880	2,886	Terciario	--	--
Escuintle	Escuintle 23	521,367	2,025,256	5,210	4,947	4,950	Cretácico Medio	767.0	162.0
Escuintle	Escuintle 201	520,637	2,026,635	5,601	4,945	4,967	Cretácico Superior	767.0	162.0
Fénix	Fénix 2	455,290	1,965,596	5,453	5,384	5,410	Cretácico Medio	612.0	156.0
Giraldas	Giraldas 4	460,550	1,951,863	4,910	4,728	4,775	Cretácico Medio	556.0	134.0
Giraldas	Giraldas 24	460,653	1,950,866	4,950	4,768	4,792	Cretácico Medio	556.0	134.0
Giraldas	Giraldas 52	461,527	1,955,412	4,750	4,640	4,675	Cretácico Medio	556.0	134.0
Jacinto	Jacinto 2	452,825	1,981,088	6,385	6,250	6,311	Jurásico Superior	631.0	160.0
Jacinto	Jacinto 11	453,559	1,981,208	6,200	6,025	6,065	Jurásico Superior	632.0	161.0
Jacinto	Jacinto 15	454,335	1,981,065	6,050	5,815	5,850	Cretácico Inferior	633.0	162.0
Jolote	Jolote 23	468,339	1,992,259	5,790	5,060	5,092	Cretácico Medio	387.1	147.0
Jolote	Jolote 45	469,168	1,991,783	5,250	5,155	5,185	Cretácico Medio	387.1	147.0
Jolote	Jolote 63	468,212	1,990,390	5,404	5,252	5,283	Cretácico Medio	387.1	147.0
Jolote	Jolote 85	468,276	1,990,394	5,400	5,325	5,353	Cretácico Medio	387.1	147.0
Jujo	Jujo 14-D	446,331	1,975,478	6,075	5,670	5,783	Jurásico Superior	698.0	154.0
Jujo	Jujo 504	446,310	1,974,472	5,920	5,814	5,920	Jurásico Superior	698.0	154.0
Juspí	Juspí 1	472,525	1,970,858	5,650	5,130	5,200	Cretácico Medio	555.0	157.0
Luna	Luna 12-1	522,095	2,041,559	5,480	5,350	5,480	Jurásico Superior	849.0	177.0
Luna	Luna 12-B	522,127	2,041,577	5,288	4,825	4,850	Cretácico Medio	849.0	177.0
Luna	Luna 14-A	521,257	2,041,918	5,174	5,147	5,174	Jurásico Superior	849.0	177.0

Tabla 3.2. (Continuación).

Campo	Pozo	Coordenadas		Profundidad Total	Intervalo productor				
		UTM X	UTM Y		Cima m	Base m	Edad	Presión kg/cm ²	Temperatura °C
Luna	Luna 16	520,391	2,042,541	5,490	4,945	4,965	Cretácico Medio	849.0	177.0
Luna	Luna 18	520,376	2,042,541	5,170	5,120	5,170	Jurásico Superior	849.0	177.0
Luna	Luna 34	521,264	2,041,930	6,022	5,252	5,335	Jurásico Superior	849.0	177.0
Luna	Luna 38	520,366	2,042,648	5,280	5,200	5,280	Jurásico Superior	849.0	177.0
Mundo Nuevo	Mundo Nuevo 2A	475,094	1,960,101	4,320	3,485	3,510	Cretácico Medio	372.8	113.0
Mundo Nuevo	Mundo Nuevo 51	476,097	1,960,067	3,600	3,272	3,298	Cretácico Medio	425.0	109.0
Múspac	Múspac 2	460,069	1,932,717	3,277	2,750	2,775	Cretácico Superior	350.0	109.0
Múspac	Múspac 14	459,072	1,932,959	3,420	2,907	2,920	Cretácico Superior	350.0	104.4
Múspac	Múspac 21	460,080	1,933,661	2,900	2,840	2,900	Cretácico Superior	350.0	109.0
Múspac	Múspac 42	460,086	1,932,707	2,587	2,530	2,587	Cretácico Superior	350.0	85.0
Múspac	Múspac 53	461,112	1,932,226	2,686	2,597	2,686	Cretácico Superior	350.0	109.0
Múspac	Múspac 96	461,802	1,931,706	3,005	2,827	2,854	Cretácico Superior	350.0	109.0
Níspero	Níspero 80	484,269	1,978,780	4,740	4,035	4,075	Cretácico Medio	487.0	141.0
Níspero	Níspero 90	483,698	1,979,617	4,600	3,830	3,880	Cretácico Inferior	487.0	141.0
Níspero	Níspero 96	485,695	1,979,536	4,475	3,778	3,786	Cretácico Superior	487.0	141.0
Níspero	Níspero 98-A	484,696	1,979,493	4,103	4,029	4,060	Cretácico Inferior	487.0	141.0
Paredón	Paredón 2	458,536	1,979,881	5,500	5,445	5,468	Jurásico Superior	408.6	150.0
Paredón	Paredón 12	458,433	1,980,913	5,500	4,968	5,500	Jurásico Superior	655.0	137.0
Paredón	Paredón 54A	457,769	1,982,447	5,110	4,982	5,110	Jurásico Superior	655.0	137.0
Pijije	Pijije 1-A	518,992	2,032,834	6,020	5,449	5,465	Cretácico Medio	520.0	--
Pijije	Pijije 41	520,224	2,031,192	6,334	5,365	5,390	Cretácico Superior	525.0	--
Río Nuevo	Río Nuevo 1	489,425	1,971,340	5,175	4,463	4,575	Cretácico Inferior	486.0	135.0

Tabla 3.2. (Continuación).

Campo	Pozo	Coordenadas		Profundidad Total	Intervalo productor				
		UTM X	UTM Y		Cima m	Base m	Edad	Presión kg/cm ²	Temperatura °C
Río Nuevo	Río Nuevo 1051	490,342	1,971,311	4,525	4,300	4,325	Cretácico Inferior	486.0	135.0
Río Nuevo	Río Nuevo 1062	490,325	1,971,338	4,815	4,560	4,660	Cretácico Inferior	486.0	135.0
Samaria	Samaria 107	493,232	1,989,551	4,819	4,615	4,656	Cretácico Inferior	533.0	139.0
Santuario	Santuario 34-D	445,448	2,018,169	3,590	2,772	2,782	Terciario	--	--
Saramako	Saramako 1	520,437	1,969,896	4,637	3,466	3,475	Cretácico Superior	--	--
Saramako	Saramako 1-2	521,392	1,969,827	3,363	3,575	3,583	Terciario	--	--
Sen	Sen 63	508,498	2,022,269	5,650	5,287	5,310	Cretácico Medio	804.0	144.0
Sen	Sen 111	507,622	2,024,308	4,800	4,686	4,705	Cretácico Medio	804.0	144.0
Sen	Sen 121	507,494	2,022,067	5,616	5,376	5,390	Cretácico Medio	565.0	144.0
Sitio Grande	Sitio Grande 70	485,880	1,967,071	3,950	3,868	3,875	Cretácico Medio	453.0	126.0
Sitio Grande	Sitio Grande 80	486,380	1,966,205	3,997	3,778	3,897	Cretácico Medio	304.5	123.0
Sitio Grande	Sitio Grande 90	486,885	1,965,334	3,932	3,831	3,866	Cretácico Medio	453.0	126.0
Sitio Grande	Sitio Grande 921	485,927	1,965,881	--	3,778	3,785	Cretácico Inferior	453.0	126.0
Sitio Grande	Sitio Grande 1001	486,157	1,965,524	--	3,838	3,855	Cretácico Inferior	453.0	126.0
Sitio Grande	Sitio Grande 1011	486,322	1,965,418	--	4,089	4,105	Cretácico Inferior	453.0	126.0
Sunuapa	Sunuapa 11	467,179	1,945,511	4,200	4,037	4,064	Cretácico Inferior	434.7	128.0
Tecominoacán	Tecominoacán 107	444,039	1,980,452	5,707	5,578	5,625	Jurásico Superior	601.0	144.3
Tecominoacán	Tecominoacán 129	444,695	1,979,593	5,532	5,369	5,405	Jurásico Superior	601.0	144.3
Tecominoacán	Tecominoacán 468	444,849	1,977,963	5,910	5,565	5,580	Jurásico Superior	601.0	144.3

-- Dato no proporcionado;

Nota: Los datos de presión y temperatura (obtenidos de los reportes PVT) son iguales en algunos pozos, debido a que este estudio solo se realiza al pozo exploratorio y no se encontró información adicional de las temperaturas y presiones. Normalmente los sensores de temperatura en los pozos petroleros es de de 1 a 2% (Verma, et al., 2006a y 2006b).

Para que los análisis sean aceptables el porcentaje máximo de error permitido debe de ser de 10% (Drever, 1997), teóricamente esta relación debe ser cero para que sea un análisis preciso. En la tabla 3.3 se presenta el error obtenido para los análisis de las muestras de agua. El error más alto fue el de la muestra del pozo Saramako 1-2 (9.3%) y el menor el de la muestra del pozo Agave 611 (0.1%). Ninguno de los valores de %E reportados superó el 10%, por lo que todos los datos son aceptados, siendo el promedio de 2.9%.

La mayoría de los valores obtenidos del %E presentaron desviaciones positivas, lo que señala la mayor influencia de cationes, esto puede ser debido a que de los 7 iones que controlan el balance de masa, 4 son positivos, por lo que los elementos traza deben ser en su mayoría aniones, que por encontrarse en menor concentración, presentan desviaciones menos significativas. El motivo de la diferencia entre los %E no puede ser descrito, pero se sugieren errores analíticos al momento de la preparación de la muestra previa al análisis. En la figura 3.2 se muestra el diagrama de barras de los %E obtenidos para las muestras, se observa que ninguno de los errores (en valor absoluto) superó al 10%, lo que representa que los análisis son confiables y por lo tanto ninguno se rechaza.

La segunda parte de la validación de los análisis químicos, consistió en evaluar la precisión y exactitud de los datos. Para determinar la precisión, se envió por triplicado una muestra (Arroyo Zanapa 1) y una muestra por duplicado (Cactus 65), mientras que para determinar exactitud, se envió una muestra del estándar de referencia NIST 1643e (National Institute of Standards and Methods). La muestra triplicada (Arroyo Zanapa 1), se envió en 2 diferentes sesiones de análisis. La tabla 3.4 presenta los datos del análisis, la media (\bar{x}) y desviación estándar (s) para cada elemento. La s del análisis de Cl^- alcanzó un valor de 2,826 mg/kg respecto a la \bar{x} (101,208 mg/kg), lo que representa el 2.8%, por lo que los datos pueden considerarse confiables. Esta variación puede deberse a errores “ilegítimos” que ocurren debido a equivocaciones al registrar un dato, operaciones aritméticas incorrectas o al manejo de unidades de medición, errores “aleatorios” debidos a la precisión limitada de mediciones y errores “sistemáticos” debidos a la calibración sesgada equivocada de los equipos, o sesgo por parte del observador (más información en Verma, 2005) .

Tabla 3.3. Porcentaje de error en los balances de carga de los análisis químicos.

Pozo	%E	Pozo	%E	Pozo	%E
Agave 42	6.3	Catedral 67	3.7	Múspac 2	3.4
Agave 52	9.2	Catedral 85	3.8	Múspac 14	2.3
Agave 53	7.1	Catedral 87	4.7	Múspac 21	-0.6
Agave 62	8.5	Chipilín 3	3.3	Múspac 42	0.9
Agave 71	8.1	Comoapa 1-A	0.7	Múspac 53	-1.5
Agave 73	1.0	Comoapa 21	2.1	Múspac 96	1.3
Agave 201	1.6	Copanó 43	2.0	Níspero 80	-1.7
Agave 242	0.7	Cunduacán 13	2.6	Níspero 90	3.5
Agave 512	0.5	Edén 67	1.9	Níspero 96	-0.2
Agave 611	0.1	Escuintle 23	4.8	Níspero 98	3.8
Agave 721	1.0	Escuintle 201	2.5	Paredón 2	-2.3
Arroyo Zanapa 1	1.2	Fénix 2	1.2	Paredón 12	-4.7
Artesa 35	2.9	Giraldas 4	4.2	Paredón 54	-4.6
Bellota 116	4.5	Giraldas 24	0.7	Pijije 1-A	1.4
Bellota 159	0.8	Giraldas 52	2.3	Pijije 41	2.5
Cactus 4-D	3.5	Golpe 3T	3.3	Río Nuevo 1	0.7
Cactus 8	6.3	Golpe 32	3.4	Río Nuevo 1051	-3.0
Cactus 65	1.7	Jacinto 2-A	1.9	Río Nuevo 1062	1.8
Cactus 73	2.5	Jacinto 11	1.6	Samaria 107	0.5
Cactus 85	0.3	Jacinto 15	4.2	Santuario 34-D	0.5
Cactus 107	0.2	Jolote 23	5.4	Saramako 1-2	9.3
Cactus 302	1.5	Jolote 45	1.4	Saramako 1	0.9
Cactus 341	2.8	Jolote 63	2.9	Sen 63	4.0
Cactus 1045	1.9	Jolote 85	4.2	Sen 111	2.3
Cactus 1057	0.4	Jujo 14-D	2.2	Sen 121	3.0
Caparroso 15	0.9	Jujo 504	3.8	Sitio Grande 70	1.2
Cárdenas 129	0.2	Juspí 1-A	4.4	Sitio Grande 80	3.6
Cárdenas 318	2.8	Luna 12-1	3.7	Sitio Grande 90	2.7
Cárdenas 338	2.7	Luna 12-B	6.7	Sitio Grande 921	0.1
Cárdenas 358	1.3	Luna 14-A	2.8	Sitio Grande 1001	5.4
Carmito 11	1.8	Luna 16	6.8	Sitio Grande 1011	0.6
Carmito 25	1.6	Luna 18	1.5	Sunuapa 11	0.7
Castarrical 21	2.9	Luna 34	4.3	Tecominoacán 107	5.6
Catedral 3	2.9	Luna 38	0.7	Tecominoacán 129	0.1
Catedral 21	2.7	Mundo Nuevo 2-A	1.4	Tecominoacán 468	6.6
Catedral 43	2.5	Mundo Nuevo 51	0.9		

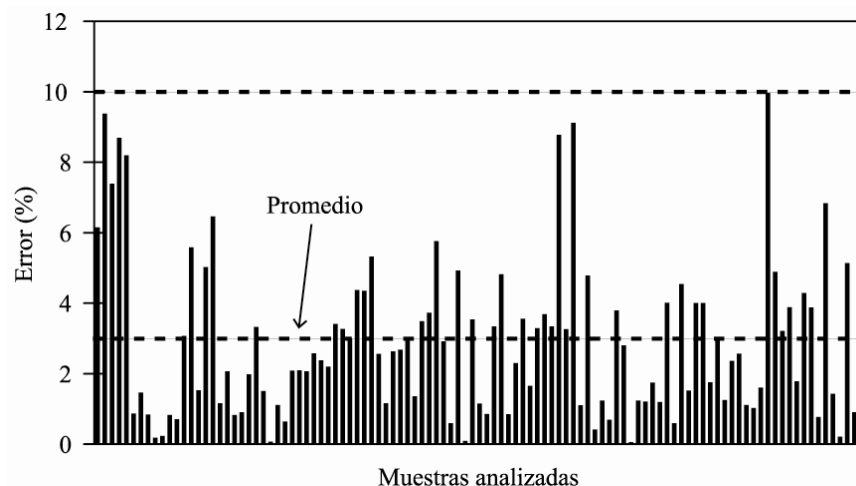


Figura 3.2. Diagrama del porcentaje de error (valor absoluto) del balance de carga (en meq/l). Se observa que ninguna de las muestras supera al 10% recomendado para validar los análisis, por lo que los datos se consideran confiables y no se desecha ninguno.

Tabla 3.4. Análisis estadístico de la muestra Arroyo Zanapa 1, la cual fue analizada por triplicado.

Análisis (mg/kg)	1	2	3	Media (\bar{x})	Desviación estándar (s)
Cl ⁻	103,889	98,257	101,479	101,208	2826
Br ⁻	919.8	849.6	826.4	865,3	48,6
I ⁻	19.6	21.1	20.9	20,6	0,8
SO ₄ ²⁻	276.7	241.5	251.5	256,5	18,2
Na ⁺	39,293	41,617	41,783	40,898	1392
K ⁺	3,678	3,566	3,442	3,562	118
Mg ²⁺	1,465	1,340	1,241	1,348	112
Ca ²⁺	19,163	20,187	19,902	19,750	528
Li ⁺	71.4	70.9	59.4	67,3	6,8
Sr ²⁺	934.8	888.2	881.8	901,6	28,9
Fe ³⁺	79.8	66.0	78.7	74,8	7,7

Los datos que presentaron la mayor s con respecto a la \bar{x} en la muestra de agua Arroyo Zanapa 1, son los análisis de Fe³⁺ ($\bar{x} = 74.8$, $s = 7.7$) con 10.2% de variación y Li⁺ ($\bar{x} = 67.3$, $s = 6.8$) con 10.1%, esto puede ser debido a que por ser elementos traza, su baja concentración es más susceptible a los errores reportados por Verma (2005). Los datos obtenidos de esta validación sugieren su confiabilidad para este estudio (Tabla 3.4).

La tabla 3.5 presenta los parámetros estadísticos obtenidos del análisis (por duplicado) de la muestra de agua del pozo Cactus 65. La variación observada de s respecto a \bar{x} es menor de 10% en todos los análisis excepto para el Li^+ (11.47%). Los análisis que sobresalieron por presentar la mayor variación de s respecto a \bar{x} fueron los de Br^- ($\bar{x} = 1,022.9$, $s = 97.3$) con 9.5% y Li^+ ($\bar{x} = 46.2$, $s = 5.3$) con 11.4%, debido posiblemente esto a que son elementos traza. Los análisis más precisos fueron los de K^+ ($\bar{x} = 4,209$, $s = 52$) y Fe^{3+} ($\bar{x} = 83.2$, $s = 0.3$) con la menor variación de la s respecto a \bar{x} de 1.2 y 0.4 % respectivamente.

Tabla 3.5. Análisis estadístico de la muestra Cactus 65, la cual fue analizada por duplicado.

Análisis (mg/kg)	1	2	Media (\bar{x})	Desviación estándar (s)
Cl^-	116,602	106,195	111,398	7,358
Br^-	1,091.7	954.1	1,022.9	97.3
I^-	40.7	42.0	41.4	1.0
SO_4^{2-}	276.9	252.1	264.5	17.6
Na^+	43,741	47,513	45,627	2666
K^+	4,246	4,173	4,209	52
Mg^{2+}	1,752	1,594	1,673	111,8
Ca^{2+}	21,201	22,505	21,853	921
Li^+	50.0	42.4	46.2	5.3
Sr^{2+}	1,346.7	1,295.8	1,321.3	36.0
Fe^{3+}	83.0	83.4	83.2	0.3

En la tabla 3.6 se presentan los datos obtenidos del análisis del estándar NIST 1643e y el porcentaje de error obtenido respecto a los valores certificados del NIST. Todos los redondeos se hicieron en base al criterio utilizado por Bevington y Robinson (2003).

Se observa que la diferencia entre los datos obtenidos y los certificados no superan el 1.49%, por lo que el error respecto a la exactitud en los análisis realizados en el laboratorio de Geoquímica de la Universidad de Wyoming se consideran confiables a pesar de los altos contenidos de SDT y el difícil manejo de la muestra por las diluciones llevadas a cabo para su análisis.

Tabla 3.6. Datos estadísticos para determinar exactitud del estándar certificado NIST 1643e.

NIST 1643e			
Análisis (mg/kg)	Certificado	Analizado	% Error
Na ⁺	20.230	19.636	1.490
K ⁺	1.984	1.946	0.957
Mg ²⁺	7.841	7.650	1.233
Ca ²⁺	31.5	30.6	1.4
Li ⁺	0.017	0.017	0.000
Sr ²⁺	0.3152	0.3105	0.7512
Fe ³⁺	0.0957	0.0934	1.2163

3.2.1 Límites de detección

Para poder realizar el cálculo de límites de detección por elemento es absolutamente necesario contar con las curvas de calibración que fueron utilizadas en laboratorio (Santoyo y Verma, 2003; Santoyo et al., 2007).

Debido a que no se contaba con la información acerca de las diluciones realizadas en laboratorio, se solicitó los parámetros estadísticos al laboratorio siendo esta la información proporcionada:

- El límite de detección de una muestra dada puede ser estimado a través de la multiplicación del límite de detección del método, por el factor de dilución requerido para concentraciones de Cl⁻ menores a 1000 mg/kg en el caso del IC. Para el ICP-MS el factor de dilución requerido debe de proporcionar una concentración de Na menor a 1000 mg/kg.
- Si la concentración del analito es mayor a 100 veces el límite de detección (como en el caso de las muestras de agua de formación), la precisión de las mediciones son por lo general $\pm 2\%$ para cromatografía iónica (IC) y $\pm 5\%$ para el ICP-MS.
- En la tabla 3.7 se presentan los límites de detección para los métodos utilizados para el análisis de las muestras en el laboratorio de Wyoming.

Tabla 3.7. Límites de detección de los métodos utilizados para los análisis de iones.

Análisis	Método	Límite de detección del método (mg/kg)	Análisis	Método	Límite de detección del método (mg/kg)
F ⁻	IC	0.01	Mg ²⁺	ICP-MS	0.001
Cl ⁻	IC	0.02	Ca ²⁺	ICP-MS	0.01
SO ₄ ²⁻	IC	0.05	Li ⁺	ICP-MS	0.001
Br ⁻	ICP-MS	0.01	Sr ²⁺	ICP-MS	0.001
I ⁻	ICP-MS	0.01	Fe ³⁺	ICP-MS	0.01
Na ⁺	ICP-MS	0.01	Cu ²⁺	ICP-MS	0.0001
K ⁺	ICP-MS	0.01			

3.2.2 Propagación de errores

La densidad (ρ) es un factor importante en análisis de aguas de formación, debido a que varía considerablemente respecto al agua superficial, en la cual generalmente se aproxima a 1 g/ml. El incremento de los SDT genera un incremento en ρ , por lo que en análisis de salmueras (SDT de hasta 400,000 mg/kg) debe considerarse para conversión de unidades (mg/l a mg/kg o viceversa). Se evaluó la propagación del error en la medición de volumen (v) y masa (m) en la determinación de ρ en 15 muestras de agua de formación. Esta prueba no se realizó a todas las aguas debido a que no se contaba con suficiente solución de reserva.

La tabla 3.8 presenta las medias de masa, volumen (\bar{m} y \bar{v}) y los errores asociados en la medición de masa y volumen (s_m , s_v y s_ρ). Por el uso de picnómetro, es difícil determinar el error exacto en el volumen de muestra, por lo cual se considerará una s máxima de 5%, para sobrestimar la incertidumbre. La tabla 3.8 muestra las s_ρ obtenidas (para las 15 muestras de agua), las cuales presentaron bajos porcentajes de desviación con respecto a las ρ medidas con el picnómetro (< 6.2%) lo que sugiere que las mediciones pueden considerarse confiables.

El error asociado a la medición de ρ por el método experimental del picnómetro se debe principalmente a que depende de 2 variables medidas manualmente (masa y volumen), lo que genera cierta incertidumbre, la cual puede afectar las valoraciones de ρ a pesar de los bajos valores obtenidos.

Tabla 3.8. Cálculo de la propagación del error en la obtención de la densidad (ρ) de las aguas de formación a partir de las mediciones de masa y volumen. \bar{m} : media de la masa \bar{v} : media del volumen s_m , s_v y s_ρ : errores asociados a m, v y ρ .

Pozo	\bar{m}	s_m	\bar{v}	s_v	ρ	s_ρ
Artesa 35	52.1491	1.3567	50	2.5	1.0430	0.0613
Catedral 67	51.8170	1.6874	50	2.5	1.0363	0.0641
Catedral 85	52.0542	0.6875	50	2.5	1.0411	0.0561
Catedral 87	50.2250	1.7025	50	2.5	1.0045	0.0610
El Golpe 32	51.8411	0.9981	50	2.5	1.0368	0.0576
Giraldas 24	52.3582	0.5645	50	2.5	1.0472	0.0561
Jolote 63	58.1753	1.0255	50	2.5	1.1635	0.0718
Mundo Nuevo 2-A	59.2104	1.3657	50	2.5	1.1842	0.0772
Múspac 21	52.7472	1.9435	50	2.5	1.0549	0.0691
Múspac 96	50.9737	1.4676	50	2.5	1.0195	0.0600
Paredón 54	60.3600	0.5214	50	2.5	1.2072	0.0739
Río nuevo 1051	52.4164	1.2154	50	2.5	1.0483	0.0606
Río Nuevo 1062	53.3399	1.6813	50	2.5	1.0668	0.0673
Sitio Grande 80	51.3820	0.9752	50	2.5	1.0276	0.0565
Sitio Grande 90	49.7607	0.8978	50	2.5	0.9952	0.0526

Dependiendo de los requerimientos de los datos a interpretar, la mayoría de los valores de concentración se presentan en mg/kg y los datos son divididos por horizontes: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior.

3.2.3 Salinidad (SDT) y profundidad

La salinidad se incrementa con la profundidad del subsuelo, debido a que por lo general las aguas han experimentado mayor interacción con las rocas (evaporitas y/o carbonatos), lo que genera un aumento en SDT. La figura 3.3 presenta el diagrama de SDT vs. profundidad del horizonte productor donde fue colectada la muestra. Se presentan los datos medidos en el laboratorio por medio del TDS-meter y los datos obtenidos a partir de la suma total de iones analizados en laboratorio (figura 3.3). Las aguas pertenecientes al el Terciario [figura 3.3 a)] presentan los valores más bajos de SDT (25,232 a 202,229 mg/kg), mientras que en las aguas pertenecientes al Jurásico [figura 3.3 e)] alcanzan concentraciones de hasta 340,783 mg/kg.

En muestras correspondientes al Cretácico [figura 3.33 b), c) y d)] se observa salinidad heterogénea, ya que las muestras pertenecientes al Cretácico Superior presentan bajos valores de SDT de hasta de 25,439 mg/kg, mientras que las muestras concernientes al Cretácico Medio e Inferior se midieron valores de más de 300,000 mg/kg, lo que sugiere un posible aislamiento hidráulico en el horizonte, lo que genera esta variación en el contenido de SDT.

Para evaluar los métodos de obtención de los SDT en las muestras, se obtuvieron los valores de s y \bar{x} (tabla 3.9). Debido a la limitada cantidad de agua en algunas muestras, no fue posible determinar SDT con TSD-meter por lo que no se presentan en los resultados. La tabla 3.10 muestra los datos de SDT obtenidos, los cuales en su mayoría presentan similitud.

Los parámetros estadísticos presentan algunas variaciones significativas en las muestras de los pozos: Jacinto 15 ($s = 4,082$, $\bar{x} = 18,513$), Luna 12-1 ($s = 56,542$, $\bar{x} = 276,019$), Arroyo Zanapa 1 ($s = 30,235$, $\bar{x} = 191,621$), Cárdenas 318 ($s = 27,716$, $\bar{x} = 176,902$), Edén 67 ($s = 201,760$, $\bar{x} = 31,451$) y Catedral 3 ($s = 7,565$, $\bar{x} = 49,000$), en los cuales el valor de s se desvía del 15 al 22% del valor de \bar{x} . Un factor que puede generar esta variación, es el tipo de dilución realizada a las muestras (algunas de hasta 1:200) y en general el análisis individual de elementos puede proporcionar resultados más precisos.

Se hizo el cálculo de regresión lineal a los datos obtenidos de SDT, obteniéndose para el SDT-meter una línea: $y = 0.0054x + 3730.4$ con un coeficiente de correlación, $r = 0.5571$ y para los datos de laboratorio una línea: $y = 0.0056 + 03771.5$ con un $r = 0.5231$. Debido a la baja correlación obtenida (lo recomendable es que sea mayor a 0.9), no es posible hacer una comparación coherente de estos resultados, por este motivo estos datos no fueron trazados en los diagramas de SDT vs. profundidad.

Este comportamiento no lineal de la salinidad, se debe principalmente a que la velocidad de incremento con la profundidad no es constante, por lo que una recta no representa el comportamiento exacto de la variación.

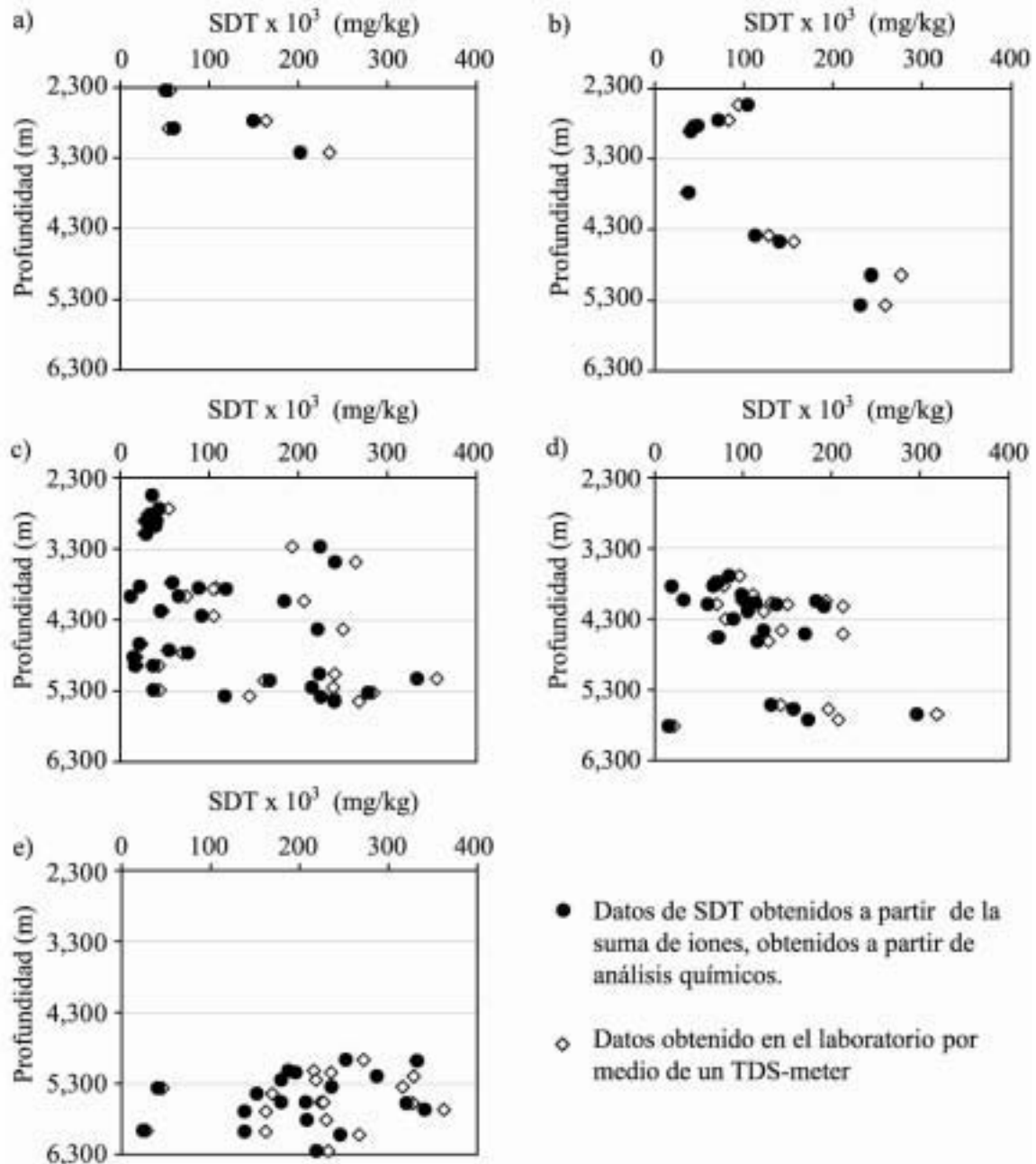


Figura 3.3. Sólidos disueltos totales (SDT) en aguas de formación de la Cuenca del Sureste en función de la profundidad del horizonte de muestreo de aguas pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se presentan los datos medidos en laboratorio a partir de un TDS-meter (experimentales) y los datos obtenidos a partir de la suma total de iones analizados en laboratorio. Se observa la tendencia de aumento directamente proporcional del contenido de SDT con la profundidad. Las aguas pertenecientes al Cretácico presentan una amplia dispersión, quizá generada por un posible aislamiento hidráulico. No se presenta línea de tendencia en los diagramas debido a la alta dispersión y a los bajos coeficientes de correlación obtenidos por ambos métodos lo que demuestra que en cuencas sedimentarias la velocidad de incremento de los SDT con la profundidad no es constante.

Tabla 3.9. Datos comparativos de SDT (mg/kg) obtenidos en laboratorio por medio del TDS-meter (exp.) y los datos obtenidos a partir de la suma total de iones analizados en laboratorio (Σ iones). \bar{x} : media de los SDT, s : desviación estándar.

Pozo	Horizonte	Prof. (m) (cima)	SDT (mg/kg)		\bar{x} mg/kg	s mg/kg
			Exp.	Σ iones		
Castarrical 21	Terciario	3,223	235,000	202,229	218,614	23,173
El Golpe 3T	Terciario	2,342	56,050	50,860	53,455	3,670
El Golpe 32	Terciario	2,880	54,350	60,307	57,328	4,212
Santuario 34-D	Terciario	2,772	164,000	149,716	156,858	10,100
Comoapa 1-A	K sup.	4,390	128,100	112,901	120,500	10,747
Comoapa 21	K sup.	4,475	156,300	140,381	148,341	11,256
Escuintle 201	K sup.	4,945	277,000	243,362	260,181	23,786
Múspac 2	K sup.	2,750	83,000	71,439	77,220	8,175
Múspac 14	K sup.	2,907	38,975	40,591	39,783	1,143
Múspac 21	K sup.	2,840	42,325	44,214	43,269	1,335
Múspac 42	K sup.	2,530	94,000	104,397	99,198	7,351
Múspac 96	K sup.	2,827	46,100	48,174	47,137	1,467
Níspero 96	K sup.	3,778	35,650	38,100	36,875	1,733
Pijije 41	K sup.	5,365	259,000	231,215	245,108	19,647
Artesa 35	K med.	3,854	107,700	88,417	98,058	13,635
Cactus 4-D	K med.	3,972	11,897	11,995	11,946	69
Cactus 85	K med.	3,968	74,333	65,856	70,095	5,994
Cactus 107	K med.	4,175	47,667	45,417	46,542	1,591
Caparroso 15	K med.	4,435	250,000	221,972	235,986	19,819
Carmito 11	K med.	2,910	26,800	29,926	28,363	2,210
Catedral 3	K med.	2,735	54,350	43,651	49,000	7,565
Catedral 21	K med.	2,905	37,700	40,959	39,329	2,304
Catedral 43	K med.	2,980	37,325	39,953	38,639	1,858
Catedral 67	K med.	3,090	26,683	29,416	28,050	1,933
Catedral 85	K med.	2,547	35,550	36,123	35,836	405
Catedral 87	K med.	2,820	30,883	33,652	32,267	1,958
Cunduacán 13	K med.	4,245	105,000	91,619	98,310	9,462
Escuintle 23	K med.	4,947	43,400	37,195	40,298	4,387
Fénix 2	K med.	5,384	240,000	225,330	232,665	10,373
Giraldas 4	K med.	4,728	53,100	54,873	53,987	1,254
Giraldas 24	K med.	4,768	70,000	76,517	73,259	4,608
Giraldas 52	K med.	4,640	23,900	21,588	22,744	1,635
Jolote 23	K med.	5,060	241,000	223,576	232,288	12,321
Jolote 45	K med.	5,155	161,500	168,085	164,792	4,656
Jolote 63	K med.	5,252	239,000	215,303	227,151	16,756

Tabla 3.9. (Continuación).

Pozo	Horizonte	Prof. (m) (cima)	SDT (mg/kg)		\bar{m}	s
			Exp.	Σ iones	mg/kg	mg/kg
Jolote 85	K med.	5,325	284,000	278,404	281,202	3,957
Juspí 1	K med.	5,130	355,500	333,489	344,495	15,564
Luna 12-B	K med.	4,825	18,380	15,299	16,839	2,179
Luna 16	K med.	4,945	18,990	16,557	17,774	1,720
Mundo Nuevo 2-A	K med.	3,485	264,500	241,173	252,837	16,494
Mundo Nuevo 51	K med.	3,272	193,000	224,494	208,747	22,270
Níspero 80	K med.	4,035	206,500	184,531	195,515	15,535
Pijije 1-A	K med.	5,449	268,000	240,480	254,240	19,460
Sen 63	K med.	5,287	44,250	37,566	40,908	4,727
Sen 121	K med.	5,376	145,000	117,393	131,197	19,521
Sitio Grande 70	K med.	3,868	104,500	118,997	111,748	10,251
Sitio Grande 80	K med.	3,778	56,850	58,765	57,807	1,354
Sitio Grande 90	K med.	3,831	21,900	22,335	22,118	308
Arroyo Zanapa 1	K inf.	4,512	213,000	170,241	191,621	30,235
Cactus 65	K inf.	4,120	213,000	191,687	202,343	15,071
Cactus 73	K inf.	4,095	150,200	138,036	144,118	8,602
Cactus 302	K inf.	4,045	193,733	182,662	188,198	7,828
Cactus 341	K inf.	3,955	111,400	98,509	104,955	9,115
Cactus 1045	K inf.	4,192	123,300	105,192	114,246	12,804
Cactus 1057	K inf.	4,069	132,433	113,994	123,213	13,039
Cárdenas 129	K inf.	5,515	142,400	131,856	137,128	7,456
Cárdenas 318	K inf.	5,577	196,500	157,303	176,902	27,716
Cárdenas 338	K inf.	5,648	319,000	296,670	307,835	15,790
Cárdenas 358	K inf.	5,726	208,000	173,637	190,818	24,299
Copanó 43	K inf.	3,689	96,100	84,176	90,138	8,431
Jacinto 15	K inf.	5,815	21,400	15,627	18,513	4,082
Níspero 90	K inf.	3,830	77,900	66,449	72,174	8,097
Níspero 98-A	K inf.	4,029	31,950	32,696	32,323	527
Río Nuevo 1	K inf.	4,463	143,600	123,284	133,442	14,365
Río Nuevo 1051	K inf.	4,300	80,000	89,113	84,557	6,444
Río Nuevo 1062	K inf.	4,560	67,550	72,453	70,001	3,467
Samaria 107	K inf.	4,615	128,800	116,256	122,528	8,870
Sitio Grande 921	K inf.	3,778	66,800	72,221	69,510	3,833
Sitio Grande 1001	K inf.	3,838	19,060	19,332	19,196	192
Sitio Grande 1011	K inf.	4,089	70,350	60,074	65,212	7,266
Sunuapa 11	K inf.	4,037	98,500	101,765	100,132	2,309
Bellota 116-A	J sup.	5,965	28,167	24,112	26,139	2,868
Bellota 159	J sup.	5,697	162,033	138,272	150,153	16,801

Tabla 3.9. (Continuación).

Pozo	Horizonte	Prof. (m) (cima)	SDT (mg/kg)		\bar{m}	s
			Exp.	Σ iones	mg/kg	mg/kg
Chipilín 3	J sup.	5,980	161,733	138,352	150,042	16,533
Edén 67	J sup.	5,565	224,000	179,521	201,760	31,451
Jacinto 2	J sup.	6,250	232,500	219,146	225,823	9,443
Jacinto 11	J sup.	6,025	267,000	245,867	256,433	14,943
Jujo 14-D	J sup.	5,670	362,500	340,873	351,686	15,293
Jujo 504	J sup.	5,814	230,000	208,208	219,104	15,410
Luna 12-1	J sup.	5,350	316,000	236,038	276,019	56,542
Luna 14-A	J sup.	5,147	235,500	195,832	215,666	28,050
Luna 18	J sup.	5,120	216,000	187,423	201,712	20,207
Luna 34	J sup.	5,252	218,500	179,545	199,022	27,545
Luna 38	J sup.	5,200	328,500	287,055	307,778	29,306
Paredón 2	J sup.	5,445	169,200	151,975	160,587	12,180
Paredón 12	J sup.	4,968	272,000	252,087	262,044	14,080
Paredón 54-A	J sup.	4,982	331,500	332,344	331,922	597
Tecominoacán 107	J sup.	5,578	327,500	320,410	323,955	5,013
Tecominoacán 129	J sup.	5,369	45,800	40,577	43,188	3,693
Tecominoacán 468	J sup.	5,565	227,000	207,142	217,071	14,042

Esta variación en la velocidad de incremento depende de varios factores, entre los que destaca la geología de la zona, que por ser diferente en algunos de los pozos muestreados, no presenta una tendencia lineal de aumento en la salinidad de las aguas de formación y por no contar con los datos estratigráficos no es posible determinarla.

3.2.4 Elementos mayores

La diferencia química entre aguas, puede ser representada en diagramas de Schöeller, en los cuales se traza la concentración de los iones mayores presentes en las aguas de formación: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- , en meq/l. Estos diagramas permiten detectar comportamientos similares de las aguas, es decir una huella digital que los diferencie, para poder agrupar a las aguas con comportamientos parecidos y sugerir una misma fuente. La figura 3.4 a) presenta el diagrama de Schöeller para las muestras pertenecientes al Terciario,

las cuales debido a su menor interacción con el medio, presentan las menores concentraciones de las aguas de la cuenca.

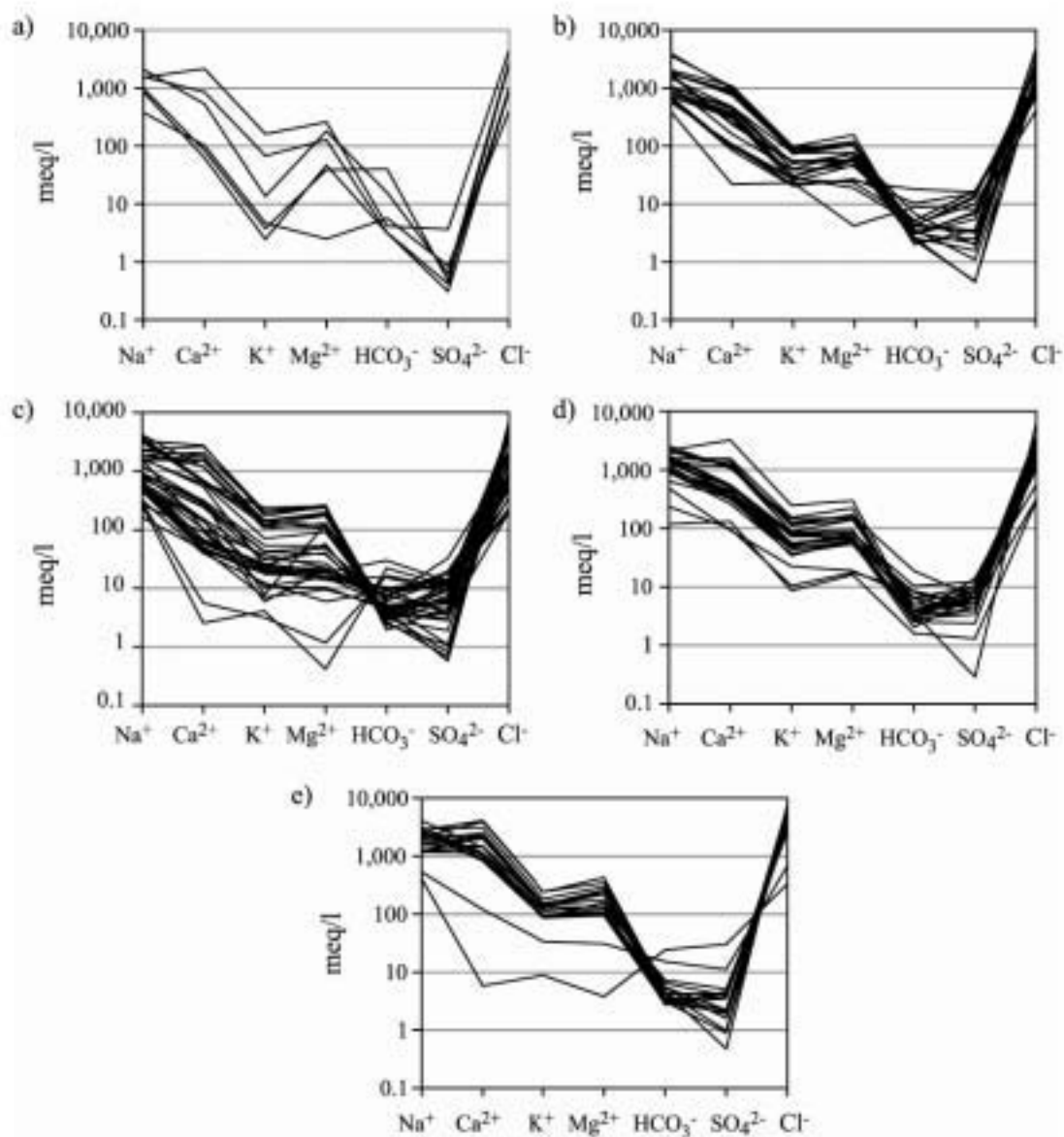


Figura 3.4. Diagramas de Schöeller (elementos mayores) con la concentración, en meq/l de los siete iones que controlan los procesos hidrogeoquímicos en los fluidos de cuenca, en muestras de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se observa la alta concentración de Cl⁻ y Na⁺ (característico de las aguas de formación), la alta concentración de Mg²⁺ y la limitada presencia de SO₄²⁻ en los horizontes muestreados, destacando la mayor concentración de las aguas correspondientes al Jurásico y la menor interacción con domos salinos en aguas referentes al Terciario.

La máxima concentración de Na^+ en este horizonte fue la de la muestra Santuario 34-D (2,074 mg/kg) y de Cl^- la del pozo Castarrical 21 (4,315 mg/kg). La única muestra que sale de las tendencias de la curva es la del pozo Saramako 1-2, con concentración limitada de $\text{Mg}^{2+} = 2.49$ meq/l, lo que sugiere la baja interacción con dolomías, mientras que el resto de los pozos presentan una alta concentración de Mg^{2+} (38.7 a 259 meq/l).

En el resto de las muestras se presenta homogeneidad en las curvas, exceptuando en las aguas de los pozos: Luna-16, Luna 12-B (Cretácico Medio), Níspero 98-A, Sitio Grande 1001, Jacinto 15 (Cretácico Inferior), Tecominoacán 129 y Bellota 116-A (Jurásico Superior) que presentan menor concentración. Sobresale la mayor concentración de Cl^- y Na^+ de las muestras referentes al Jurásico Superior, lo que se sugiere mayor interacción con cuerpos evaporíticos.

La limitada presencia de SO_4^{2-} puede ser atribuida a: transporte de solutos, remoción por reducción del ambiente (Hanor, 1994) y precipitación de sales evaporíticas, por ser el yeso una de las primeras fases en precipitar durante la evaporación y las salmueras son aguas por lo general altamente evaporadas. La disolución de evaporitas debe producir solamente un aumento en las concentraciones de Cl^- y Na^+ (o generar aguas de tipo Na-Cl) pero sin incrementar significativamente las concentraciones de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} (Hanor, 1994).

3.2.5 Química de halógenos

La interacción agua-roca tiene un valor significativo para halógenos solo cuando las aguas han tenido algún tipo de contacto con sales evaporíticas y/o por infiltración de agua marina evaporada (Hanor, 1987). A través de la comparación de la composición de las aguas de formación junto con la línea de evaporación del agua de mar (LEAM) (McCaffrey et al., 1987; Carpenter y Trout, 1978) es posible sugerir el origen de la salinidad de las salmueras. La LEAM es una serie de procesos de precipitación que ocurren al evaporar agua de mar y la concentración en cada uno de estos puntos durante el avance de la evaporación (tabla 3.10).

Tabla 3.10. Precipitación de las minerales evaporíticos durante la evolución de la evaporación del agua de mar.

Etapas y tipo	ρ	SDT	Cl	SO ₄	Br	Na	K	Mg	Ca	Li
Salmuera	g/ml	g/l	(mg/kg) / (mmol/kg)							
0.0	1.022	34.996	19,354	2,710	67	10,763	399	1,292	411	0
Agua de mar			565.7	29.2	0.86	485.2	10.6	55.1	10.6	0.026
1.0	1.084	115.014	63,653	9,317	216	34,871	1356	4,179	1,421	1
Principio de yeso			2,029	110	3.05	1,714	39.2	194	40.1	0.107
2.0	1.204	255.672	145,847	15,864	480	78,987	2,990	11,130	374	1
Principio de halita			5,527	222	8.07	4,616	103	615	12.5	0.227
2.1	1.220	273.352	154,262	23,689	779	72,951	4,344	17,131	194	2
Halita			5,994	339	13.4	4,371	153	971	6.68	0.358
2.2	1.247	266.183	148,516	29,190	1064	52,606	6,199	28,468	136	2
Halita			5,709	414	18.2	3,119	216	1,596	4.64	0.478
2.3	1.238	309.880	153,393	52,827	1478	50,889	10,420	40,792	78	4
Halita			6,271	797	26.8	3,200	386	2,432	2.81	0.843
3.0	1.286	309.237	148,134	63,919	2309	37,481	13,748	43,639	Tr	7
Principio de epsomita			6,066	966	41.9	2,367	510	2,607		1.38
4.0	1.290	314.486	173,566	43,488	3698	17,132	20,078	56,512	Tr	13
Principio de silvita			7,179	664	67.9	1,093	753	3,410		2.72
5.0	1.305	318.790	197,395	27,126	4061	11,494	13,027	65,670	--	16
Principio de carnalita			8,194	416	74.8	736	490	3,976		3.33
5.1	1.325	344.841	229,887	20,453	5570	6,151	649	82,113	--	18
Carnalita			9,953	327	107	412	25.5	5,186		4.09
6.0	1.364	369.758	247,287	25,587	5521	1,232	630	89,443	44	15
Principio de bischofita			11,074	423	110	85	25.6	5,841	1.74	3.35

Tr. traza; -- No dato; los datos fueron tomados de Carpenter y Trout, 1978 y McCaffrey et al., 1987.

La concentración de Br^- se incrementa con la concentración de Cl^- aunque a velocidad diferente, siendo mayor la de Cl^- . La figura 3.5 esquematiza los procesos que ocurren en las cuencas sedimentarias, mostrados más adelante con los datos de las aguas de la cuenca en la figura 3.6, donde se reporta el $\log \text{Br}$ vs. $\log \text{Cl}$, que son los indicadores efectivos de procesos en las aguas de formación por su estado conservativo. Este diagrama fue diseñado en base a los datos recopilados en toda la bibliografía de procesos físicos y químicos de aguas de formación.

Los datos ubicados en las zonas 1 y 2 son aguas que experimentaron evaporación o mezcla con aguas evaporadas. En la zona 3 se ubican aguas con contenidos menores de Cl^- y Br^- que el agua de mar, lo que sugiere mezcla con aguas de baja salinidad. En la zona 4 se ubican las aguas con menor contenido de Br^- y mayor de Cl^- respecto al agua de mar, lo que sugiere mezcla con agua de baja salinidad que disminuyó la concentración de Br^- e interacción con cuerpos salinos que incrementó el contenido de Cl^- sin afectar el Br^- .

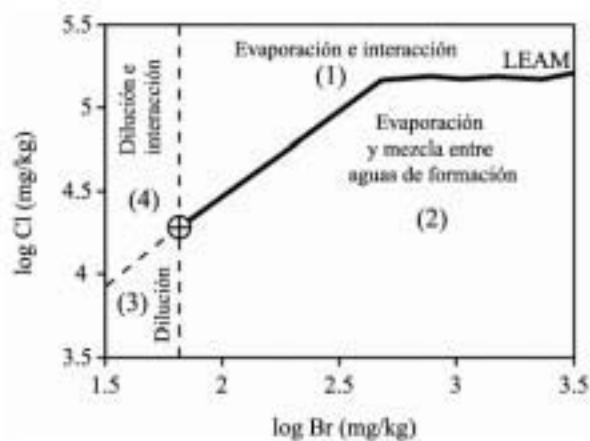


Figura 3.5. Diagrama esquemático del $\log \text{Br}$ vs. $\log \text{Cl}$. Se señalan los cuatro procesos más importantes que experimentan las aguas de formación en las cuencas sedimentarias.

Las muestras enriquecidas en Cl^- respecto a la LEAM (zona 1) pertenecientes al Cretácico Medio fueron: Catedral 21, Jolote 85 y Juspí 1, al Cretácico Inferior: Cárdenas 338 y al Jurásico Superior: Jacinto 11, Jujo 14-D, Luna 38, Paredón 54-A y Tecominoacán 107. Este enriquecimiento sugiere disolución congruente desde el punto de precipitación de halita hasta bischofita y silvita (figura 3.6).

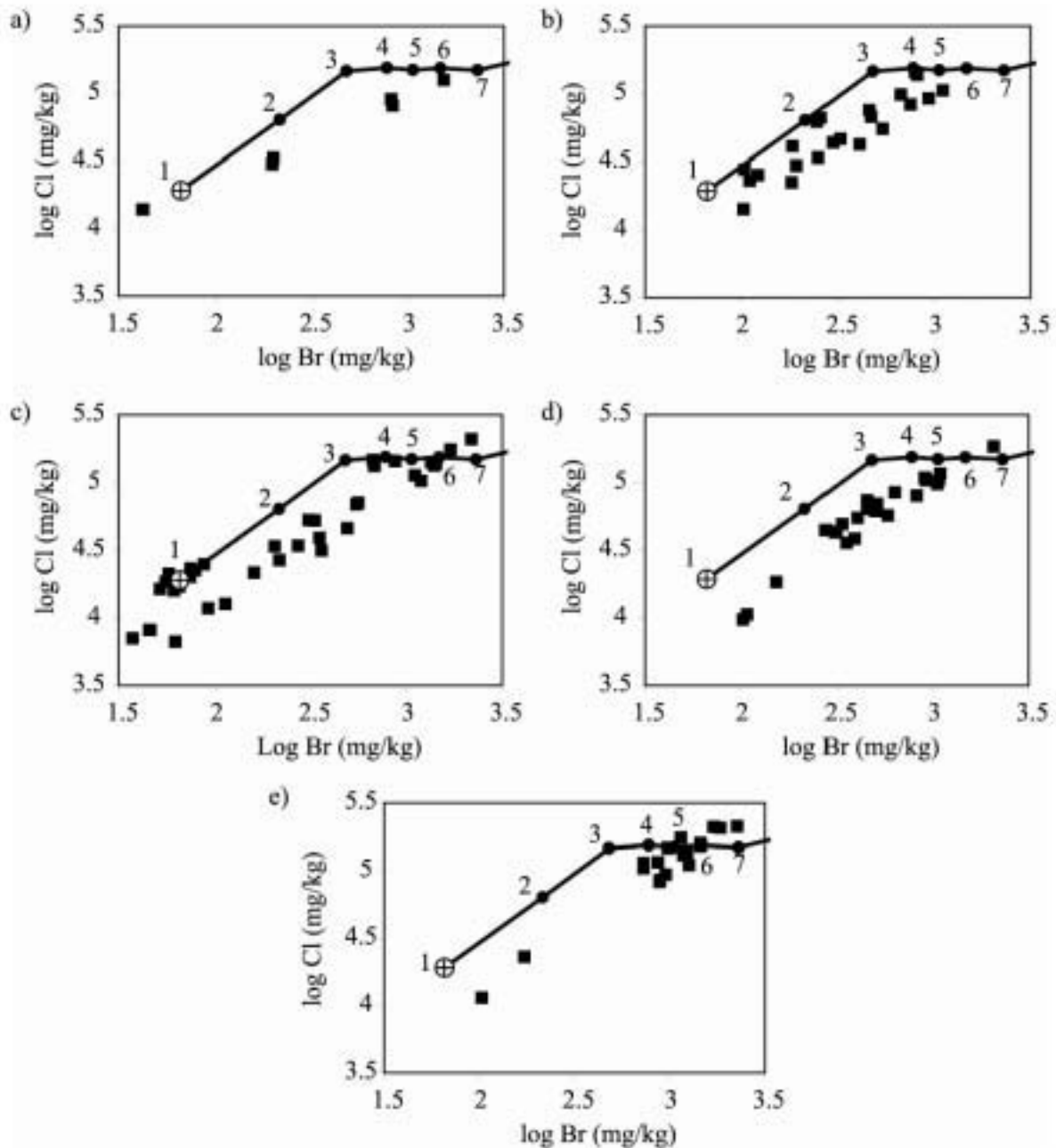


Figura 3.6. Comparación de los datos de log Br y log Cl entre la LEAM y los datos obtenidos en muestras de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Etapas de precipitación: 1) agua marina; 2) yeso; 3), 4), 5) y 6) halita; 7) epsomita. Puntos de concentraciones menores del agua de mar representan procesos de dilución. Puntos sobre la LEAM representa aguas evaporadas e interaccionadas con cuerpos salinos y bajo la LEAM, aguas evaporadas y mezcladas.

La muestra Escuintle 23 (referente al Cretácico Medio) presentó enriquecimiento en Cl^- (zona 4), mientras que en la zona que probablemente se llevó a cabo una dilución con agua de baja salinidad (zona 3) se ubican las muestras: Saramako 1-2 (referente al Terciario),

Cactus 4-D, Carmito 25 y 11, Catedral 67 y 87, Luna 12-B y 16 (Cretácico Medio) y el resto se ubican en zona de mezcla (zona 2).

Los procesos de disolución congruente favorecen el incremento en las relaciones de Na/Br y Cl/Br en aguas de formación (Walter et al., 1990). Basados en estas relaciones se sugieren procesos excluyentes ocurridos a las aguas de formación. Salmueras derivadas de la evaporación de agua marina pasando el punto de la saturación de la halita, tienen relaciones de Na/Br y Cl/Br menores que las del agua de mar, mientras que salmueras producidas por disolución de halita tienen relaciones mayores (Hanor, 1994). Es por esto que los puntos ubicados en el campo de la LEAM se consideran aguas evaporadas, mientras que los pozos con relación de Na/Br y Cl/Br mayor que el agua marina se consideran aguas que interactuaron con sales.

La relación Na/Br vs. Cl/Br presenta un comportamiento lineal ya que la interacción con sales aumenta solo el contenido de cloro manteniéndose relativamente constante el contenido de Br (elemento traza en halita). La figura 3.7 muestra el diagrama de Na/Br vs. Cl/Br, donde se observa que la mayoría de las muestras tienen como origen agua evaporada (o mezcla con agua evaporada), mientras que las que confirman interacción con evaporitas son: Catedral 21, 67 y 87 y Escuintle 23, todas pertenecientes al Cretácico Medio, lo que significa que el resto de las muestras de esta zona se enriquecieron por procesos de mezcla con aguas más concentradas principalmente.

Davisson y Criss (1996) proponen una transformación matemática de la concentración de Na^+ , Ca^{2+} y Cl^- en aguas de formación alrededor del mundo que producen una línea de pendiente 1, por el intercambio de 2Na^+ con 1Ca^{2+} que produce una tendencia 1:1 entre los meq de los cationes de Na^+ y Ca^{2+} . La transformación exige una simple comparación entre el exceso de Ca^{2+} y el déficit de Na^+ de carbonatos a granitos. Los parámetros son:

$$\text{Ca}_{\text{exceso}} = \{ \text{Ca}_{\text{medido}} - [(\text{Ca}/\text{Cl})_{\text{agua de mar}}] [\text{Cl}_{\text{medido}}] \} 2/40.08$$

$$\text{Na}_{\text{déficit}} = \{ [(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{agua de mar}}] [\text{Cl}_{\text{medido}}] - \text{Na}_{\text{medido}} \} 1/22.99$$

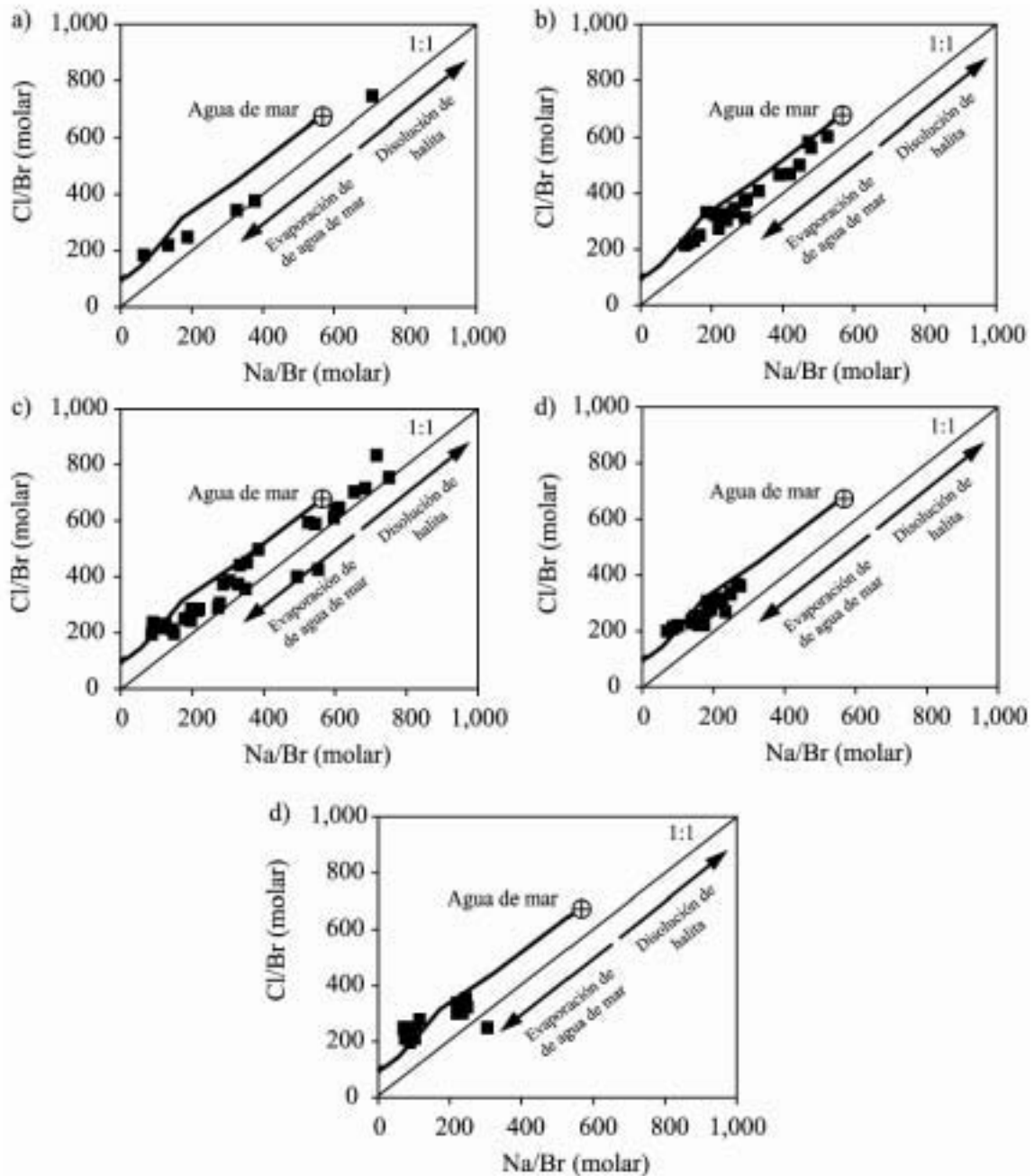


Figura 3.7. Relación de Na/Br y Cl/Br obtenida en aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Relaciones de Na/Br y Cl/Br menores a las del agua de mar son derivadas de la evaporación del agua marina mientras que salmueras producidas exclusivamente por disolución de halita tienen relaciones de Na/Br y Cl/Br mayores.

Donde la concentración (en mg/l) de los iones medidos en una muestra, están referidas a los mismos en el agua de mar y el resultado está dado en meq/l. Esta transformación se aplicó a

más de 800 aguas de formación de diferentes litologías (carbonatos, granitos) encontrando una alta correlación denominada Línea de Fluidos de Cuenca (LFC) la cual se define por:

$$Ca_{\text{exceso}} = 0.967 (Na_{\text{déficit}}) + 140.3 \quad R = 0.981$$

De acuerdo a esta relación las aguas se ubican en el origen hasta que empieza a alcanzarse la precipitación de $CaSO_4$ o $CaCO_3$, a partir de lo cual y durante la primera etapa de saturación, se genera una vertical con disminución en el exceso de Ca^{2+} , hasta que inicia la precipitación de halita, donde se produce una tendencia horizontal donde el déficit de Na^+ se incrementa. La disolución de halita genera una pendiente ≈ -0.25 , que se extiende desde el origen hasta el cuadrante negativo (Davisson y Criss, 1996).

La saturación de halita ocurre cuando el exceso de Ca^{2+} y el déficit de Na^+ son de aproximadamente -200 y -900 meq/l respectivamente. Si la disolución de halita es seguida de un intercambio, se generarán trayectorias positivas con origen en la línea de disolución. Para salmueras que a partir de agua de mar disuelven $NaCl$ (hasta la saturación) y que experimentan un intercambio catiónico 2 a 1 entre Na^+ y Ca^{2+} , la intersección del eje de las ordenadas (Na déficit) será de 725 aproximadamente (Davisson y Criss, 1996).

La figura 3.8 presenta el diagrama de exceso de Ca y déficit de Na. Se observa la tendencia de las muestras respecto a la relación equimolar 1:1 entre el intercambio de Na^+ y Ca^{2+} , se traza también la LEAM y la línea de disolución de halita. El horizonte que presenta mayor desviación de la LCF es el Cretácico Superior, probablemente al aislamiento hidráulico que genera heterogeneidad en los datos.

De acuerdo a Chi y Savard (1997) si la disolución de halita fuera el único mecanismo responsable de la alta salinidad de las aguas de (promedio de concentración de $Cl^- = 165$ g/l) para un $Na_{\text{déficit}}$ de -700, se obtiene una línea "a", mientras que las salmueras originadas solamente por agua marina evaporada se ubicarán en la línea "b", la cual se traza a partir de la precipitación de halita con la misma pendiente de la tendencia general.

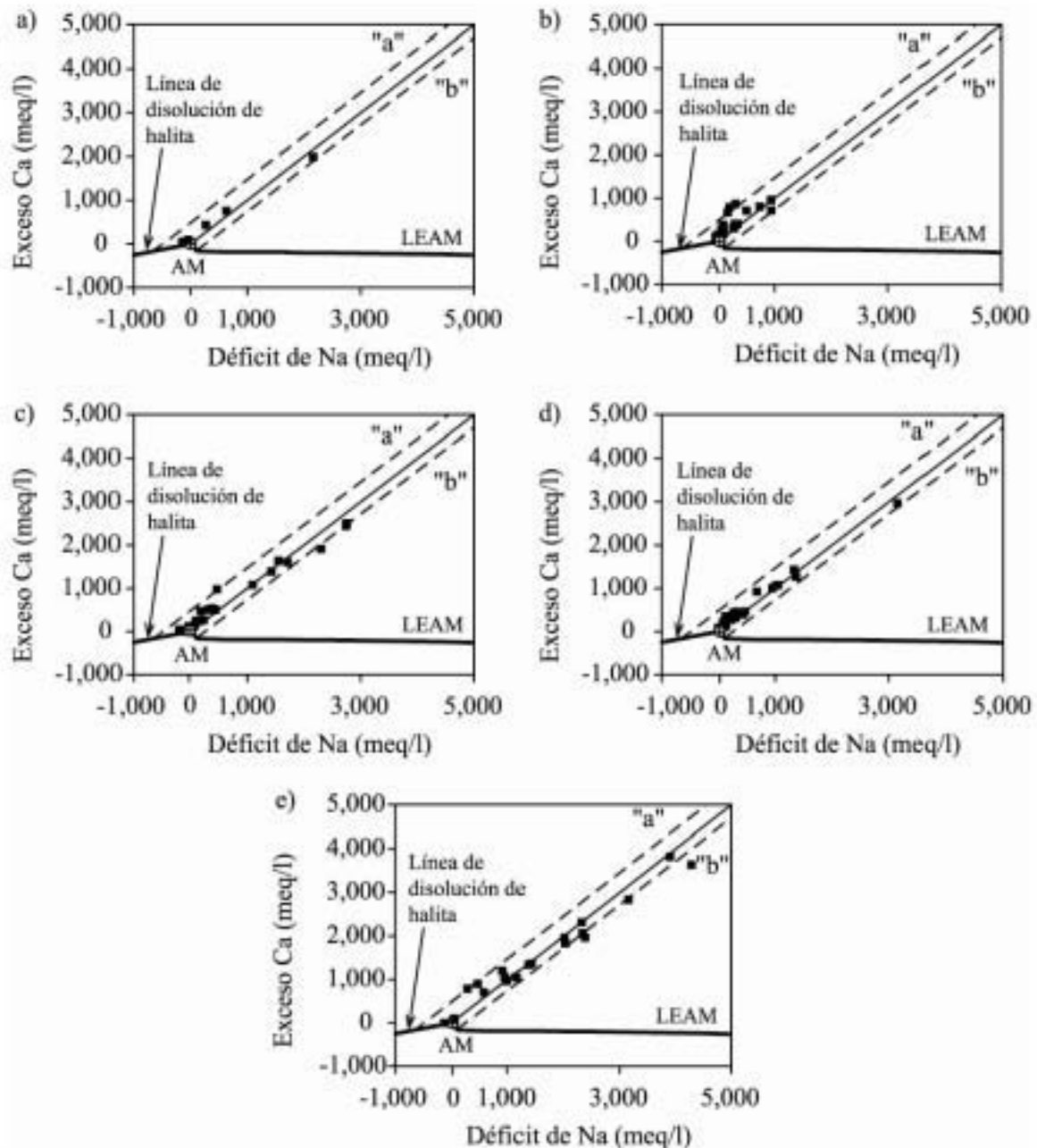


Figura 3.8. Relación déficit de Na/exceso de Ca obtenida en aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Se presenta la LEAM, la línea de disolución de evaporitas (Chi y Savard, 1997), con líneas paralelas a la relación equimolar ($m = 1$) entre el Na y el Ca para determinar el origen de las aguas; "a": disolución de halita y "b": evaporación. Puntos entre estas dos líneas indican aguas derivadas de mezcla.

El hecho de que los datos de las salmueras se ubiquen entre las líneas "a" y "b" probablemente implique que la salmuera inicial fue una mezcla. Mientras que las aguas de formación que superen la concentración promedio de Cl^- (165 g/l), presuntamente

experimentaron interacción con domos salinos, que las enriqueció en Cl. La magnitud del exceso de Ca y déficit de Na en las aguas de formación tiende a incrementarse con la salinidad mientras que la ordenada al origen se incrementa con el aumento en el de la concentración de Cl⁻ y de la disolución de evaporitas.

Las muestras que presentan incremento en la ordenada al origen se presentan en la tabla 3.11 y pertenecen a los horizontes más profundos muestreados. La mayor parte de domos salinos del Sureste de México fueron originados en el Jurásico Superior pudiendo llegar a remontarse hasta el Triásico. Posteriormente en el Cretácico también se registran depósitos de evaporitas (halita, silvita, carnalita, etc.) (Benavides, 1983).

Tabla 3.11. Muestras de agua de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste que superan la concentración de Cl⁻ = 165 g/l.

Horizonte	Pozo	Cl (g/l)
Cretácico Superior	Escuintle 201	169
Cretácico Medio	Jolote 23	172
	Mundo Nuevo 2-A	174
	Pijije 1-A	192
	Jolote 85	209
	Juspí 1	250
Cretácico Inferior	Cárdenas 338	219
Jurásico Superior	Luna 12-1	170
	Jacinto 11	178
	Paredón 12	189
	Luna 38	207
	Paredón 54-A	254
	Tecominoacán 107	266
	Jujo 14-D	277

En el mapa de la figura 3.9 se ubican las muestras con mayor contenido de Cl⁻ (>165 mg/l) (óvalos gris). En la parte Noreste del mapa se ubican los campos Escuintle, Luna y Pijije donde se sugiere la presencia de diapiros que enriquecieron las aguas en Cl⁻, mientras que en la parte Centro-Oeste se ubica otra zona de alta salinidad con los campos Cárdenas, Jacinto, Jolote, Jujo, Juspí, Paredón, Mundo Nuevo y Tecominoacán, los cuales pueden incrementar su salinidad por la influencia de domos de la Cuenca Salina del Istmo.

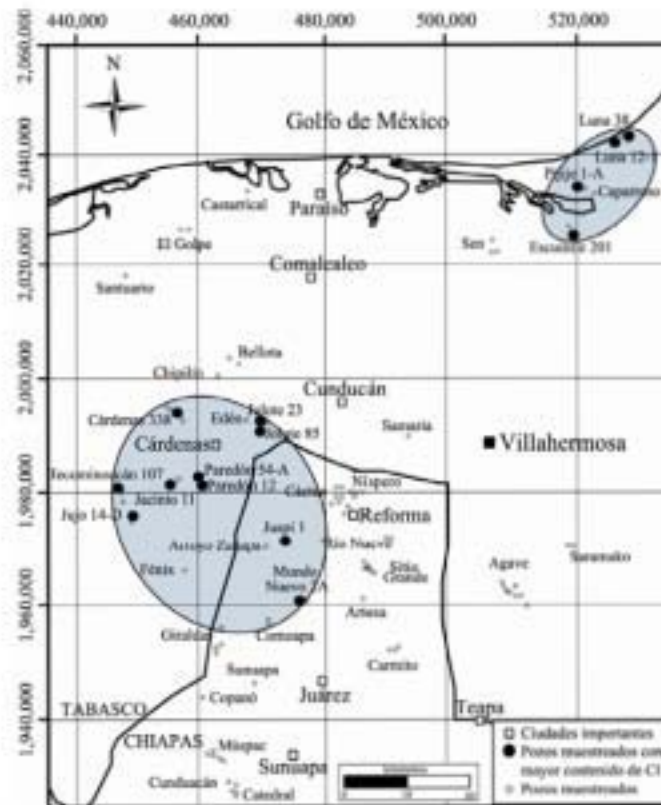


Figura 3.9. Zonas donde se ubican las aguas de formación muestreadas en pozos petroleros en la Cuenca del Sureste con mayor contenido de Cl^- ($>165 \text{ g/l}$)

La figura 3.10 presenta el mapa de los campos Jujo y Tecominoacán. Se identificó que, del campo Tecominoacán, el pozo 107 (con intervalo de producción más profundo: 5578-5625) presentó el contenido de Cl^- más alto (266 g/l), quizá influenciado por la presencia de domos salinos ubicado al Norte del campo. Para el pozo Jujo 14-D (5670-5783 m de profundidad) se sugiere un enriquecimiento similar en Cl^- al del campo Tecominoacán a pesar de ubicarse más lejano al domo, pero con mayor contenido de Cl^- (277 g/l).

Las muestras de agua de los pozos Escuintle 201 y Pijije 1-A experimentaron una posible interacción con cuerpos salinos (tabla 3.11), los cuales se ubican en la zona Centro y Suroeste del mapa de la figura 3.11, lo que sugiere una posible migración horizontal y vertical de aguas hasta el Cretácico, permitida por la presencia de calizas arcillosas en el Tithoniano y por tratarse de una cuenca de alta impedancia con fallamientos predominantemente subverticales (González y Holguín, 1991a, b).

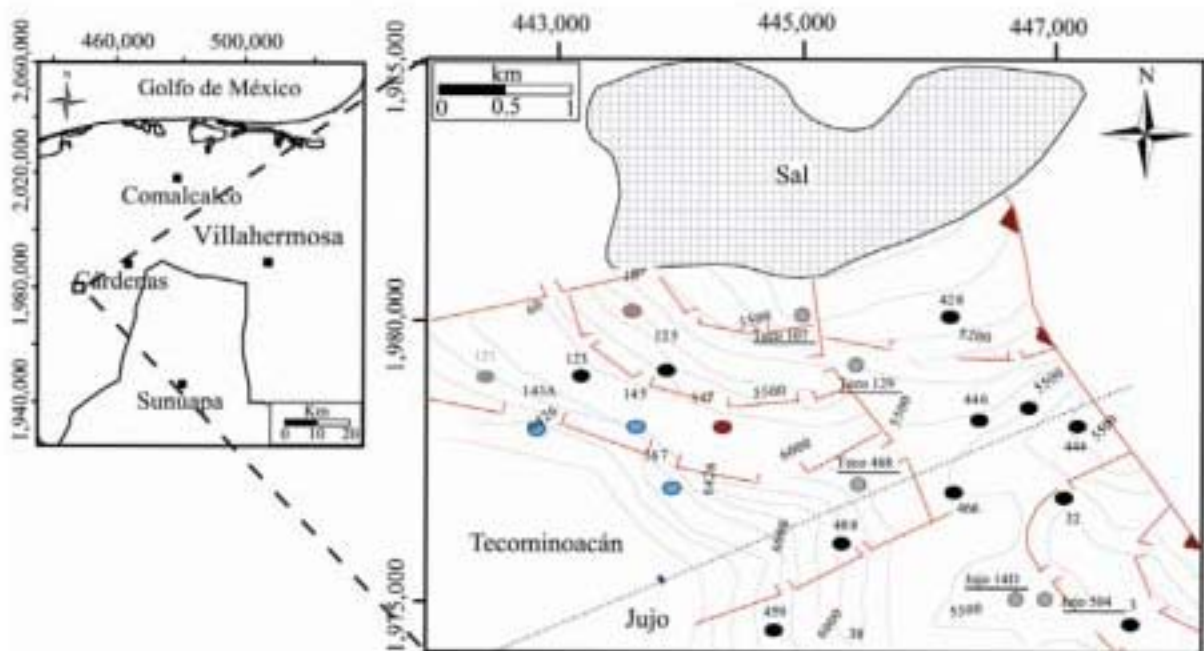


Figura 3.10. Mapa estructural de los campos, Jujo y Tecominoacán. La presencia de domos salinos cerca del pozo Tecominoacán 107 sugiere interacción agua-roca, mientras que el pozo Jujo 14-D sugiere mezcla con agua que tuvo contacto con el domo salino y emigró hasta mezclarse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX).

En la figura 3.12 se confirma la interacción de la muestra del pozo Cárdenas 338, ya que al Noroeste del mapa se evidencia la presencia de un domo salino, desde el que posiblemente emigró hasta el yacimiento del cual. No se pudo confirmar la evidencia de domos salinos cercanos a los campos Catarroso, Jolote, Juspí, Mundo Nuevo y Paredón por no contar con los mapas requeridos para confirmar las interacciones de manera gráfica. De acuerdo a esto, la interacción agua- evaporitas es uno de los principales procesos que incrementen el contenido de SDT en las aguas de formación, cuando la concentración de Cl^- se incrementa más de 165 g/l. Cuando las concentraciones son menores, también debe de considerarse el efecto de evaporación como concentrador de iones.

Durante la evaporación del agua marina, la concentración de Mg^{2+} (0.0543 mol/l) aumenta conservativamente hasta que alcanza valores de 70 veces el valor del agua de mar (3.8 mol/l), a partir de este punto empieza a precipitar como sulfatos y cloruros de Mg principalmente, dentro de las que destacan especies como: hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (McCaffrey et al., 1987)

(Zherebtsova y Volkova, 1966). Es por esto que es posible evaluar el grado de evaporación de las salmueras en función al contenido de Mg^{2+} de acuerdo a (McCaffrey et al., 1987):

$$\frac{(Mg^{2+}_{salmuera})}{(Mg^{2+}_{AM})} \approx \text{Grado de evaporación de la salmuera}$$

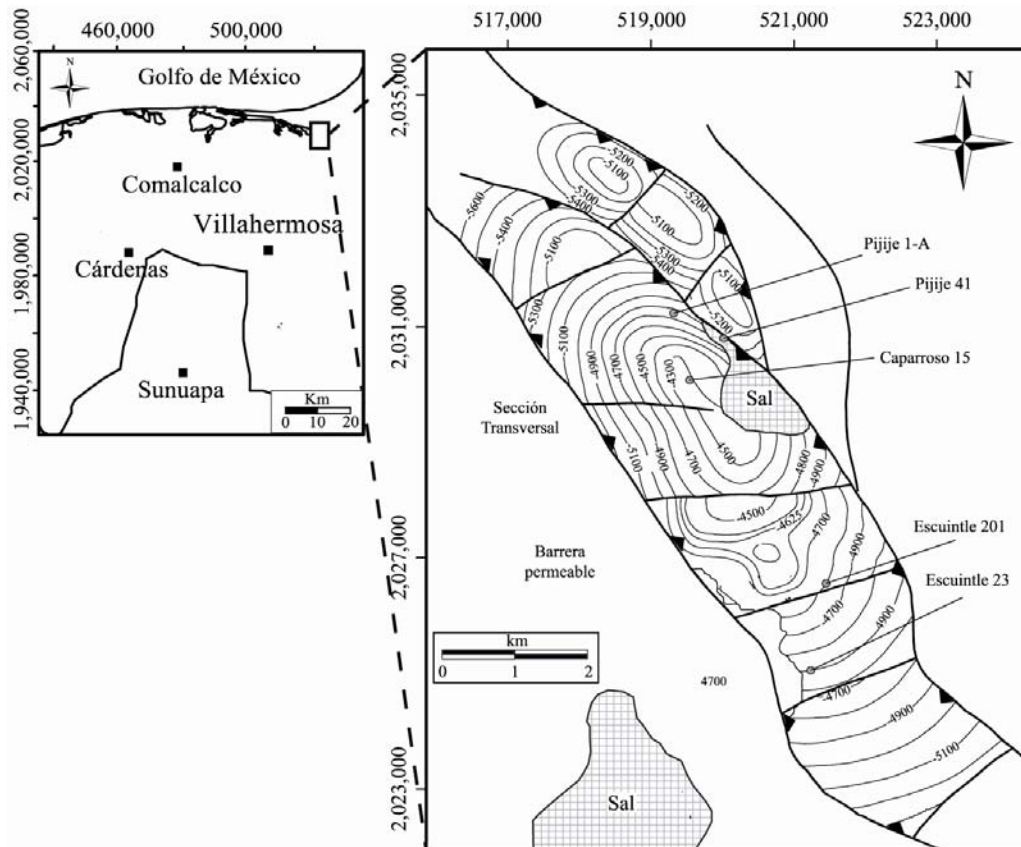


Figura 3.11. Mapa estructural de los campos Caparroso, Escuintle y Pijije. La presencia de domos salinos cerca de los pozos muestreados (Escuintle 201 y Pijije 1-A) sugiere interacción agua-roca o mezcla con agua que tuvo contacto con el domo salino y emigró hasta unirse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX).

Si el contenido de Mg^{2+} en la salmuera es 70 veces mayor al contenido de Mg^{2+} en el agua de mar, no es posible utilizar la relación previamente mencionada, por lo tanto se utiliza la relación del Li^+ por mantener el estado conservativo a esos grados de evaporación. En el caso de la Cuenca del Sureste, el intervalo de concentración de Mg medido fue de 0.0002 a

0.2138 mol/l por lo es posible utilizar la relación de Mg para el cálculo del grado de evaporación (McCaffrey et al., 1987).

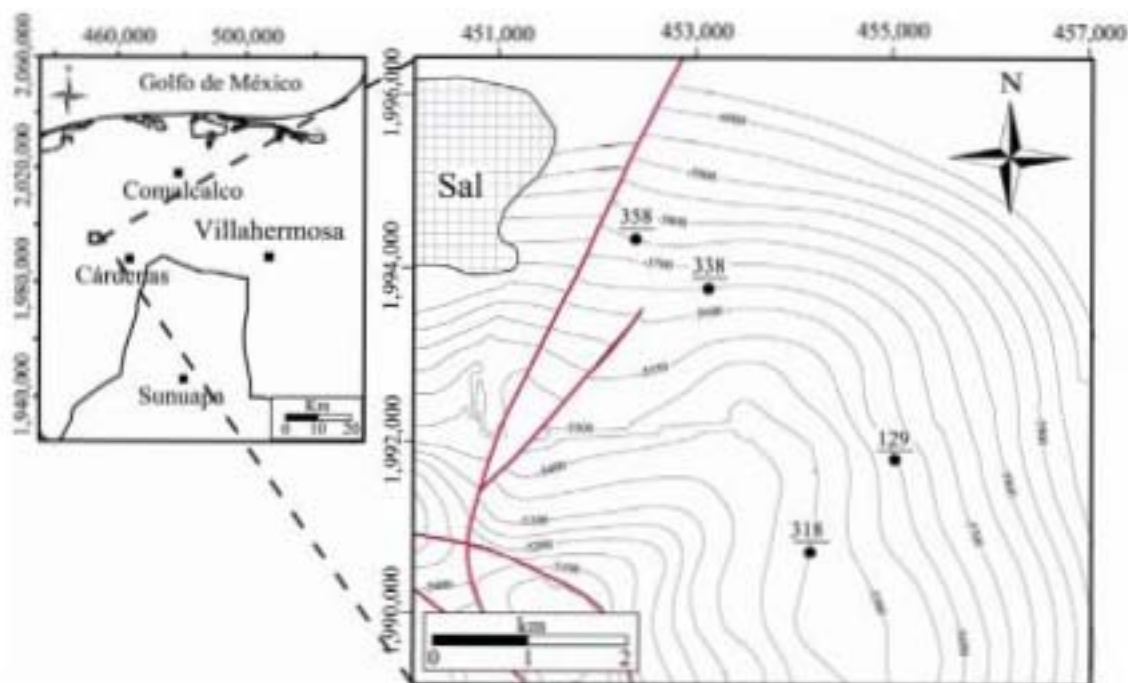


Figura 3.12. Mapa estructural del campo Cárdenas. Se identifica la presencia de un cuerpo evaporítico al Noroeste del campo que pudo modificar la concentración del agua muestreada en pozo Cárdenas 338 a través de la interacción agua-roca o algún tipo de mezcla con agua que ha tenido contacto con el domo salino y que emigró hasta mezclarse con el agua del yacimiento (mapa proporcionado por PEMEX).

En la figura 3.13 se presenta la concentración de pH, Cl^- , Ca^{2+} y Br^- vs. grado de evaporación calculado en base a la concentración de Mg^{2+} en las aguas de formación (para concentraciones menores a 70 veces el agua de mar). El valor utilizado de Mg^{2+} para agua de mar es de 0.0543 mol/l (Fontes y Matray, 1993a).

La relación entre el pH y el grado de evaporación ($\text{Mg}_{\text{salmuera}}/\text{Mg}_{\text{Agua de mar}}$) durante la evaporación progresiva en las aguas de formación de la Cuenca del Sureste disminuye al aumentar la evaporación, debido a que cuando ocurre la saturación de CaCO_3 (primera especie que precipita durante el proceso de evaporación de agua marina) refleja cambios en la actividad de Ca^{2+} y HCO_3^- , lo que genera un aumento en la acidez de las aguas. Datos de

Ca^{2+} indican que el CaCO_3 alcanza la saturación a un grado de evaporación de 1.8 y el yeso a 3.8 (MacCaffrey et al., 1987).

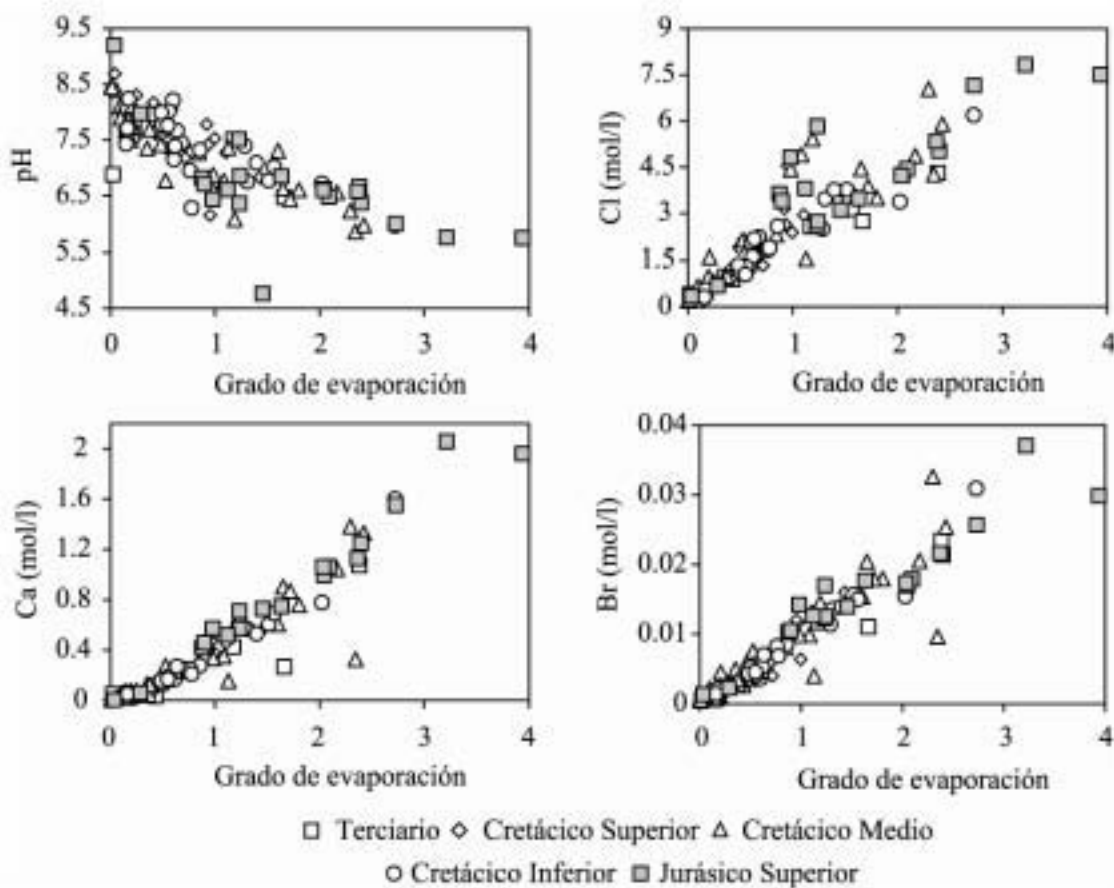


Figura 3.13. Concentración de pH, Cl, Ca y Br vs. grado de evaporación ($\text{Mg}_{\text{salmuera}}/\text{Mg}_{\text{Agua de mar}}$) de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste. Se observa el bajo grado de evaporación de las salmueras, ya que las más altas se aproximan solamente al grado de evaporación donde precipita el yeso (3.8 veces el agua de mar), por lo que se sugiere que la principal fuente de sodio en las aguas es la disolución de cuerpos evaporíticos y mezcla con aguas más concentradas.

La concentración de Cl^- se incrementa conservativamente durante la evaporación hasta el inicio de la precipitación de halita, punto que no alcanzan las salmueras analizadas, ya que el agua más evaporada, apenas alcanza el punto de precipitación del yeso (3.8 veces el agua de mar aproximadamente). Esto sugiere que las salmueras experimentaron procesos de evaporación durante el sepultamiento, pero la principal fuente de Na^+ y Cl^- en las aguas es la interacción con domos salinos y procesos de mezcla.

El Br^- también muestra un comportamiento conservativo, hasta que alcanza una concentración de 90 veces el agua de mar (MacCaffrey et al., 1987) donde es removido por sustitución de Cl^- en algunas fases cloruradas (como halita) o potásicas (como silvita o feldespatos potásicos), por lo que es un trazador ideal de procesos de interacción con rocas.

En función al origen del Cl^- (sin incluir el aporte por mezcla), Fontes y Matray (1993a) definen 2 tipos de aguas de formación: “primarias” cuando su aporte de solutos es por evaporación y “secundarias” cuando son el resultado de la disolución de evaporitas. Las “salmueras primarias” presentan concentraciones considerables de Br^- , I^- y compuestos orgánicos, mientras que las “secundarias” presentan altas concentraciones de Na^+ y Br^- . Una manera sencilla de diferenciar estos tipos de salmueras es a partir del diagrama de Cl^- vs. Cl^-/Br^- (figura 3.14) tomando como base la LEAM, donde los puntos ubicados bajo la esta línea se les considera como salmueras “primarias” y a los puntos enriquecidos en Cl^-/Br^- respecto a la LEAM se les considera “salmueras secundarias”.

A los datos ubicados bajo la LEAM se les considera mezclas de agua marina y agua marina evaporada (a diferentes grados), de esta manera se modelaron líneas de mezcla (líneas en gris) teniendo como miembros finales al agua de mar y a las etapas de precipitación. Esta modelación se llevó a cabo mediante GWB^{TM} con el módulo REACT haciendo interactuar 2 aguas de diferente composición (obtenidas de la tabla 3.10), utilizando la base de datos termo_phrqpitiz.dat para salmueras. El archivo de salida devuelve la composición de la solución con diferentes fracciones de mezcla desde: $x_{\text{agua de mar}} = 1$ y $x_{\text{agua evaporada}} = 0$, $x_{\text{agua de mar}} = 0.9$ y $x_{\text{agua evaporada}} = 0.1$... hasta $x_{\text{agua de mar}} = 0$ y $x_{\text{agua evaporada}} = 1$. En este caso solo se utilizan la concentración de Cl^- y Br^- para trazarlas en el diagrama de la figura 3.14.

Los valores enriquecidos en la relación Cl^-/Br^- respecto a la LEAM (salmueras “secundarias”) corresponden a los pozos: Jolote 85, Juspí 1, (perteneciente al Cretácico Medio), Cárdenas 338 (al Cretácico Inferior), Jujo 14-D, Luna 38, Paredón 12 y 54-A y Tecominoacán 107 (al Jurásico Superior). Los datos ubicados sobre la LEAM cercanos al agua de mar, son aguas con baja concentración de Cl^- y Br^- , lo cual sugiere mezcla con aguas de baja salinidad (probablemente atrapada en sedimentos terciarios), posterior al

proceso de evaporación, dentro de este grupo de aguas se identificaron las muestras de los pozos: Saramako 1-2, Escuinte 23, Catedral 21, 67 y 87.

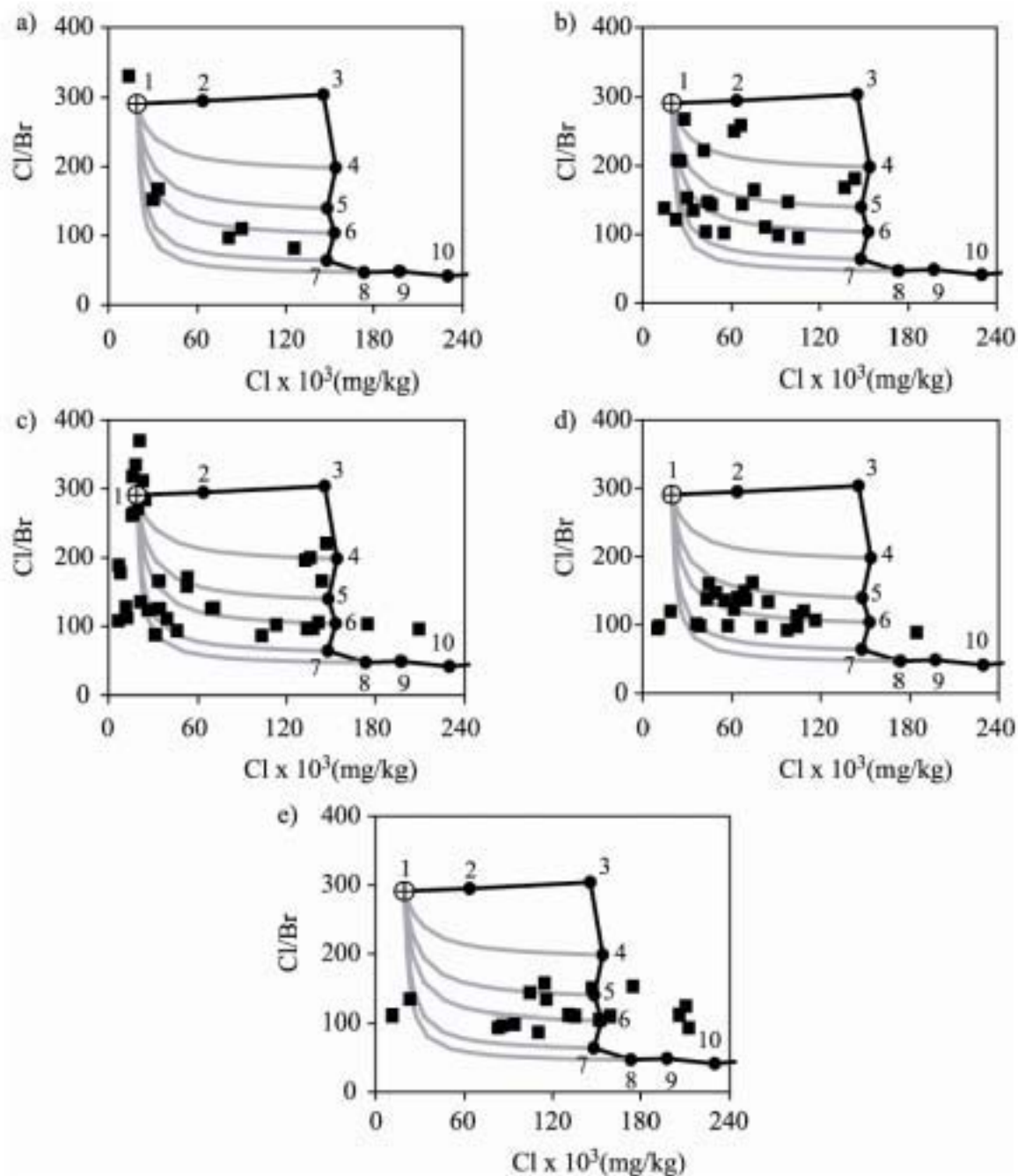


Figura 3.14. Comparación de la concentración Cl y Cl/Br de la LEAM y aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Etapas de precipitación: 1) agua marina; 2) yeso; 3), 4), 5) y 6) halita; 7) epsomita; 8) silvita; 9) y 10) carnalita. Líneas en gris, líneas de mezcla modeladas con TGWTM.

Los datos ubicados bajo la LEAM representan procesos de mezcla entre agua de mar y un agua de mar evaporada. Aguas ubicadas a la izquierda de las líneas de mezcla (bajo Cl^- , alto Br^-) son aguas posiblemente diluidas con aguas de baja salinidad o por la liberación in situ de H_2O por la deshidratación de fases minerales a partir de materia orgánica durante la diagénesis (Hanor, 1994).

Se comparan los datos de halógenos obtenidos en las aguas de formación de la Cuenca del Sureste con aguas de otras cuencas sedimentarias. La figura 3.15 se presenta el diagrama de Cl^- vs. Cl^-/Br^- , donde se presentan datos de agua de formación de cuencas en el mundo, los datos fueron extraídos de Kharaka, et al., 1987; Connolly, et al., 1990; Stueber, et al., 1992; Buzek y Michalíček, 1997; Cai, et al., 2004; Birkle et al., 2002 y Birkle y Angulo, 2005.

Las aguas de la Cuenca de Alberta (Connolly, et al., 1990), pertenecientes a profundidades de 1,000 a 2,000 desde el Cretácico Superior al Jurásico Medio presentan contenidos moderados de Cl^- ($< 95,000 \text{ mg/l}$) y bajas relaciones Cl^-/Br^- (100-200), lo que sugiere que el aporte de solutos fue principalmente por procesos de evaporación y limitados procesos de disolución de evaporitas, por lo que la mayoría de ellas son consideradas como salmueras “primarias”.

Las salmueras de la Cuenca salina de Mississippi (Kharaka, et al., 1987), obtenidas de zonas de producción conformadas por areniscas y calizas a profundidades de 1,900 a 4,000 m, se ubican sobre la LEAM cercanas al punto de precipitación del la silvita. Con concentraciones de Cl^- de 90,000 a 200,000 mg/l y relaciones moderadas de Cl^-/Br^- (80-150), lo que sugiere un aporte por disolución de evaporitas y evaporación de agua marina. Estas aguas presentan un comportamiento similar a las aguas de la Cuenca del Sureste, ya que se ubican en la misma zona y por las elevadas concentraciones de Cl^- ($>190,000 \text{ mg/l}$) en algunas muestras, se ubican sobre la LEAM por la alta interacción agua-sal.

La cuenca de Viena (Buzek y Michalíček, 1997), presenta los valores más bajos de concentración de Cl^- y Br^- de las aguas comparadas, por lo que se ubican en la parte izquierda baja del diagrama con concentraciones menores en Cl^- a las del agua de mar, teniendo comportamientos totalmente diferentes a la de la Cuenca del Sureste. Mientras que

las aguas pertenecientes a Central Tarim en China (Cai, et al., 2001), se ubican sobre la LEAM, cercanas al punto de precipitación del yeso, lo que sugiere que el principal aporte de solutos es la evaporación de agua de mar.

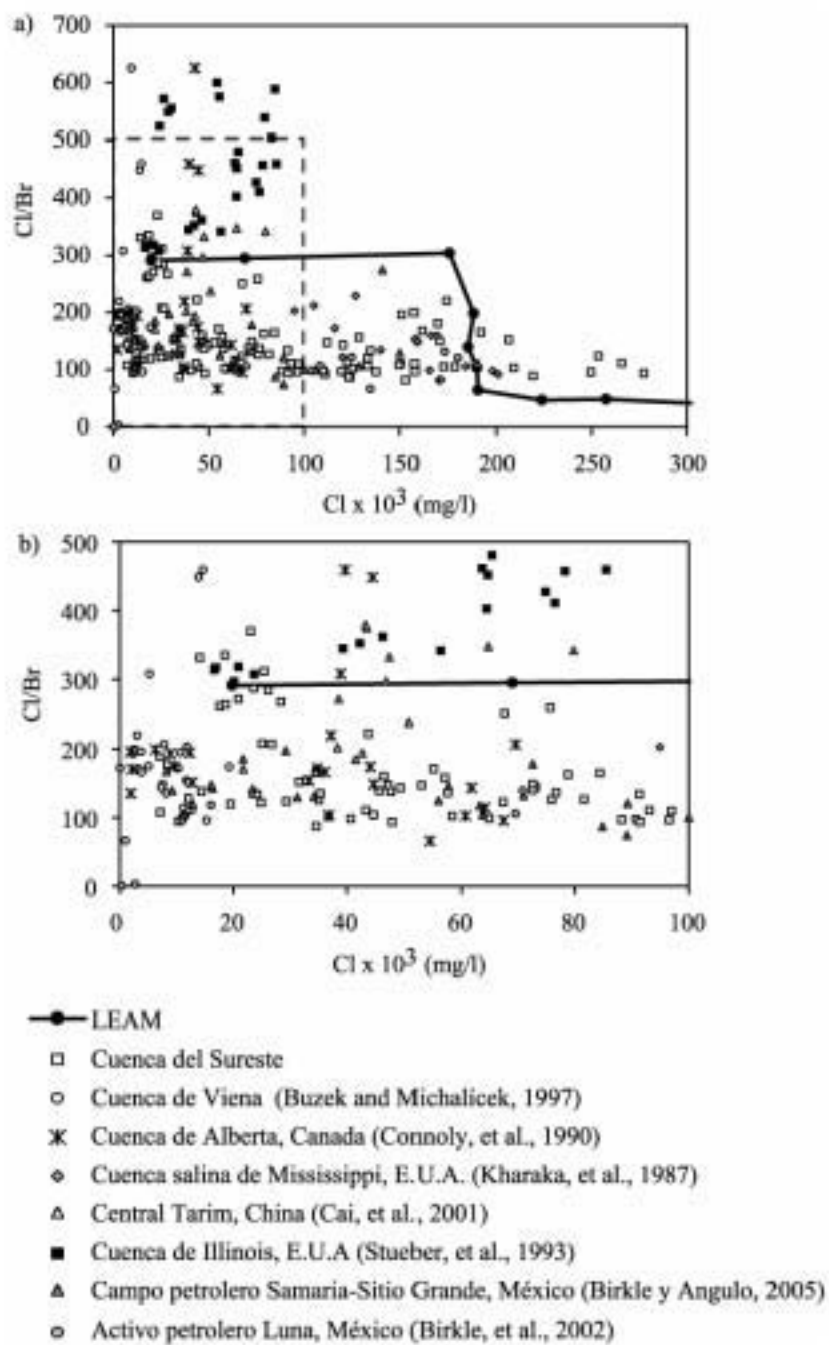


Figura 3.15. a) Comparación de la concentración Cl y Cl/Br de la LEAM y aguas de formación de diferentes cuencas en el mundo, b) ampliación de la zona en el recuadro cuadrículado.

Los trabajos de Birkle et al. (2002) y Birkle y Angulo (2005) en el activo Luna y en el Campo Samaria-Sitio Grande, son aguas de formación de la Cuenca del Sureste y los datos se traslapan con los obtenidos en este trabajo. Al igual que en las aguas de este trabajo, se presenta heterogeneidad en el contenido de Cl^- que va desde 19,780 a 180,000 mg/l. La única diferencia representativa es que ninguna de estas aguas llegó a ubicarse sobre la LEAM por lo que todas son consideradas como “primarias”. Por lo que uno de los principales aporte de solutos es la evaporación y la mezcla con aguas más concentradas.

3.2.5.1 Mezclas a partir de elementos conservativos (halógenos)

Las muestras localizadas bajo la LEAM (figura 3.14) son aguas que han experimentado mezclas. Suponiendo mezclas binaria ideal de agua marina y agua marina evaporada, se calculó el porcentaje de cada una de estas aguas en la salmuera actual. Para calcular estos porcentajes se trazaron curvas de mezcla teniendo como miembros finales al agua de mar y la muestra actual (intermedias de las líneas de mezcla modeladas) y se extrapolaron hasta la LEAM para determinar el contenido de Cl^- y Br^- en ese punto de evaporación. Conociendo la composición del miembro final extrapolado, se determinó el aporte (%) de cada uno de los componentes de la mezcla binaria.

Algunas muestras no se presentan en la tabla, debido a que se encontraban fuera de la zona de mezcla, ya sea por encontrarse enriquecidas en la relación Cl/Br respecto a la LEAM (salmueras secundarias en la figura 3.14), o bien por ser aguas con menor contenido de Cl^- que el agua de mar (AM). La tabla 3.12 presenta los porcentajes de agua de mar sin alterar (obtenidos de la extrapolación) en las salmueras y los procesos que posiblemente experimentaron.

En la figura 3.16 se traza el porcentaje de agua de mar vs. profundidad de yacimiento, se observa que las muestras pertenecientes al Jurásico tienen menor porcentaje de agua de mar original, siendo en su mayoría agua evaporada (reflejado también en sus altas salinidades), esto sugiere que son aguas de formación más antiguas y por lo tanto, más modificadas, por lo que el contenido de agua marina sin alterar debe ser limitado.

Tabla 3.12. Porcentaje de agua de mar sin alterar (% AM), en aguas de formación muestreadas en la Cuenca de Sureste.

Horizonte	Pozo	% AM	Horizonte	Pozo	%AM
Terciario	Agave 242	53.3	K med.	Catedral 43	97.6
Terciario	Castarrical 21	19	K med.	Catedral 67	SID
Terciario	El Golpe 3T	92	K med.	Catedral 85	99.5
Terciario	El Golpe 32	89.6	K med.	Catedral 87	SID
Terciario	Santuario 34-D	47.2	K med.	Cunduacán 13	74.6
Terciario	Saramako 1-2	SID	K med.	Escuintle 23	SID
K sup.	Agave 42	41	K med.	Fénix 2	11
K sup.	Agave 52	89	K med.	Giraldas 4	SD
K sup.	Agave 53	92.2	K med.	Giraldas 24	79.6
K sup.	Agave 62	81.6	K med.	Giraldas 52	SD
K sup.	Agave 71	57	K med.	Jolote 23	8.7
K sup.	Agave 73	45.3	K med.	Jolote 45	36.4
K sup.	Agave 201	35	K med.	Jolote 63	14
K sup.	Agave 512	82.3	K med.	Jolote 85	SIAE
K sup.	Agave 611	72.9	K med.	Juspí 1	SIAE
K sup.	Agave 721	79.4	K med.	Luna 12-B	SD
K sup.	Comoapa 1-A	63	K med.	Luna 16	SD
K sup.	Comoapa 21	52.4	K med.	Mundo Nuevo 2A	3.6
K sup.	Escuintle 201	6.6	K med.	Mundo Nuevo 51	13.5
K sup.	Múspac 2	83.8	K med.	Níspero 80	29.9
K sup.	Múspac 14	97.2	K med.	Pijije 1-A	5.7
K sup.	Múspac 21	95.5	K med.	Sen 63	SD
K sup.	Múspac 42	67.4	K med.	Sen 111	89
K sup.	Múspac 53	63.8	K med.	Sen 121	62.6
K sup.	Múspac 96	93.5	K med.	Sitio Grande 70	61.1
K sup.	Níspero 96	SD	K med.	Sitio Grande 80	88.8
K sup.	Pijije 41	11	K med.	Sitio Grande 90	SD
K sup.	Saramako 1	SD	K inf.	Arroyo Zanapa 1	36.6
K med.	Artesa 35	74.3	K inf.	Cactus 8	80.8
K med.	Cactus 4D	SD	K inf.	Cactus 65	10.5
K med.	Cactus 85	85.1	K inf.	Cactus 73	50.2
K med.	Cactus 107	94.7	K inf.	Cactus 302	32.3
K med.	Caparroso 15	9.6	K inf.	Cactus 341	67.6
K med.	Carmito 11	SD	K inf.	Cactus 1045	66.1
K med.	Carmito 25	SD	K inf.	Cactus 1057	62.1
K med.	Catedral 3	95.7	K inf.	Cárdenas 129	54.2
K med.	Catedral 21	SID	K inf.	Cárdenas 318	41

Tabla 3.12. (Continuación).

Horizonte	Pozo	% AM	Horizonte	Pozo	%AM
K inf.	Cárdenas 338	SIAE	J sup.	Edén 67	31
K inf.	Cárdenas 358	36.1	J sup.	Jacinto 2	12.9
K inf.	Copanó 43	77.1	J sup.	Jacinto 11	1.2
K inf.	Jacinto 15	SD	J sup.	Jujo 14-D	SIAE
K inf.	Níspero 90	85.3	J sup.	Jujo 504	16.1
K inf.	Níspero 98-A	SD	J sup.	Luna 12-1	2.2
K inf.	Río Nuevo 1	58.3	J sup.	Luna 14-A	25.9
K inf.	Río Nuevo 1051	73.1	J sup.	Luna 18	27.3
K inf.	Río Nuevo 1062	82.5	J sup.	Luna 34	34
K inf.	Samaria 107	61.1	J sup.	Luna 38	SIAE
K inf.	Sitio Grande 921	82.2	J sup.	Paredón 2	43.9
K inf.	Sitio Grande 1001	SD	J sup.	Paredón 12	SIAE
K inf.	Sitio Grande 1011	87.2	J sup.	Paredón 54-A	SIAE
K inf.	Sunuapa 11	SID	J sup.	Tecominoacán 107	SIAE
J sup.	Bellota 116-A	SD	J sup.	Tecominoacán 129	SD
J sup.	Bellota 159	52	J sup.	Tecominoacán 468	SIAE
J sup.	Chipilín 3	49.9			

SD = salmuera diluida: aguas ubicadas bajo la LEAM, con menor contenido de Cl⁻ que el AM;
 SID = salmuera interaccionada y diluida: salmueras ubicadas sobre la LEAM con bajas concentraciones de Cl⁻ y alta relación Cl/Br;
 SIAE = salmuera interaccionada y altamente evaporada: salmueras que por sus altos contenido de Cl⁻ y moderadas relaciones Cl/Br se ubican a la derecha de la LEAM en las zonas de mayor evaporación e interacción con cuerpos evaporíticos.

Las aguas de formación muestreadas correspondientes al Terciario y Cretácico presentan porcentajes de agua de mar variables, algunas incluso son en su mayoría composición de agua de mar sin alterar. En el Cretácico esta heterogeneidad puede ser debida al aislamiento hidráulico y por su litología, siendo en su mayoría carbonatos, lo que permite el fracturamiento hidráulico y por lo tanto una mayor migración de aguas que favorece la mezcla entre los diferentes tipos de agua.

El muestreo limitado de aguas referentes al Terciario no permite hacer una correcta interpretación acerca de la variación en las mezclas. Esta interpretación acerca de los porcentajes de mezcla solo nos permite darnos una idea generalizada acerca de la evolución que han experimentado las aguas, con la limitante de suponer mezclas binarias.

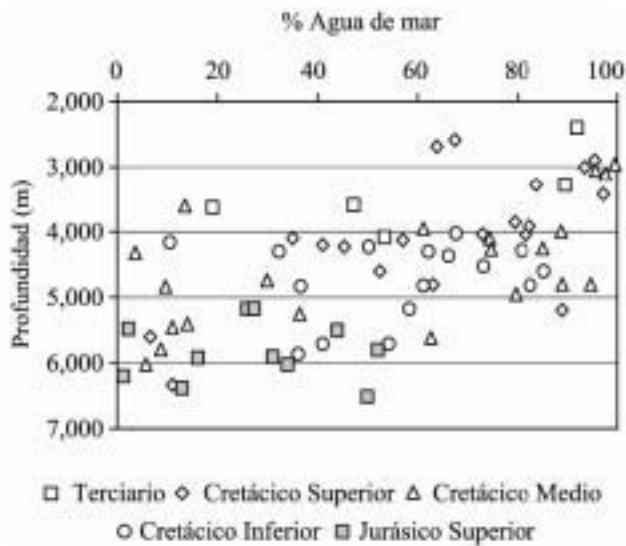


Figura 3.16. Porcentajes de agua de mar inicial que contienen las aguas de formación (suponiendo mezclas binarias) obtenidos a partir de curvas de mezcla por extrapolación, en función de la profundidad promedio del horizonte al que pertenece. Muestras de agua de formación referente al Jurásico contienen porcentajes menores de agua de mar original que los campos muestreados pertenecientes al Terciario y Cretácico.

3.3. Isotopía

Se analizan los isótopos estables D, ^{13}C , ^{18}O (SMOW y PDB) y el isótopo radiogénico ^{87}Sr , los datos obtenidos se presentan en la tabla 3.13.

3.3.1 Relaciones isotópicas estables $\delta^{18}\text{O}$ y δD

Los isótopos estables de ^{18}O y D son utilizados como indicadores del origen de aguas de formación y permiten identificar el origen de solutos o diferenciar entre los procesos involucrados en el aumento de la salinidad de las aguas. La composición isotópica del agua marina es muy estable, lo que le da una marca conservativa que permite el trazado de la mezcla del agua de mar con salmueras evaporadas. Difiere de la composición isotópica de las salmueras principalmente por el enriquecimiento por evaporación, como proceso altamente fraccionante.

La figura 3.17 a) presenta la composición de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de aguas de formación de diferentes cuencas sedimentarias en Norteamérica (recopilados por Sheppard, 1986), la mayoría de

estas aguas provienen de profundidades de entre 500 y 3,700 m. En general las aguas de las cuencas sedimentarias son diferentes y se ubican a la derecha de la LMM por el efecto de evaporación que las enriquece en el isótopo pesado. Las aguas que presentan bajos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (cerca de 0‰), son por lo general las menos salinas y se ubican cerca de la línea meteórica mundial (LMM). La mayoría de las rocas que almacenan a estas aguas son de origen marino y tienen edades desde el Ordoviciano.

Los valores isotópicos muestran variación con la latitud, similar a la que muestran las aguas superficiales, así las aguas de la Cuenca de la Costa del Golfo son mucho más pesadas que las de la Cuenca de Alberta de acuerdo a la figura 3.17. Esto sugiere que la fuente primaria de las aguas debe ser el agua de lluvia local, sin embargo la dispersión de valores dentro de una misma cuenca y las distintas pendientes de las rectas, indican la evolución y particularidades en cada cuenca, por ejemplo la existencia de contaminación por rocas silicatadas o carbonatadas, arcillas e hidrocarburos o también mezcla con aguas meteóricas.

En la figura 3.17 b) se añadió la composición isotópica de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas de la Cuenca del Sureste, se observa comportamiento similar al de la Cuenca de Illinois y California, las cuales que presentan enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ por procesos de evaporación e interacción con carbonatos. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ se incrementan proporcionalmente con la salinidad, temperatura y en algunos casos también aplica al comportamiento del δD , lo cual no se refleja en las aguas de formación de este trabajo.

Los datos más alejados de la LMM son característicos del intercambio isotópico con minerales sedimentarios ricos en ^{18}O (particularmente carbonatos). Los datos se ubican en una tendencia general a la derecha del valor del agua de mar y tienden a alejarse de la LEAM conforme aumenta su grado de evaporación y al mismo tiempo su salinidad en las aguas.

Tabla 3.13. Composición isotópica de aguas de formación de la Cuenca de Sureste

Horizonte	Pozo	δD ‰	$\delta^{13}C$ ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰	$\delta^{18}O_{PDB}$ ‰	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Terciario	Agave 242	-13	-	5.00	-	-
Terciario	Castarrical 21	-13.54	-	11.93	-	-
Terciario	El Golpe 3T	-2.87	-	-0.80	-	-
Terciario	El Golpe 32	-8.71	-	1.38	-	-
Terciario	Santuario 34-D	-15.61	-	1.24	-	-
Terciario	Saramako 1-2	-13	-	3.00	-	-
K Superior	Agave 52	-16	-	8.00	-	-
K Superior	Agave 53	-24.5	-	2.49	-	-
K Superior	Agave 62	-25.57	-	3.32	-	-
K Superior	Agave 71	-24.74	-	3.18	-	-
K Superior	Agave 73	-13	-	6.00	-	-
K Superior	Agave 201	-14	-	6.00	-	-
K Superior	Agave 512	-21	-	5.00	-	-
K Superior	Agave 611	-19	-	5.00	-	-
K Superior	Agave 721	-20	-	6.00	-	-
K Superior	Comoapa 1-A	-11.23	-	8.17	-	-
K Superior	Comoapa 21	-10.94	-	8.76	-	-
K Superior	Escuintle 201	-20.89	-	11.15	-	-
K Superior	Múspac 2	-16.19	-	-1.21	-	-
K Superior	Múspac 14	-18.56	-	-1.35	-	-
K Superior	Múspac 21	-	-21.89	-16.27	-	-
K Superior	Pijije 41	-19.98	-	10.28	-	-
K Superior	Saramako 1	-13	-	2.00	-	-
K Medio	Artesa 35	-12.27	10.07	1.08	-2.77	0.707434
K Medio	Cactus 4-D	-20.12	-	-4.06	-	-
K Medio	Caparroso 15	-19.9	-	10.91	-	-
K Medio	Carmito 11	-16.79	-	-2.51	-	-
K Medio	Catedral 3	-12.88	-	-0.74	-	-
K Medio	Catedral 21	-15.7	0.33	-1.91	2.93	0.709170
K Medio	Catedral 87	-	-19.43	-	-12.53	0.708947
K Medio	Cunduacán 13	-17.4	-	3.10	-	-
K Medio	Escuintle 23	-0.83	-	8.73	-	-
K Medio	Fénix 2	-14.51	-15.43	9.92	-8.67	0.709922
K Medio	Giraldas 24	-9.95	-	9.66	-	-
K Medio	Giraldas 52	-	-14.94	23.68	-7.01	0.709324
K Medio	Jolote 23	-9.7	-	9.45	-	-
K Medio	Jolote 45	-12.36	-16.21	10.38	-8.46	0.708513

Tabla 3.13. (Cont...).

Horizonte	Pozo	δD ‰	$\delta^{13}C$ ‰	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰	$\delta^{18}O_{PDB}$ ‰	$^{87}Sr/^{86}Sr$
K Medio	Jolote 85	-18.21	-	8.37	-	-
K Medio	Juspí 1	-20.44	-16.03	10.51	-9.83	0.708625
K Medio	Mundo Nuevo 2-A	-15.88	-	7.53	-	-
K Medio	Mundo Nuevo 51	-17.95	-15.39	6.82	-8.29	0.708481
K Medio	Níspero 80	-20.81	-	8.67	-	-
K Medio	Pijije 1-A	-20.48	-	12.28	-	-
K Medio	Sen 63	-13.34	-	8.90	-	-
K Medio	Sen 121	-21.96	-	8.37	-	-
K Medio	Sitio Grande 70	-16.86	-	3.64	-	-
K Inferior	Arroyo Zanapa 1	-14.84	-	8.12	-	-
K Inferior	Cactus 8	-26.01	-	3.13	-	-
K Inferior	Cactus 73	-15.31	-	5.00	-	-
K Inferior	Cárdenas 129	-11.05	-	9.45	-	-
K Inferior	Cárdenas 358	-19.1	-	7.82	-	-
K Inferior	Copanó 43	-9.92	-12.48	3.83	-2.30	0.709034
K Inferior	Níspero 90	-15.93	-	5.41	-	-
K Inferior	Río Nuevo 1	-8.91	-	8.31	-	-
K Inferior	Río Nuevo 1051	-6.09	-	9.05	-	-
K Inferior	Samaria 107	-15.56	-	6.75	-	-
K Inferior	Sitio Grande 1001	-18.99	-	-2.26	-	-
K Inferior	Sunuapa 11	-14.02	-3.53	6.14	8.02	0.709386
J Superior	Bellota 116-A	2.1	-	6.31	-	-
J Superior	Bellota 159	-8.26	-	8.95	-	-
J Superior	Chipilín 3	-7.16	-	7.44	-	-
J Superior	Edén 67	-12.48	-	10.84	-	-
J Superior	Jacinto 2	-14.4	-	10.57	-	-
J Superior	Jacinto 11	-16.98	-14.60	10.36	-9.69	0.708194
J Superior	Jujo 14-D	-16.4	-	11.48	-	-
J Superior	Jujo 504	-17.7	-16.74	8.53	-10.79	0.708273
J Superior	Luna 12-1	-16.07	-	12.04	-	-
J Superior	Luna 14-A	-20.47	-	12.00	-	-
J Superior	Luna 34	-19.34	-	12.74	-	-
J Superior	Paredón 2	-14.53	-	7.96	-	-
J Superior	Paredón 12	-15.55	-16.13	10.43	-9.64	0.708437
J Superior	Tecominoacán 107	-25.23	-16.51	9.54	-11.57	0.709015
J Superior	Tecominoacán 129	-9.09	-	8.94	-	-

- = No analizado

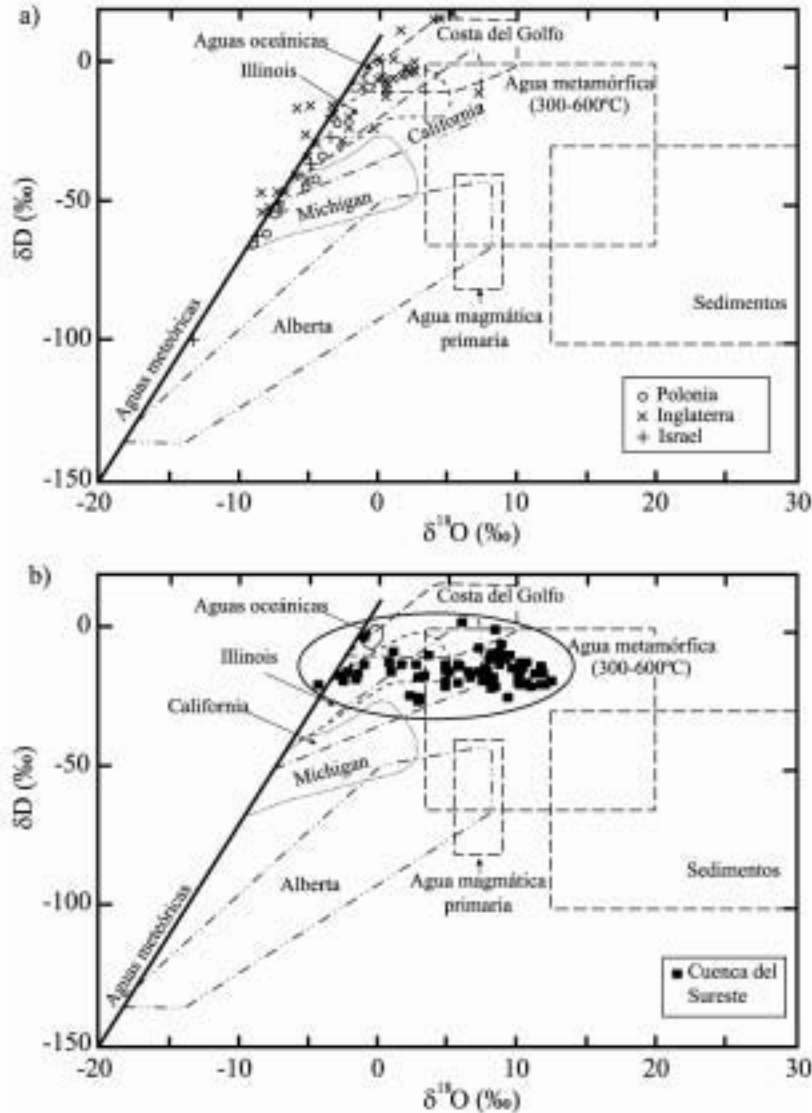


Figura 3.17. Composición isotópica y campos de agua de formación, agua marina, agua meteórica, agua metamórfica, agua magmática y rocas comunes sedimentarias (datos recopilados por Sheppard, 1986): a) datos de cuencas sedimentarias de Polonia, Inglaterra e Israel y b) con los datos isotópicos generales totales de la Cuenca del Sureste obtenidos en este trabajo.

Los cambios en δD son más complicados de entender, esta relación se ve modificada por la mezcla de aguas de formación, intercambio con H_2S (el cual es disminuido en δD con respecto al agua), fraccionamiento isotópico e intercambio con otros minerales con hidrógeno. El valor de δD para las aguas con SDT mayores a 200,000 es más negativo que -55 ‰ . La figura 3.18 muestra el diagrama de δD vs. $\delta^{18}O$ de las muestras pertenecientes a los pozos analizados de la Cuenca del Sureste.

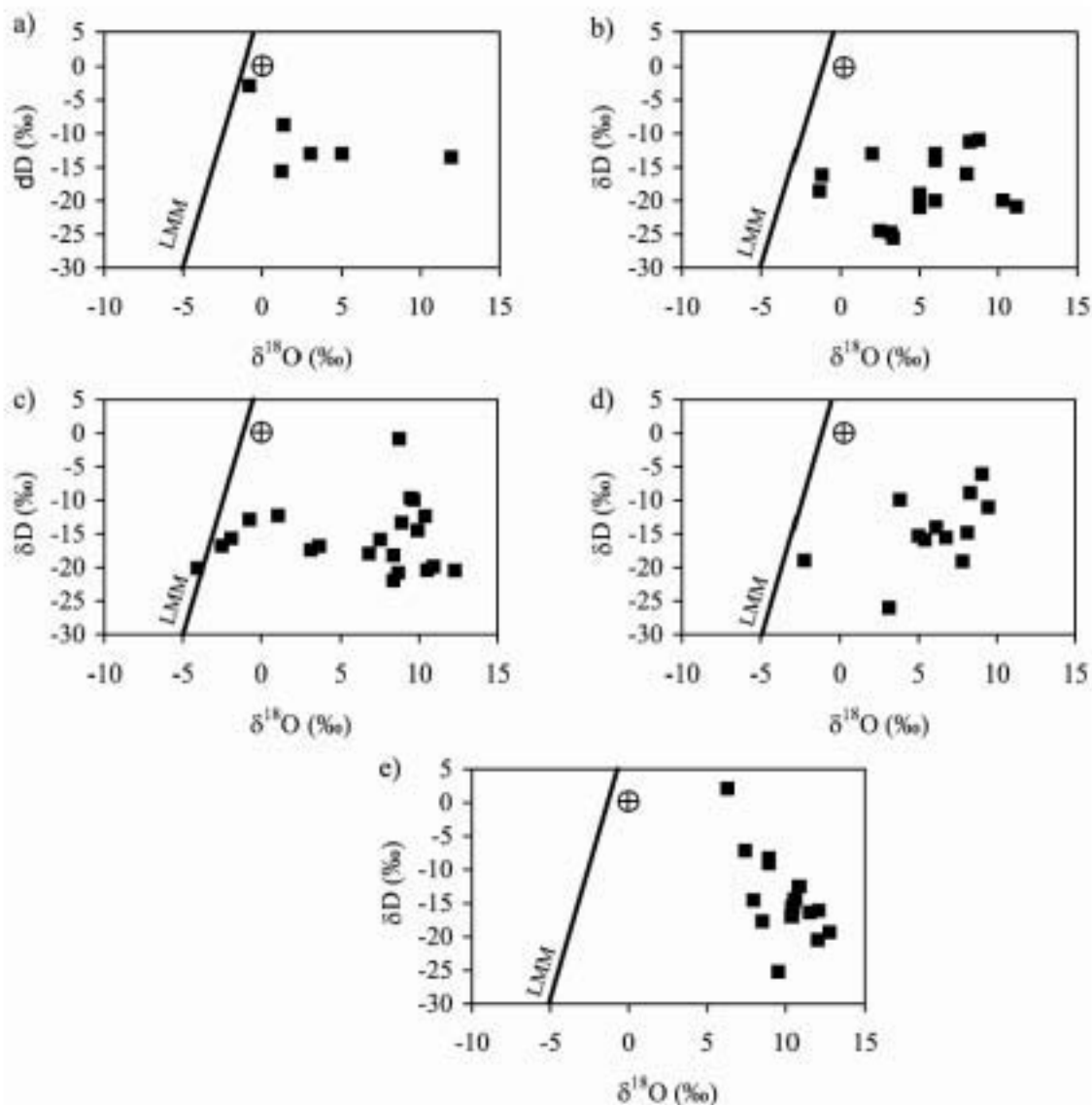


Figura 3.18. Composiciones isotópicas de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los datos se ubican a la derecha de la LMM en el área de alto grado de evaporación y de intercambio isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ con rocas carbonatadas (Círculo blanco cruzado: agua de mar).

Estos datos presentan un panorama general de los tipos de agua analizados en la Cuenca del Sureste y la LMM (línea continua). Estas aguas provienen de profundidades de 2,342 hasta 6,311 m de profundidad. En particular se observa que tanto los valores de $\delta^{18}\text{O}$ como los de δD muestran una dispersión considerable y que las salmueras menos salinas tienden a ubicarse más cerca de la LMM. Las muestras recuperadas en el Jurásico presentan valores enriquecidos en $\delta^{18}\text{O}$ respecto a las muestras más superficiales, lo que sugiere mayor

evaporación e interacción con rocas carbonatadas, que de acuerdo a este trabajo son la principal fuente de incremento de $\delta^{18}\text{O}$ (figura 3.18).

Calculando el promedio de los valores para $\delta^{18}\text{O}$ por horizonte se obtuvo: Terciario: 3.62 ‰, Cretácico Superior: 5.70 ‰, Cretácico Medio: 7.42 ‰, Cretácico Inferior: 5.95 ‰ y Jurásico Superior: 9.88 ‰, se observa que las aguas provenientes de menor profundidad son las menos evaporadas de la cuenca. El dato ubicado a la izquierda de la LMM [Cactus 4-D, figura 3.18 c)] sugiere que es agua de poro en sedimentos de la antigua corteza oceánica y su composición esta controlada por minerales ricos en oxígeno y bajas temperaturas de intercambio isotópico (Sheppard, 1986). En la figura 3.19, se observa la tendencia de aumento de $\delta^{18}\text{O}$ respecto al contenido de SDT principalmente por evaporación de las aguas de formación.

De acuerdo a la ecuación de Rayleigh (ecuación 1.4), el contenido de $\delta^{18}\text{O}$ se incrementa exponencialmente con la pérdida de agua en el sistema, como se muestra en la figura 3.20.

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \times 1000 \quad (1.2)$$

$$R = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (1.4)$$

Haciendo un reacomodo de la ecuación 1.4, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_0} &= f^{(\alpha-1)} & \ln \frac{R}{R_0} &= \ln f^{(\alpha-1)} & \ln R - \ln R_0 &= (\alpha - 1) \ln f \\ R &= R_0 + (\alpha - 1) \ln f \end{aligned} \quad (3.1)$$

Donde R_0 es la relación del substrato original, R la relación actual, f la fracción del substrato restante, α el factor de fraccionamiento y ε el factor de enriquecimiento. En este trabajo se considera que las aguas son mezclas binarias de agua marina y agua marina evaporada. La composición del agua evaporada es posible determinarla en función del contenido de Br^- (con los datos de la LEAM recopilados por Fontes y Matray, 1993a) por

ser un elemento conservativo durante la de evaporación y el Mg^{2+} por ser conservativo hasta el inicio de la precipitación de sulfatos de Mg^{2+} (McCaffrey et al., 1987).

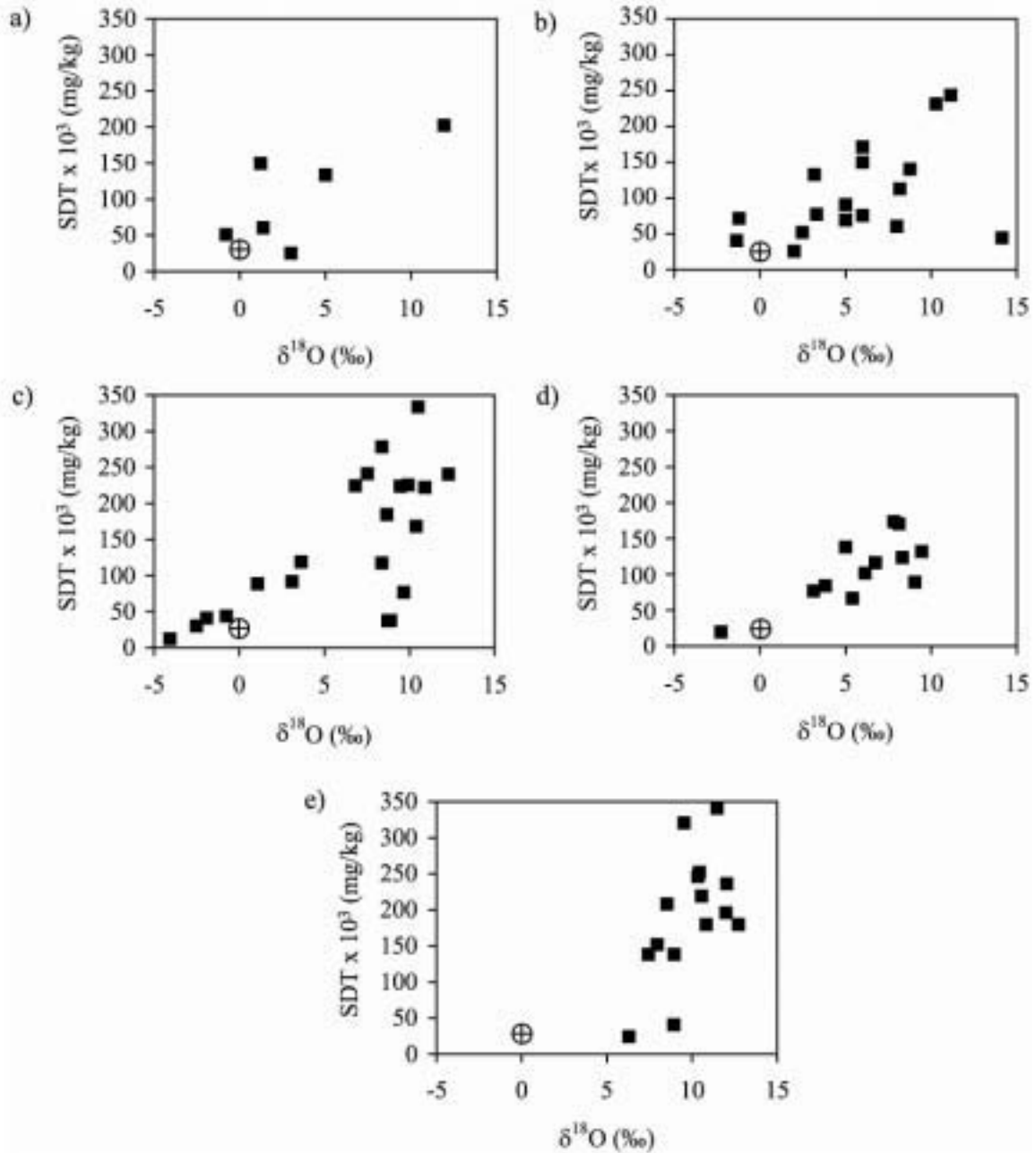


Figura 3.19. Diagrama de $\delta^{18}O$ vs. SDT de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los valores de $\delta^{18}O$ se enriquecen con el aumento de la salinidad, lo cual ocurre generalmente por la evaporación y por interacciones con rocas carbonatadas (círculo blanco cruzado: agua de mar).

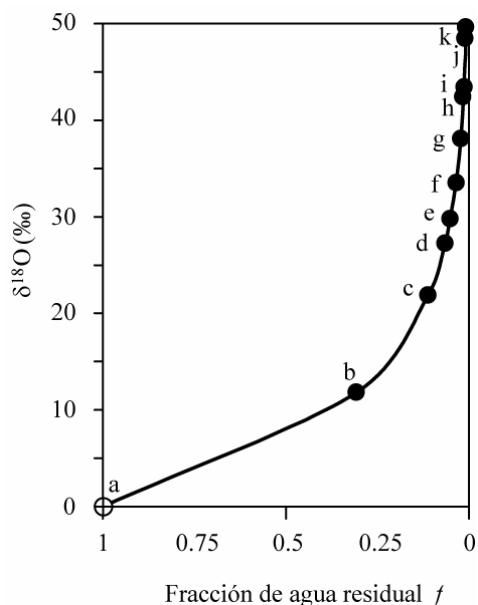


Figura 3.20. Cambio isotópico en un sistema cerrado en condiciones del fraccionamiento de Rayleigh para evaporación de agua de mar con un factor de fraccionamiento $\alpha = 1.01$, con composición inicial de $\delta^{18}\text{O} = 0.0$. Se presenta la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ para la fracción residual del agua no evaporada. a) agua marina, b) yeso, c), d), e) y f) halita, g) epsomita, h) silvita, i), j) carnalita y k) bischofita (modificada de Kendall y Doctor, 1994).

Tabla 3.14. Composición de SDT, Br, fracción de agua residual y $\delta^{18}\text{O}$ en la LEAM (Datos extraídos de Fontes y Matray, 1993a).

Etapa	SDT mol/l	Br mol/l	f agua (interpolada)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Agua de mar	1.14	0.00085	1	0.00
Principio de yeso	3.96	0.00292	0.308	11.78
Principio de halita	9.95	0.00723	0.114	21.72
Halita	10.49	0.01188	0.066	27.18
Halita	10.14	0.01660	0.052	29.57
Halita	11.21	0.02290	0.033	34.11
Principio de epsomita	11.12	0.03716	0.022	38.17
Principio de silvita	11.58	0.05969	0.014	42.69
Principio de carnalita	12.32	0.06632	0.013	43.43
Carnalita	13.82	0.09235	0.008	48.28
Principio de bischofita	15.09	0.09423	0.007	49.62

Conociendo la composición del agua evaporada es posible determinar el grado de evaporación ($Mg_{\text{salmuera}}/Mg_{\text{AM}}$), la fracción residual en el sistema y el contenido de $\delta^{18}\text{O}$ en la solución en todos los puntos donde se genera una mezcla (miembro final) con la

ecuación de Rayleigh (tabla 3.14). Determinando el aporte de $\delta^{18}\text{O}$ por evaporación se puede asociar algunos procesos de intercambio de oxígeno con rocas y por lo tanto determinar si existió interacción agua-carbonatos.

Debido a que las aguas se mezclan conservativamente respecto a su composición isotópica (es decir que son intermediarios de la solución inicial y final “miembros finales”), es posible determinar el contenido de isótopos de la mezcla. Se determinó el porcentaje de agua de mar (sin alterar) en la mezcla binaria de las aguas de formación de la Cuenca del Sureste (figura 3.16). La concentración de $\delta^{18}\text{O}$ para el agua de mar es 0 ‰, y la concentración del agua evaporada es posible determinarla en función de la ley de Rayleigh a partir de la fracción de agua residual (determinada a partir de elementos conservativos).

Se conoce el valor de $\delta^{18}\text{O}$ de la solución inicial (agua de mar $\delta^{18}\text{O} = 0$ ‰) y final (salmuera actual), por lo que es posible determinar el contenido de $\delta^{18}\text{O}$ de la mezcla en función del porcentaje de agua mezclada sin considerar el efecto de interacción agua-carbonato. Considerando la diferencia entre el valor calculado de $\delta^{18}\text{O}$ de la mezcla y el valor de $\delta^{18}\text{O}$ obtenido en el laboratorio, es posible determinar el aporte de $\delta^{18}\text{O}$ por otros procesos que experimentó el agua de formación que la llevaron al valor actual de $\delta^{18}\text{O}$.

En la figura 3.21 se presentan los datos de fracción de agua residual (f) (agua restante de la evaporación) vs. $\delta^{18}\text{O}$. Los cuadros negros representan el valor $\delta^{18}\text{O}$ del agua evaporada (LEAM) que se mezcló con agua de mar inicial ($\delta^{18}\text{O} = 0$). Al solamente mezclarse con agua evaporada (de acuerdo con los porcentajes calculados a partir de las relaciones de Cl/Br) el valor esperado de la mezcla serían los cuadros grises, disminuyendo el valor de $\delta^{18}\text{O}$ por el aporte de agua con menor contenido de $\delta^{18}\text{O} = 0$.

Sin embargo los valores obtenidos de $\delta^{18}\text{O}$ en la salmuera actual (cuadros blancos) son aún más bajos, debido al aporte de $\delta^{18}\text{O}$ del intercambio del O con las rocas carbonatadas.

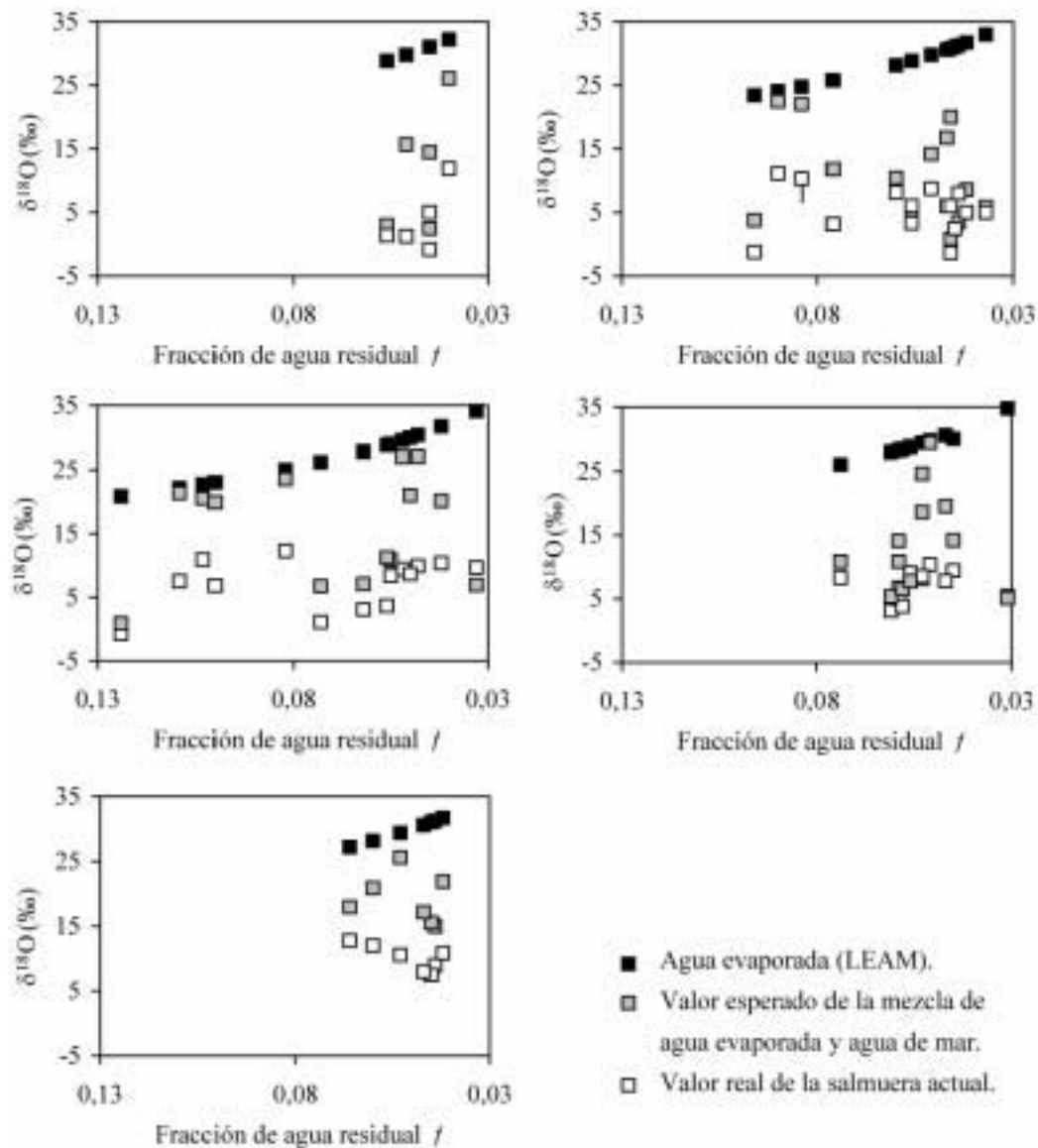


Figura 3.21. Diagrama de la fracción de agua residual (no evaporada enriquecida en $\delta^{18}\text{O}$) (f) vs. $\delta^{18}\text{O}$ de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste de horizontes pertenecientes al: a) Terciario, b) Cretácico Superior, c) Cretácico Medio, d) Cretácico Inferior y e) Jurásico Superior. Los cuadros negros representan el “miembro final” evaporado de acuerdo al comportamiento de la LEAM. Cuadros en gris representan la variación en el contenido esperado de $\delta^{18}\text{O}$ de acuerdo con el porcentaje de mezcla calculado con halógenos. Cuadros blancos el valor obtenido de laboratorio de la salmuera actual. Las variaciones entre los cuadros grises y blancos representan interacciones agua-carbonatos (cuando se presenta disminución en $\delta^{18}\text{O}$).

La figura 3.22 presenta el diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD para las muestras que presentaron los mayores contenidos de Cl^- de la tabla 3.11. El contenido de $\delta^{18}\text{O}$ se encuentra en un intervalo de 7.53 a 14.14 ‰ (14.14 ‰ para el pozo Múspac 21) en las zonas más alejadas de la LMM. La mayoría de estos pozos se ubicaron como salmueras secundarias

(disolución de evaporitas) de acuerdo al diagrama de Cl-Cl/Br (figura 3.14) y presentan bajos porcentajes de agua marina (análisis de mezclas): Escuintle 201: 6.6%, Jolote 23: 8.7%, Mundo Nuevo 2-A: 3.6%, Pijije 1-A: 5.7, Luna 12-1: 2.2% y Jacinto 11: 1.2%, siendo en mayoría es agua evaporada o interaccionada. Esto demuestra que gran parte de los SDT fueron aportados por evaporación, sin embargo los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD confirman la influencia de cuerpos carbonatados mientras que los valores de salinidad obtenidos sugieren altas interacciones con diapiros.

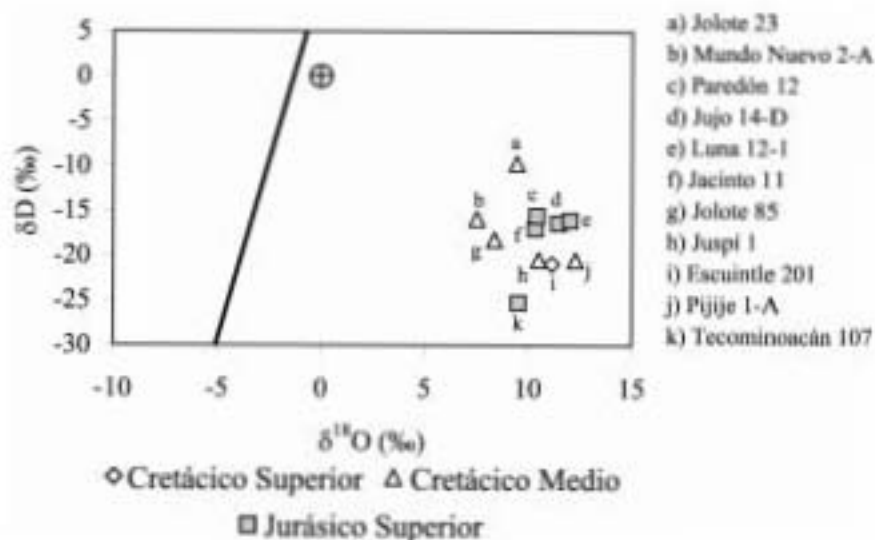


Figura 3.22. Composiciones isotópicas de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste que presentaron contenidos altos de Cl^- ($>169,000$ mg/kg). Los datos se ubican en el área de evaporación, pero sus valores representan una alta influencia de disolución de sales (Círculo blanco cruzado: agua de mar).

3.3.2 Relación isotópica estable $\delta^{13}\text{C}$

El valor $\delta^{13}\text{C}$ (‰) PDB describe la composición isotópica de especies disueltas de carbón tales como HCO_3^- , $\text{CO}_{2(ac)}$, $\text{CH}_{4(ac)}$ y ácidos orgánicos. Los dos yacimientos más importantes de carbón en cuencas sedimentarias son los carbonatos marinos ($\delta^{13}\text{C}$ de ± 4) y el carbono orgánico ($\delta^{13}\text{C}$ de -10 a -35 ‰). Se realizaron análisis de $\delta^{13}\text{C}$ a 15 muestras de aguas de formación de la Cuenca del Sureste (tabla 3.13), reportándose valores de $\delta^{13}\text{C}$ CID en un intervalo de -21.89 ‰ (Múspac 21) a $+10.07$ ‰ (Artesa 35). De acuerdo a Carothers y Kharaka (1980) estos valores representan una clara disolución de carbonatos y la

oxidación de carbón reducido produciendo bicarbonato, tal como se presenta en los valores de alcalinidad del anexo 1.

La figura 3.23 (modificada de Birkle et al., 2002) muestra los intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ en ambientes naturales. El CO_2 atmosférico se caracteriza por un valor promedio de $\delta^{13}\text{C}$ cercano a -7 ‰, mientras que en procesos biogénicos tales como la respiración y el cultivo de composta de plantas en suelos no saturados se genera CO_2 con valores de -20 a -30 ‰ en áreas húmedas y -25 a 7 ‰ en regiones que van de áridas a semiáridas. Los carbonatos de cuencas sedimentarias reportan valores de ± 0 ‰; el aceite crudo es similar al carbón con un intervalo de -34 a -18 ‰; para el $\text{CO}_{2(g)}$ los valores van desde -5 a -8 ‰. La generación de metano por bacterias produce variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ de -50 a -93 ‰, mientras que para metano biogénico y magmático fluctúa entre -52 y -12 ‰. El metano termo-catalítico varía de -25 a -38 ‰ (para mayor información de estos valores ver Birkle et al., 2002).

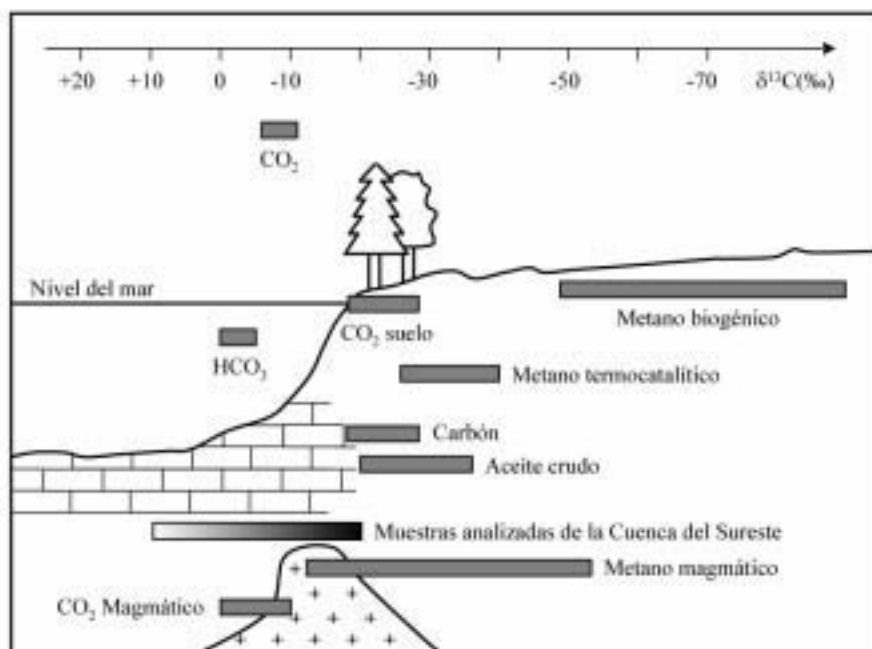


Figura 3.23. Comparación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de algunas muestras de agua de los campos petroleros Múspac, Catedral, Fénix, Giraldas, Jolote, Juspí, Mundo Nuevo, Copanó, Jacinto, Jujo, Paredón y Tecominoacán, con los intervalos de $\delta^{13}\text{C}$ de algunos sistemas ambientales (modificada de Birkle et al., 2002).

En la Cuenca del Sureste, se detectaron valores de $\delta^{13}\text{C}$ heterogéneos, encontrándose la mayoría de las muestras analizadas en un intervalo -21.89 a -12.48 ‰, solo tres muestras

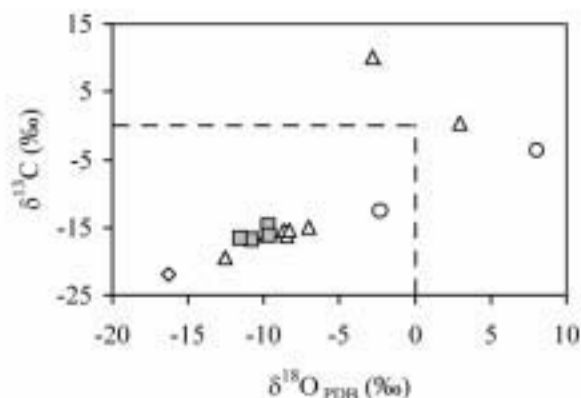
del Cretácico Medio presentan valores positivos: Artesa 35 (+10.7 ‰), Catedral 21 (+0.33 ‰) y Sunuapa 11 (-3.53‰), lo que sugiere que experimentaron mayor interacción con carbonatos que los otros 12 restantes (Múspac 21, Catedral 87, Fénix 2, Giraldas 52, Jolote 45, Juspí 1, Mundo Nuevo 51, Copanó 43, Jacinto 11, Jujo 504, Paredón 12 y Tecominoacán 107).

El pozo Múspac 21 ($\delta^{13}\text{C} = -21.89 \text{ ‰}$) presenta también el valor más negativo de $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras analizadas, lo que sugiere que precipitó calcita a la solución. Un aumento en la concentración del $\delta^{13}\text{C}$ es indicativo de mayor intercambio isotópico con carbonatos y por lo tanto una mayor interacción agua-roca, así como el decremento de $\delta^{13}\text{C}$ del CID es un indicativo de la precipitación de calcita.

De acuerdo a Birkle et al. (2005) los valores altamente negativos pueden deberse a la influencia de alguna entrada atmosférica previa. Aguilar (2001) sugiere una infiltración reciente de agua meteórica en el yacimiento debida a la alta precipitación (arriba de 5000 mm/año) y a su movimiento en la cuenca por las velocidades de infiltración (30%) en el área de Tabasco.

La figura 3.24 presenta el diagrama de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ donde se presentan los datos para los pozos Múspac 21 (Cretácico Superior), Artesa 35, Catedral 21, Catedral 87, Fénix 2, Giraldas 52, Jolote 45, Juspí 1 y Mundo Nuevo 51 (Cretácico Medio), Copanó 43, Sunuapa 11 y Jacinto 11 (Cretácico Inferior), Jujo 504, Paredón 12 y Tecominoacán 107 (Jurásico Superior). La mayoría de los valores obtenidos son negativos, exceptuando para las muestras catedral 21 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 2.93$ y $\delta^{13}\text{C} = 0.33$), Sunuapa 11 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 8.02$, $\delta^{13}\text{C} = -3.53$) y Artesa 35 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = -2.77$, $\delta^{13}\text{C} = 10.07$).

Esta tendencia hacia valores negativos sugiere que cuando el $\delta^{13}\text{C}$ alcanza el equilibrio isotópico con el agua y el aceite (es decir que la misma velocidad de producción del isótopo es la misma en ambas fases: agua y aceite) lo que logran coexistir ambas fases por un largo periodo de tiempo generando de esta manera la migración conjunta de ambos fluidos.



◇ Cretácico Superior △ Cretácico Medio ○ Cretácico Inferior ■ Jurásico Superior

Figura 3.24. Composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de aguas de formación de pozos petroleros de la Cuenca del Sureste obtenidas en el pozo Muspac 21 (perteneciente al Cretácico Superior), Artesa 35 Catedral 21, Catedral 87, Fénix 2, Girdaldas 52, Jolote 45, Juspí 1, Mundo Nuevo 51 (referentes al Cretácico Medio), Copanó 43, Sunuapa 11, Jacinto 11 (referentes al Cretácico Inferior), Jujo 504, Paredón 12 y Tecominoacán 107 (referentes al Jurásico Superior). Los valores más negativos sugieren baja interacción con carbonatos o una posible infiltración de agua de otra fuente atmosférica previa.

3.3.3 Relación isotópica inestable $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

La composición isotópica de Sr^{2+} en aguas de formación es de gran utilidad para identificar las fuentes de estroncio y el grado de interacción agua-roca. Los valores medidos para las aguas de formación de la Cuenca del Sureste se encontraron en un intervalo de 0.707434 a 0.709922 (tabla 3.13). Estos valores junto con las altas concentraciones de Sr (hasta 3,443 mg/kg) son características de aguas de ambientes carbonatados.

Las relaciones de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las muestras pertenecientes al Cretácico Medio se ubicaron en un intervalo de 0.707434 a 0.709922 con un promedio de 0.708802 ($n = 8$), en este horizonte se encuentran sedimentos carbonatados y material arcilloso, por lo tanto es claro que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua producida de los carbonatos, no se encuentra en equilibrio isotópico con la roca. El estroncio radiogénico ha sido añadido a las aguas a través de la interacción agua-roca o por mezcla con aguas más radiogénicas. Las aguas producidas en el Cretácico Inferior son más radiogénicas que las del Cretácico Medio, con un promedio de 0.70921 ($n = 2$) y con valores de 0.70934 (Copanó 43) y 0.709386 (Sunuapa 11), aunque la concentración de Sr^{2+} es menor. Esta zona se caracteriza por la presencia de dolomías y calizas dolomíticas con escasas fracturas selladas de calcita.

Las muestras pertenecientes al Jurásico Superior presentaron valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.708194 a 0.709015 con un promedio de 0.70848 ($n = 4$), son menos radiogénicas que las pertenecientes al Cretácico Medio, pero más radiogénicas que las muestras correspondientes al Cretácico Superior. Los datos obtenidos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son mayores a los del agua de mar en cualquier era geológica (0.7070-7.7092) y son resultado de la variación en la velocidad de alimentación del Sr enriquecido en ^{87}Sr del intemperismo continental y del Sr^{2+} empobrecido en ^{87}Sr por las fuentes del manto (Kharaka y Hanor, 2004), por lo que el aumento en el estroncio radiogénico de las aguas de la Cuenca del Sureste es debido a la interacción agua-roca.

La figura 3.25 presenta el diagrama de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1000/\text{Sr}$ donde se observan dos líneas de mezcla (1 y 2). Uno de los miembros finales de la línea de mezcla 1 esta dado por un agua referente al Cretácico Medio (Fénix 2) la cual se encuentra en un ambiente dolomitizado y se caracterizó por altas concentraciones de Sr y bajos valores de ^{87}Sr . El otro miembro, son muestras correspondientes al Jurásico Superior enriquecidas en ^{87}Sr .

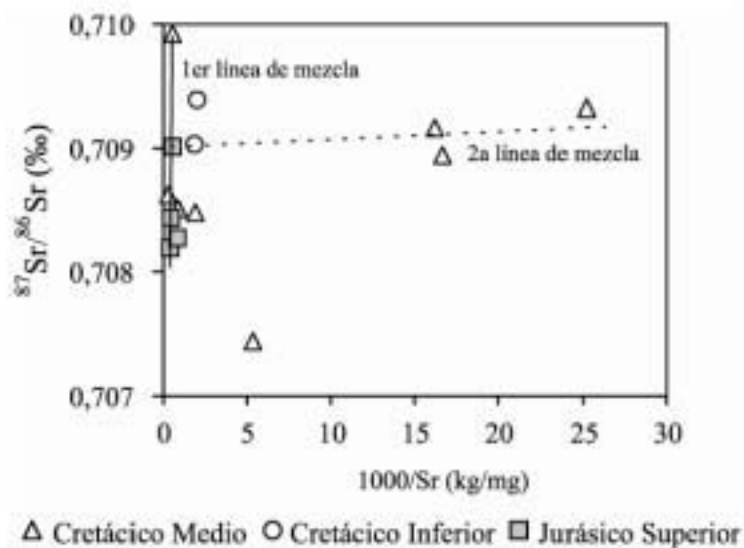


Figura 3.25. Relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1000/\text{Sr}$ de aguas de formación de la Cuenca del Sureste mostrando dos diferentes tendencias, 1): mezcla entre aguas pertenecientes al Cretácico Medio y al Jurásico Superior; 2) mezcla de aguas pertenecientes al Cretácico Inferior y al Cretácico Medio.

La línea de mezcla 2 representa la posible mezcla de agua meteórica (bajo contenido de Sr) y un agua de formación (alto contenido de Sr^{2+}). La fuente de estos miembros se identifica

como sigue: Las rocas carbonatadas son importantes fuentes de estroncio en aguas de formación por contener altas concentraciones, más que las areniscas y las lodolitas, sin embargo los bajos valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los carbonatos del Jurásico Superior sugiere que no son la principal fuente de Sr en las aguas de poro. Los altos valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son más comunes en las areniscas debido a la presencia de minerales como micas y feldespatos potásicos que contienen Rb^+ substituido por K^+ .

3.4 Geotermómetros

Con los datos químicos obtenidos de las aguas de formación se calculó la temperatura actual de yacimiento. Las ecuaciones utilizadas para geotermómetros catiónicos fueron:

$$\begin{array}{l} \text{Mg-Li} \\ (\text{Kharaka y Mariner, 1999}) \end{array} \quad t_{\text{Mg/Li}} = \frac{2200}{\log\left(\frac{(m_{\text{Mg}})^{0.5}}{m_{\text{Li}}}\right) + 5.47} - 273.15^\circ \text{C} \quad (1.20)$$

$$\begin{array}{l} \text{Mg-Li (solo datos petroleros)} \\ (\text{Kharaka y Mariner, 1999}) \end{array} \quad t_{\text{Mg/Li}} = \frac{1910}{\log\left(\frac{(m_{\text{Mg}})^{0.5}}{m_{\text{Li}}}\right) + 4.63} - 273.15^\circ \text{C} \quad (1.21)$$

$$\begin{array}{l} \text{Na-Li} \\ (\text{Fouillac y Michard, 1981}) \end{array} \quad t_{\text{Na/Li}} = \frac{1590}{\log\left(\frac{m_{\text{Na}}}{m_{\text{Li}}}\right) + 0.779} - 273.15^\circ \text{C} \quad (3.1)$$

Para calcular la temperatura partir de GWB^{TM} (figura 3.26) se alimentó la composición química al programa (iones mayores y algunos traza) y se obliga a la solución a llegar a un punto donde las fases más importantes del sistema (dolomita, calcita, aragonita, magnesita, anhidrita y en algunos casos brucita, mirabilita y yeso) precipiten ($\text{IS} > 0$).

Se obtiene un diagrama de temperatura vs. IS y el punto donde se interseccionen la mayoría de las especies precipitadas, será la temperatura del yacimiento. En la práctica no se obtienen este tipo de intersecciones, en lugar de esto se obtiene un intervalo de temperatura (figura 3.27), en la tabla 3.15 se reporta el promedio de las temperaturas obtenidas.



Figura 3.26. Pantalla de alimentación de datos para el cálculo de temperaturas de yacimientos petroleros a partir del programa GWBTM. Los datos son alimentados en mg/kg (Br, Ca, Cl, Fe, HCO₃, K, Mg, Na, SO₄).

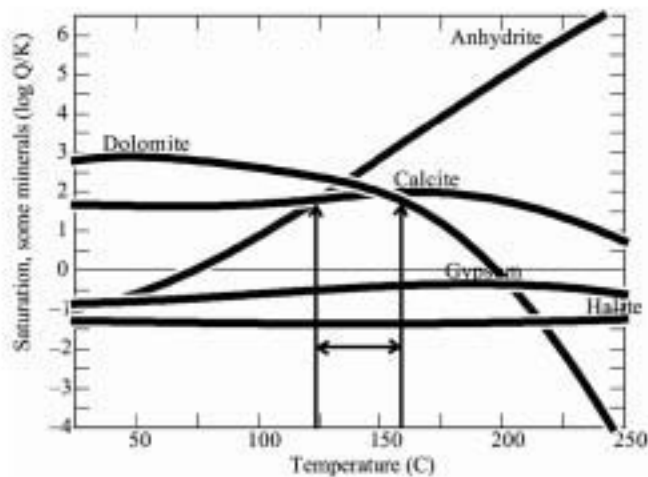


Figura 3.27. Ejemplo de los diagramas obtenidos en el cálculo de temperaturas de yacimientos petroleros a partir del programa GWBTM. El punto de intersección (ó intervalo) entre especies precipitadas ($IS > 1$) representa la temperatura de yacimiento.

Se validaron los resultados obtenidos con el geotermómetro basado en la relación de Mg-Li ubicándolos en el diagrama de $1000/T$ vs. $\log(Mg^{0.5}/Li)$ de la base de datos extraída de Kharaka y Mariner en 1989, para comprobar si se encontraran en el la misma zona.

Tabla 3.15. Temperaturas reales (obtenidas de reportes PVT proporcionados por PEMEX) y obtenidas por medio de geotermómetros catiónicos y por el geotermómetro del GWB™ con sus respectivos porcentajes de error respecto a la temperatura real.

Pozo	Edad	Temp real °C	Geotermómetros							
			Mg-Li ¹		Mg-Li ²		Na-Li		GWB	
			T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E
Agave 242	Terciario	132	-	-	-	-	-	-	155.0	8.0
Castarrical 21	Terciario	--	124.5	-	133.9	-	163.6	-	158.0	-
El Golpe 3T	Terciario	--	41.1	-	36.8	-	31.2	-	150.5	-
El Golpe 32	Terciario	--	60.5	-	58.8	-	50.1	-	151.0	-
Santuario 34-D	Terciario	--	64.7	-	63.6	-	56.1	--	144.5	-
Saramako 1-2	Terciario	--	-	-	-	-	-	-	150.0	-
Agave 42	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	150.5	6.5
Agave 52	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	162.5	10.4
Agave 53	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	158.3	9.0
Agave 62	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	146.5	5.2
Agave 71	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	143.5	4.2
Agave 73	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	138.5	2.4
Agave 201	Cretácico Superior	124	-	-	-	-	-	-	182.0	19.0
Agave 512	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	175.5	14.1
Agave 611	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	160.5	9.7
Agave 721	Cretácico Superior	132	-	-	-	-	-	-	154.5	7.9
Comoapa 1-A	Cretácico Superior	130	164.6	-	183.1	-	197.5	-	151.0	7.5
Comoapa 21	Cretácico Superior	130	164.2	-	182.6	16,8	194.6	19,9	167.5	12.6
Escuintle 201	Cretácico Superior	162	145.6	5.3	159.6	0.7	128.3	11,6	142.5	6.4
Múspac 2	Cretácico Superior	109	145.1	14.2	158.9	18.6	167.7	21,2	148.0	15.2
Múspac 14	Cretácico Superior	104.4	134.5	12.6	145.9	16.6	166.5	22,9	146.0	16.6

Tabla 3.15. (Continuación).

Pozo	Edad	Temp real °C	Geotermómetros							
			Mg-Li ¹		Mg-Li ²		Na-Li		GWB	
			T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E
Múspac 21	Cretácico Superior	109	135.3	10.8	146.9	14.8	166.4	20.8	142.5	13.3
Múspac 42	Cretácico Superior	85	153.8	28.8	169.7	33.3	165.0	32.0	153.0	28.6
Múspac 53	Cretácico Superior	109	152.2	16.5	167.7	21.2	161.5	19.4	145.5	14.3
Múspac 96	Cretácico Superior	109	138.5	11.9	150.9	16.1	164.5	20.3	134.5	10.5
Níspero 96	Cretácico Superior	141	126.9	5.3	136.7	1.5	151.9	3.7	111.0	11.9
Pijije 41	Cretácico Superior	--	146.4	-	160.5	-	132.4	-	152.0	-
Saramako 1	Cretácico Superior	--	-	-	-	-	-	-	142.0	-
Artesa 35	Cretácico Medio	101.6	51.9	32.4	49.0	34.9	48.7	35.2	129.0	11.9
Cactus 4-D	Cretácico Medio	125	88.6	17.0	91.2	15.6	131.2	2.4	137.0	4.6
Cactus 85	Cretácico Medio	125	125.8	0.3	135.4	4.0	151.5	9.6	174.5	16.5
Cactus 107	Cretácico Medio	125	123.0	0.8	132.1	2.8	148.6	8.6	166.0	14.1
Caparroso 15	Cretácico Medio	173	105.9	24.0	111.6	21.6	102.2	25.7	139.5	10.7
Carmito 11	Cretácico Medio	96	129.6	14.9	140.0	18.7	166.3	26.8	154.0	23.2
Carmito 25	Cretácico Medio	104	134.1	12.6	145.4	16.6	168.1	23.6	149.0	17.8
Catedral 3	Cretácico Medio	96.7	128.6	14.2	138.8	17.9	147.9	20.9	150.0	21.6
Catedral 21	Cretácico Medio	101	139.5	16.0	152.0	20.2	163.3	23.6	162.0	23.2
Catedral 43	Cretácico Medio	101	129.4	12.3	139.8	16.1	150.8	19.8	160.0	22.6
Catedral 67	Cretácico Medio	101	128.6	12.0	138.8	15.7	161.1	22.9	160.0	22.6
Catedral 85	Cretácico Medio	94	126.2	14.6	135.9	18.2	148.7	22.5	132.5	17.0
Catedral 87	Cretácico Medio	101	134.0	14.0	145.4	18.0	159.3	22.4	141.0	16.5
Cunduacán 13	Cretácico Medio	136	145.6	3.4	159.5	8.0	134.0	0.7	139.5	1.3
Escuintle 23	Cretácico Medio	162	126.8	12.2	136.6	8.5	148.2	4.4	143.0	6.2

Tabla 3.15. (Continuación).

Pozo	Edad	Temp real °C	Geotermómetros							
			Mg-Li ¹		Mg-Li ²		Na-Li		GWB	
			T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E
Fénix 2	Cretácico Medio	156	157.6	0.5	174.4	5.6	186.0	8.8	151.5	1.5
Giraldas 4	Cretácico Medio	134	135.8	0.7	147.6	4.8	170.2	11.9	144.0	3.6
Giraldas 24	Cretácico Medio	134	144.8	3.9	158.5	8.4	181.3	15.0	156.5	7.7
Giraldas 52	Cretácico Medio	134	123.5	4.1	132.7	0.5	145.9	4.2	145.0	3.9
Jolote 23	Cretácico Medio	170	138.2	10.3	150.5	6.1	173.2	0.9	141.0	9.3
Jolote 45	Cretácico Medio	170	135.4	11.3	147.1	7.2	173.0	0.9	138.0	10.4
Jolote 63	Cretácico Medio	170	128.6	13.8	138.9	10.1	159.3	3.3	144.0	8.3
Jolote 85	Cretácico Medio	170	139.1	10.0	151.6	5.7	166.1	1.2	155.5	4.5
Juspí 1	Cretácico Medio	157	153.1	1.3	168.8	3.6	167.6	3.3	164.0	2.2
Luna 12-B	Cretácico Medio	177	179.7	0.8	202.2	6.6	169.8	2.1	208.0	8.1
Luna 16	Cretácico Medio	177	161.8	4.5	179.7	0.7	166.6	3.0	128.5	15.9
Mundo Nuevo 2-A	Cretácico Medio	113	185.8	24.4	210.0	30.0	185.4	24.3	143.5	11.9
Mundo Nuevo 51	Cretácico Medio	109	180.4	24.7	203.0	30.1	180.2	24.6	128.5	8.2
Níspero 80	Cretácico Medio	141	130.1	4.0	140.6	0.1	150.8	3.4	143.5	0.9
Pijije 1-A	Cretácico Medio	--	152.4	-	168.0	-	138.4	-	132.5	-
Sen 63	Cretácico Medio	171	119.9	17.6	128.3	14.2	124.,8	15.6	139.0	10.3
Sen 111	Cretácico Medio	171	120.7	17.2	129.3	13.9	125.8	15.2	113.0	20.4
Sen 121	Cretácico Medio	171	136.9	11.1	149.0	6.9	141.6	9.4	120.0	17.5
Sitio Grande 70	Cretácico Medio	126	146.1	7.4	160.2	12.0	168.7	14.5	146.5	7.5
Sitio Grande 80	Cretácico Medio	123	135.2	4.7	146.8	8.8	169.3	15.8	140.0	6.5
Sitio Grande 90	Cretácico Medio	126	112.2	5.8	119.1	2.8	159.8	11.8	143.5	6.5
Arroyo Zanapa 1	Cretácico Inferior	138	153.1	5.2	168.8	10.0	178.8	12.9	156.5	6.3
Cactus 8	Cretácico Inferior	125							138.5	5.1

Tabla 3.15. (Continuación).

Pozo	Edad	Temp real °C	Geotermómetros							
			Mg-Li ¹		Mg-Li ²		Na-Li		GWB	
			T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E
Cactus 65	Cretácico Inferior	125	137.2	4.6	149.2	8.8	154.3	10,5	158.5	11.8
Cactus 73	Cretácico Inferior	125	142.4	6.5	155.6	10.9	159.0	12.0	137.0	4.6
Cactus 302	Cretácico Inferior	125	152.2	9.,8	167.8	14.6	166.7	14.3	133.5	3.3
Cactus 341	Cretácico Inferior	125	132.6	3.0	143.7	7.0	155.6	10.9	140.5	5.8
Cactus 1045	Cretácico Inferior	125	147.5	8.3	162.0	12.9	168.3	14.8	136.0	4.2
Cactus 1057	Cretácico Inferior	125	152.3	9.9	167.9	14.6	172.2	15.9	137.5	4.8
Cárdenas 129	Cretácico Inferior	159	124.2	12.3	133.5	8.7	163.4	1.4	151.0	2.6
Cárdenas 318	Cretácico Inferior	159	128.1	10.8	138.2	7.0	166.7	2.4	163.0	1.2
Cárdenas 338	Cretácico Inferior	159	137.8	7.2	149.9	2.9	171.1	3.7	165.0	1.9
Cárdenas 358	Cretácico Inferior	159	128.3	10.7	138.4	6.9	164.8	1.8	142.5	5.5
Copanó 43	Cretácico Inferior	--	154.6	-	170.6	-	193.1	-	140.5	-
Jacinto 15	Cretácico Inferior	162	86.0	30.6	88.2	29.5	154.1	2.5	142.5	6.4
Níspero 90	Cretácico Inferior	141	119.6	8.2	128.0	4.8	143.2	0.8	141.5	0.2
Níspero 98-A	Cretácico Inferior	141	114.5	10.4	121.9	7.3	140.3	0,3	137.0	1.4
Río Nuevo 1	Cretácico Inferior	135	158.2	7.9	175.1	12.9	180.9	14.5	144.0	3.2
Río Nuevo 1051	Cretácico Inferior	135	137.7	1.0	149.8	5.2	174.1	12.7	155.5	7.1
Río Nuevo 1062	Cretácico Inferior	135	134.9	0.0	146.5	4.1	172.7	12.3	-	-
Samaria 107	Cretácico Inferior	139	131.2	2.9	142.0	1.1	141.1	0.8	141.5	0.9
Sitio Grande 921	Cretácico Inferior	126	136.8	4.1	148.8	8.3	166.9	14.0	122.0	1.6
Sitio Grande 1001	Cretácico Inferior	126	104.1	9.5	109.5	7,0	155.9	10.6	140.0	5.3
Sitio Grande 1011	Cretácico Inferior	126	121.0	2.0	129.6	1.4	165.5	13.6	114.0	5.0
Sunuapa 11	Cretácico Inferior	128	150.1	8.0	165.2	12.7	182.6	17.6	142.0	5.2
Bellota 116-A	Jurásico Superior	140	134.5	2.0	145.9	2.1	140.3	0.1	182.0	13.0

Tabla 3.15. (Continuación).

Pozo	Edad	Temp real °C	Geotermómetros							
			Mg-Li ¹		Mg-Li ²		Na-Li		GWB	
			T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E	T (°C)	% E
Bellota 159	Jurásico Superior	140	128.4	4.3	138.6	0.5	163.2	7.7	143.5	1.2
Chipilín 3	Jurásico Superior	159	128.4	10.7	138.5	6.9	166.6	2.3	159.0	0.0
Edén 67	Jurásico Superior	153	133.9	6.7	145.2	2.6	168.2	4.7	145.5	2.5
Jacinto 2	Jurásico Superior	160	123.3	13.0	132.4	9.4	150.3	3.1	160.5	0.2
Jacinto 11	Jurásico Superior	161	126.7	11.9	136.5	8.2	154.0	2.2	144.0	5.6
Jujo 14-D	Jurásico Superior	154	158.2	1.3	175.1	6.4	193.7	11.4	137.5	5.7
Jujo 504	Jurásico Superior	154	138.5	5.3	150.8	1.0	180.3	7.9	162.5	2.7
Luna 12-1	Jurásico Superior	177	147.4	9.1	161.8	4.5	140.7	11.4	143.0	10.6
Luna 14-A	Jurásico Superior	177	144.0	10.3	157.6	5.8	144.8	10.0	145.5	9.8
Luna 18	Jurásico Superior	177	142.7	10.7	156.0	6.3	141.8	11.0	150.0	8.3
Luna 34	Jurásico Superior	177	146.3	9.5	160.5	4.9	145.7	9.7	149.5	8.4
Luna 38	Jurásico Superior	177	151.1	7.9	166.4	3.1	138.7	12.1	161.0	4.7
Paredón 2	Jurásico Superior	150	121.1	10.7	129.7	7.3	154.2	1.4	135.0	5.3
Paredón 12	Jurásico Superior	137	128.5	3.2	138.7	0.6	150.7	4.8	131.0	2.2
Paredón 54-A	Jurásico Superior	137	135.3	0.6	146.9	3.5	150.5	4.7	144.5	2.7
Tecominoacán 107	Jurásico Superior	144,3	144.9	0.2	158.7	4.8	193.7	14.6	114.5	11.5
Tecominoacán 129	Jurásico Superior	144,3	99.9	18.2	104.5	16.0	123.6	7.7	169.0	7.9
Tecominoacán 468	Jurásico Superior	144,3	135.8	3.0	147.6	1.1	190.5	13.8	134.5	3.5

Mg-Li¹ – Utilizando la base de datos donde se incluyen pozos geotérmicos y petroleros.

Mg-Li² – Utilizando la base de datos donde se incluyen sólo campos petroleros.

-- Dato no proporcionado;

- Muestras a las que no se les realizó análisis de Mg, Li y/o Na y no se disponía de dato de temperatura real, por lo que no presentan datos.

La figura 3.28 muestra los datos de campos geotérmicos, petroleros y los datos muestreados en la Cuenca del Sureste lo cuales se ubican en la misma zona de los campos petroleros, por lo que la ecuación de Kharaka y Mariner se puede aplicar. Los datos presentan dispersión en la cual puede ser evaluada para minimizar este efecto. Para el geotermómetro basado en la relación Na/Li existen algunas mejoras que lo disminuyen (mencionadas más adelante) pero en el caso de Mg/Li aun no se han desarrollado una metodología estadística.

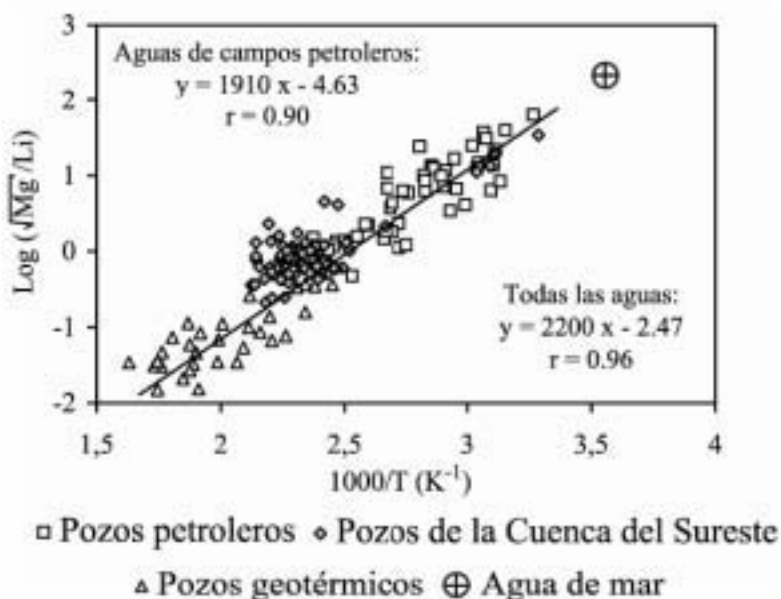


Figura 3.28. Relaciones Mg-Li como función de temperatura de yacimiento para agua de mar, campos petroleros y campos geotérmicos. Los datos de la Cuenca del Sureste se ubican dentro del intervalo de campos petroleros, por lo que el geotermómetro puede ser utilizado para el cálculo de temperaturas de yacimiento. Se presentan los datos de regresión utilizando todos los datos y solo los pozos petroleros (datos analíticos y estadísticos extraídos de Kharaka y Mariner, 1989).

Se calculó la desviación estándar (s) de las temperaturas calculadas por geotermómetros respecto a los valores reportados por PEMEX (tabla 3.16). Se calculó la s promedio de los valores para cada geotermómetro obteniéndose los siguientes datos de s : Mg-Li (todos los datos): 17.9, Mg-Li (sólo datos petroleros): 19.5, Na-Li: 23.3 y GWB: 16.6. De acuerdo a estos datos, el mejor geotermómetro es el del GWBTM, por adaptarse mejor a los datos reales (el 34% de los datos de s obtenidos fueron < 10). Esto podría sugerir que el uso combinado de todos los aniones proporciona un mejor resultado que los geotermómetros catiónicos, además de reportar un intervalo y no una sola temperatura.

Tabla 3.16. Desviaciones estándar s (respecto a los valores reales) de las temperaturas calculadas a través de los geotermómetros catiónicos y por el geotermómetro del TGWTM.

Pozo	Edad	Desviación estándar (s)			
		Mg-Li ¹	Mg-Li ²	Na-Li	GWB TM
Agave 242	Terciario	-	-	-	16.3
Agave 42	Cretácico Superior	-	-	-	13.1
Agave 52	Cretácico Superior	-	-	-	21.6
Agave 53	Cretácico Superior	-	-	-	18.6
Agave 62	Cretácico Superior	-	-	-	10.3
Agave 71	Cretácico Superior	-	-	-	8.1
Agave 73	Cretácico Superior	-	-	-	4.6
Agave 201	Cretácico Superior	-	-	-	41.0
Agave 512	Cretácico Superior	-	-	-	30.8
Agave 611	Cretácico Superior	-	-	-	20.2
Agave 721	Cretácico Superior	-	-	-	15.9
Comoapa 1-A	Cretácico Superior	24.4	37.5	47.7	14.8
Comoapa 21	Cretácico Superior	24.2	37.2	45.7	26.5
Escuintle 201	Cretácico Superior	11.6	1.7	23.8	13.8
Múspac 2	Cretácico Superior	25.5	35.3	41.5	27.6
Múspac 14	Cretácico Superior	21.3	29.4	43.9	29.4
Múspac 21	Cretácico Superior	18.6	26.8	40.6	23.7
Múspac 42	Cretácico Superior	48.7	59.9	56.6	48.1
Múspac 53	Cretácico Superior	30.5	41.5	37.2	25.8
Múspac 96	Cretácico Superior	20.9	29.6	39.2	18.0
Níspero 96	Cretácico Superior	10.0	3.0	7.7	21.2
Artesa 35	Cretácico Medio	35.1	37.2	37.4	19.4
Cactus 4-D	Cretácico Medio	25.7	23.9	4.4	8.5
Cactus 85	Cretácico Medio	0.5	7.3	18.8	35.0
Cactus 107	Cretácico Medio	1.4	5.0	16.7	29.0
Caparroso 15	Cretácico Medio	47.4	43.4	50.1	23.7
Carmito 11	Cretácico Medio	23.8	31.1	49.7	41.0
Carmito 25	Cretácico Medio	21.3	29.3	45.4	31.8
Catedral 3	Cretácico Medio	22.6	29.8	36.2	37.7
Catedral 21	Cretácico Medio	27.2	36.1	44.1	43.1
Catedral 43	Cretácico Medio	20.1	27.5	35.2	41.7
Catedral 67	Cretácico Medio	19.5	26.7	42.5	41.7
Catedral 85	Cretácico Medio	22.8	29.6	38.7	27.2
Catedral 87	Cretácico Medio	23.3	31.4	41.2	28.3
Cunduacán 13	Cretácico Medio	6.8	16.6	1.4	2.5
Escuintle 23	Cretácico Medio	24.9	18.0	9.8	13.4
Fénix 2	Cretácico Medio	1.2	13.0	21.2	3.2

Tabla 3.16. (Continuación).

Pozo	Edad	Desviación estándar (s)			
		Mg-Li ¹	Mg-Li ²	Na-Li	GWB TM
Giraldas 4	Cretácico Medio	1.3	9,6	25,6	7.1
Giraldas 24	Cretácico Medio	7.6	17.4	33.4	15.9
Giraldas 52	Cretácico Medio	7.4	0.9	8.4	7.8
Jolote 23	Cretácico Medio	22.5	13.8	2.2	20.5
Jolote 45	Cretácico Medio	24.5	16.2	2.1	22.6
Jolote 63	Cretácico Medio	29.2	22.0	7.6	18.4
Jolote 85	Cretácico Medio	21.9	13.0	2.8	10.3
Juspí 1	Cretácico Medio	2.8	8.4	7.5	4.9
Luna 12-B	Cretácico Medio	1.9	17.8	5.1	21.9
Luna 16	Cretácico Medio	10.7	1.9	7.4	34.3
Mundo Nuevo 2-A	Cretácico Medio	51.5	68.6	51.2	21.6
Mundo Nuevo 51	Cretácico Medio	50.5	66.5	50.3	13.8
Níspero 80	Cretácico Medio	7.7	0.3	6.9	1.8
Sen 63	Cretácico Medio	36.1	30.2	32.7	22.6
Sen 111	Cretácico Medio	35.6	29.5	31.9	41.0
Sen 121	Cretácico Medio	24.1	15.6	20.8	36.1
Sitio Grande 70	Cretácico Medio	14.2	24.2	30.2	14.5
Sitio Grande 80	Cretácico Medio	8.6	16.8	32.7	12.0
Sitio Grande 90	Cretácico Medio	9.7	4.9	23.9	12.4
Arroyo Zanapa 1	Cretácico Inferior	10.7	21.8	28.8	13.1
Cactus 8	Cretácico Inferior	-	-	-	9.5
Cactus 65	Cretácico Inferior	8.6	17.1	20.7	23.7
Cactus 73	Cretácico Inferior	12.3	21.6	24.0	8.5
Cactus 302	Cretácico Inferior	19.3	30.2	29.5	6.0
Cactus 341	Cretácico Inferior	5.4	13.2	21.6	11.0
Cactus 1045	Cretácico Inferior	15.9	26.1	30.6	7.8
Cactus 1057	Cretácico Inferior	19.3	30.3	33.3	8.8
Cárdenas 129	Cretácico Inferior	24.6	18.0	3.1	5.7
Cárdenas 318	Cretácico Inferior	21.9	14.7	5.5	2.8
Cárdenas 338	Cretácico Inferior	15.0	6.4	8.5	4.2
Cárdenas 358	Cretácico Inferior	21.7	14.6	4.1	11.7
Jacinto 15	Cretácico Inferior	53.7	52.2	5.6	13.8
Níspero 90	Cretácico Inferior	15.1	9.2	1.5	0.4
Níspero 98-A	Cretácico Inferior	18.7	13.5	0.5	2.8
Río Nuevo 1	Cretácico Inferior	16.4	28.4	32.4	6.4
Río Nuevo 1051	Cretácico Inferior	1.9	10.5	27.7	14.5
Río Nuevo 1062	Cretácico Inferior	0.1	8.1	26.7	-
Samaria 107	Cretácico Inferior	5.5	2.1	1.5	1.8

Tabla 3.16. (Continuación).

Pozo	Edad	Desviación estándar (s)			
		Mg-Li ¹	Mg-Li ²	Na-Li	GWB TM
Sitio Grande 921	Cretácico Inferior	7.7	16.1	28.9	2.8
Sitio Grande 1001	Cretácico Inferior	15.5	11.7	21.1	9.9
Sitio Grande 1011	Cretácico Inferior	3.6	2.5	27.9	8.5
Sunuapa 11	Cretácico Inferior	15.7	26.3	38.6	9.9
Bellota 116-A	Jurásico Superior	3.9	4.2	0.2	29.7
Bellota 159	Jurásico Superior	8.2	1.0	16.4	2.5
Chipilín 3	Jurásico Superior	21.7	14.5	5.4	0.0
Edén 67	Jurásico Superior	13.5	5.5	10.7	5.3
Jacinto 2	Jurásico Superior	26.0	19.5	6.8	0.4
Jacinto 11	Jurásico Superior	24.3	17.3	4.9	12.0
Jujo 14-D	Jurásico Superior	3.0	15.0	28.1	11.7
Jujo 504	Jurásico Superior	11.0	2.2	18.6	6.0
Luna 12-1	Jurásico Superior	20.9	10.7	25.7	24.0
Luna 14-A	Jurásico Superior	23.4	13.8	22.8	22.3
Luna 18	Jurásico Superior	24.2	14.8	24.9	19.1
Luna 34	Jurásico Superior	21.7	11.7	22.2	19.4
Luna 38	Jurásico Superior	18.3	7.5	27.1	11.3
Paredón 2	Jurásico Superior	20.5	14.4	3.0	10.6
Paredón 12	Jurásico Superior	6.0	1.2	9.7	4.2
Paredón 54-A	Jurásico Superior	1.2	7.0	9.6	5.3
Tecominoacán 107	Jurásico Superior	0.4	10.2	34.9	21.1
Tecominoacán 129	Jurásico Superior	31.4	28.2	14.6	17.5
Tecominoacán 468	Jurásico Superior	6.0	2.3	32.7	6.9
<i>s</i> promedio		17.9	19.5	23.3	16.6

Mg-Li¹ - Se calculó considerando a los pozos geotérmicos y petroleros.

Mg-Li² - Se calculó considerando sólo campos petroleros

- Muestras a las que no se llevó a cabo análisis de Mg, Li o Na, por lo que no pudieron realizarse cálculos para determinar temperatura.

Con el geotermómetro catiónico de Mg-Li se obtuvieron mejores resultados utilizando la ecuación que involucraba a todos los datos (geotérmicos y petroleros) y no solo a los datos petroleros. El Geotermómetro de Na-Li fue el que presentó la desviación más alta, debido a que su principal campo de trabajo son pozos geotérmicos, donde las concentraciones de Cl⁻ no superan los 15,000 mg/l) por lo que se consideran dos buenas herramientas el cálculo por

el GWB^{TM} y el geotermómetro catiónico de Mg-Li (utilizando toda la base de datos de aguas).

Es por esto que ambas herramientas pueden ser utilizadas en el cálculo de la temperatura de yacimiento de pozos petroleros cuando no se tiene acceso a la información del pozo, de manera sencilla el geotermómetro de la relación catiónica Mg-Li es de mucha utilidad y solo requiere de dos análisis. El geotermómetro del GWB^{TM} presentó desviaciones menores, siendo el problema que es un software que no es de acceso público (de elevado costo) y debe de contarse al menos con el análisis de los elementos mayores pero en general en este trabajo se presenta al GWB^{TM} como la mejor herramienta para el cálculo de temperaturas.

La figura 3.29 presenta los datos de la temperatura real, con los valores de la temperatura calculada con los geotermómetros, se observa la variación que presenta para cada uno de los pozos para los que se calculó. Los valores son bastante aceptables para cuando se requieran datos de temperatura y no se cuente información suficiente. Para el GWB^{TM} a mayor profundidad la desviación es menor, por lo que resulta ideal para el cálculo de temperaturas en yacimientos del Cretácico Inferior y Jurásico Superior.

3.4.1 Mejora del geotermómetro Na-Li

Fouillac y Michard (1981) desarrollaron 2 ecuaciones geotermométricas para la relación Na-Li, una para $Cl^- \geq 0.3$ mol/l y otra para $Cl^- < 0.3$ mol/l, pero debido a que el contenido de Cl^- en las muestras analizadas en este trabajo es ≥ 0.3 mol/l ($\approx 10,635$ mg/l ≈ 9519 mg/kg) solo se reportará la primera ecuación. Verma y Santoyo (1997) estimaron los errores a estas ecuaciones a partir del tratamiento estadístico de datos, aplicación de la detección de valores desviados y la teoría de la propagación de errores en sistemas geotérmicos, obteniendo la siguiente ecuación para molaridades > 0.3 :

$$t_{Na/Li} = \frac{1267(\pm 35)}{\log\left(\frac{m_{Na}}{m_{Li}}\right) + 0.07(\pm 0.10)} - 273.15^\circ C \quad (3.2)$$

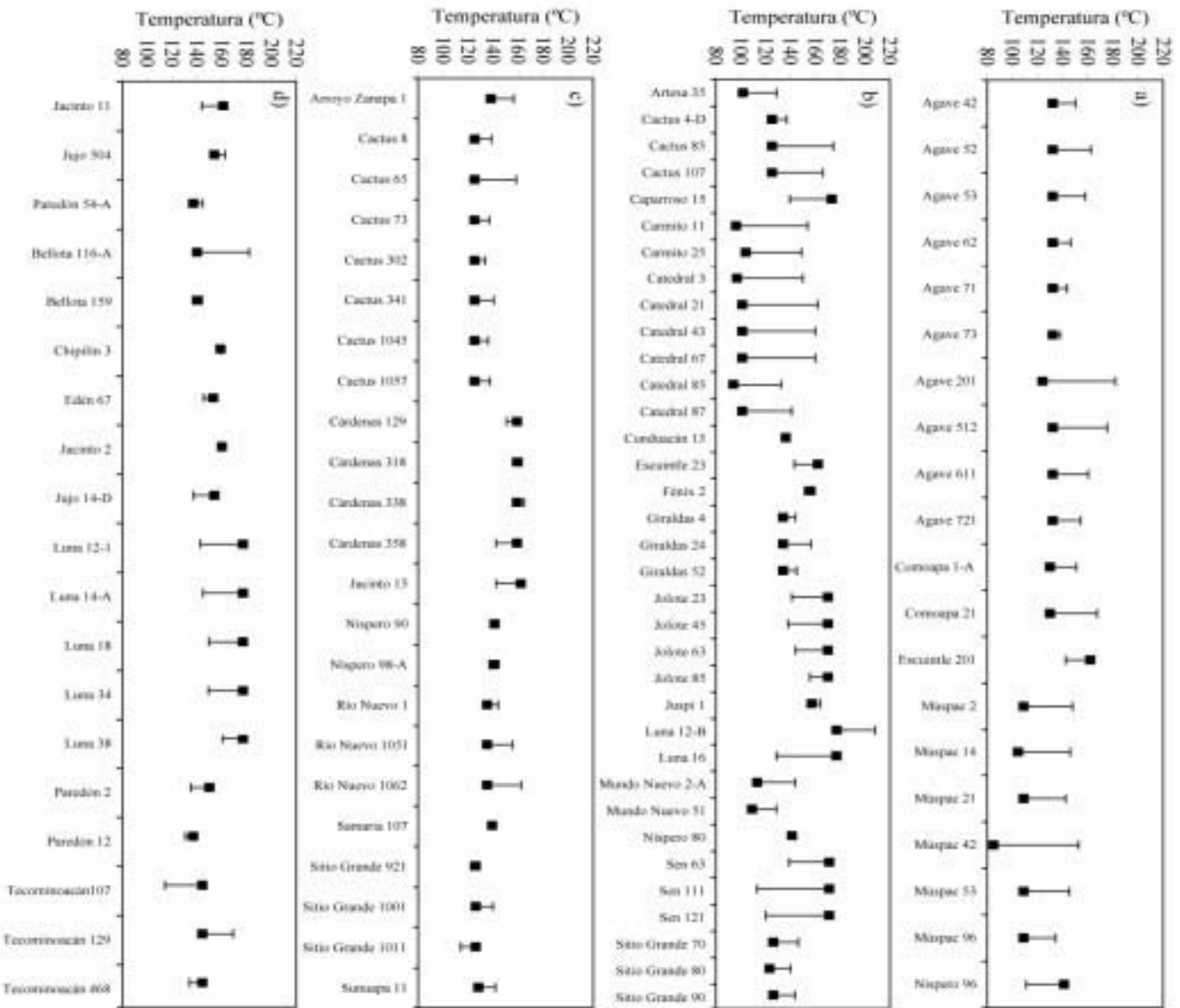


Figura 3.29. Temperaturas de yacimiento obtenidas a partir de aguas de formación muestreadas en pozos petroleros en la Cuenca del Sureste con su respectiva variación de las temperaturas calculadas por medio del geotermómetro del GWB^{TM} correspondientes a: a) Cretácico Superior; b) Cretácico Medio; c) Cretácico Inferior y d) Jurásico Superior. Con este geotermómetro se obtuvieron los mejores resultados comparados con las temperaturas reales (obtenidas de los análisis PVT), siendo los datos más aproximados los calculados a partir de datos de análisis de aguas pertenecientes a los horizontes más profundos de las muestras colectadas.

Donde las concentraciones deben estar en mol/l. Se mostrará un ejemplo del cálculo de temperatura actual de yacimiento con esta ecuación propuesta, para la salmuera del pozo Comoapa 1-A, el cual cuenta con una temperatura de yacimiento (reportada por PEMEX) de 130 °C y las temperaturas obtenidas por los geotermómetros fueron: Mg-Li: 164.6 °C, Mg-Li (datos petroleros): 183.1 °C, Na-Li: 197.5 °C y GWB: 142.5 °C.

Los datos de concentración para este pozo son: $\text{Cl}^- = 73,030 \text{ mg/l}$; $\text{Na}^+ = 33,817 \text{ mg/l}$; y $\text{Li}^+ = 84.83 \text{ mg/l}$. El paso inicial para este cálculo es el cambio de unidades de mg/l a mol/l.

$$\text{Cl}^- \quad 73030 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1\text{mol}}{35.453} = 2.06 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (\text{Cl} \geq 0.3 \text{ mol/l})$$

$$\text{Li}^+ \quad 84.83 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1\text{mol}}{6.939} = 0.0122 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Na}^+ \quad 33817 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \times \frac{1\text{mol}}{22.9898} = 1.47 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

A continuación se presenta el cálculo del intervalo de temperatura con el geotermómetro mejorado por Verma y Santoyo (1997):

$$t_{\text{Na/Li}} = \frac{1267(+35)}{\log\left(\frac{1.47}{0.0122}\right) + 0.07(+0.10)} - 273.15 = 305.4^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{Na/Li}} = \frac{1267(-35)}{\log\left(\frac{1.47}{0.0122}\right) + 0.07(-0.10)} - 273.15 = 327.7^\circ\text{C}$$

Los valores obtenidos para el intervalo de temperatura (promedio de 316.6 °C) por el geotermómetro de Verma y Santoyo (1997) fueron más del doble de la temperatura de yacimiento reportada por PEMEX y de las temperaturas obtenidas por los geotermómetros. Este cálculo se realizó para todas las aguas de formación y la mayoría se encontraban en intervalos de temperatura de 200 a 300 °C por lo que la mejora del geotermómetro en las salmueras de la cuenca no tuvo un resultado exitoso, ya que esta aplicado principalmente a aguas con contenidos de Cl^- menores a 15,000 mg/l, como las de campos geotérmicos.

Se propone para un trabajo futuro llevar a cabo una estimación de los errores en la relación del geotermómetro de Mg-Li a partir del tratamiento estadístico de los datos y la aplicación de la detección de valores desviados y la teoría de la propagación de errores, para mejorarlo y obtener menor dispersión en los valores de temperatura.

3.5 Modelado hidrogeoquímico

Las técnicas modernas hidrogeoquímicas incluyen el uso de software especializado para la solución de ecuaciones termodinámicas complejas para calcular el equilibrio de las fases disueltas en el agua. Para el caso de las aguas de formación la situación se complica, puesto que las ecuaciones termodinámicas normales para hidrogeoquímica no funcionan a altas salinidades ($S_{DT} > 30,000$ mg/kg).

GWBTM cumple con las expectativas para el cálculo de modelos hidrogeoquímicos para aguas de formación con estas salinidades a través de 5 programas, dentro de estos programas REACT es un programa flexible que simula los estados de equilibrio y los procesos geoquímicos en los sistemas con fluidos acuosos. REACT calcula la distribución del equilibrio de especies acuosas en un fluido, los estados de saturación con respecto a los minerales (IS) y la fugacidad de gases disueltos. REACT comienza con una simulación a través del cálculo del estado de equilibrio del sistema, posteriormente cambia el sistema por adición (o remoción) de reactantes lo cual varía la composición del sistema y cambia la temperatura (ruta de reacción).

3.5.1 Agua de mar

Se hizo una corrida inicial alimentando los datos de concentración del agua de mar (tabla 3.10), la base de datos utilizada en este modelado fue “termo_phrqpitiz.dat” la cual es utilizada por el programa del USGS PHRQPITZ y es una versión expandida del modelo de actividad Harvie-Moller-Weare (Bethke, 1992). Se simuló el comportamiento del agua a 25 °C para observar el estado de la solución al no experimentar ningún tipo de proceso (interacción agua-roca, evaporación, etc.) obteniéndose los siguientes datos:

Fuerza iónica de la solución:	0.696805
Actividad del agua:	0.981961
Masa de solvente:	1.0 Kg
Masa de la solución:	1.035122 kg
Densidad de la solución:	1.027 g/ml
Clorinidad:	0.546136 molal
Sólidos disueltos:	33931 mg/kg sol'n
Masa de roca:	0.0 Kg

Coefficientes de actividad para cada una de las especies disueltas:

Cl ⁻	0.6903	Na ⁺	0.6398	Mg ⁺⁺	0.2068
SO ₄ ⁻	0.1085	Ca ⁺⁺	0.1896	K ⁺	0.5918
HCO ₃ ⁻	0.6064	Br ⁻	0.7153	CO _{2(aq)}	1.1251
CO ₃ ⁻	0.1032	MgCO ₃	1.0000	CaCO ₃	1.0000
MgOH ⁺	0.8790	OH ⁻	0.5782	H ⁺	0.7333
HSO ₄ ⁻	0.7066				

Índices de saturación (IS) de las especies más importantes (sólo especies con IS > -3):

Dolomita	-0.2033	Magnesita	-0.4329	Calcita	-0.6132
Yeso	-0.6607	Aragonita	-0.7990	Anhidrita	-0.8637
Mirabilita	-2.4267	Halita	-2.5172	Epsomita	-2.6473
Hexahidrita	-2.8857				

Se observa que todas las especies se encuentran disueltas (IS < 0) tal y como lo muestran los datos de Fontes y Matray (1993a), donde aún no ha comenzado el proceso de evaporación de agua marina por lo que todos los componentes se encuentran en solución, el programa solo devuelve en el archivo de salida las especies con IS mayores a -3.

3.5.2 Caracterización de aguas por medio de GWBTM

En esta sección se caracteriza a cada una de las aguas de formación de los pozos disponibles para determinar las especies saturadas y no saturadas, se llevó a cabo la misma metodología que la utilizada en el agua de mar.

3.5.2.1 Especies sobresaturadas por campo

Se escriben las fórmulas químicas de las especies detectadas en el sistema (Johnsen, 2004): Anhidrita: CaSO_4 (sulfato), aragonita: CaCO_3 (carbonato), brucita: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hidróxido), calcita: CaCO_3 (carbonato), gaylussita: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (carbonato), magnesita: MgCO_3 (carbonato), mirabilita: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sulfato hidratado), nesquehonite: $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (carbonato), pirssonita: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (carbonato) y yeso: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sulfato hidratado).

Se determinaron las especies sobresaturadas en el sistema, se reportan por campo, ya que los pozos del mismo campo no presentaban variación:

- Agave: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Artesa: Aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Arroyo Zanapa: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Bellota: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Cactus: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Caparroso: Anhidrita, aragonita, calcita, mirabilita.
- Carmito: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Catedral: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Cárdenas: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Castarrical: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita, yeso.
- Chipilín: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Comoapa: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Copanó: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Cunduacán: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Edén: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- El Golpe: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Escuintle: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Fenix: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Giraldas: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.

- Jacinto: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Jolote: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, mirabilita.
- Jujo: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita, yeso.
- Juspí: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita.
- Luna: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Mundo Nuevo: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Múspac: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita.
- Níspero: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, yeso.
- Paredón: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Pijije 41: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita.
- Río Nuevo: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Samaria: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Santuario: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita, magnesita.
- Saramako: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Sen: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita, mirabilita.
- Sitio Grande: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.
- Sunuapa 11: Anhidrita, aragonita, calcita, dolomita.
- Tecominoacán: Anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita.

De acuerdo a la comparación realizada con la LEAM, todas las aguas de formación se encuentran antes del punto de precipitación de yeso (grado evaporación = 3.8) y todas las especies sobresaturadas presentan cinéticas de precipitación más rápida. Estos resultados corroboran los bajos grados de evaporación encontrados en las aguas de formación (figura 3.13), ya que no fueron detectadas especies con cinéticas más lentas como la halita.

3.5.2.2 Modelado de interacción agua-dolomita

A continuación se simula la interacción con la dolomita (presente actualmente) del yacimiento a futuro. En esta parte del modelado se hace reaccionar 1 l de muestra de agua de formación con 100 g de dolomita para observar su efecto en los IS de las especies

disueltas en las aguas de formación. Los 100 g de dolomita fueron seleccionados como el promedio de porosidad de la cuenca (aproximadamente 10%).

GWB™ genera diagramas de g reaccionados de dolomita (x) vs. IS (y), donde se observa la tendencia de los principales minerales en la solución conforme reacciona con la dolomita de la cuenca. Los diagramas para cada uno de los pozos se presentan en el anexo 2. Las especies sobresaturadas en la salmuera actual presentan incrementos en los IS por lo que a futuro se estabiliza la presencia de dolomita, magnesita, calcita, brucita, aragonita y anhidrita en la cuenca además de precipitar algunos carbonatos (en solución en la salmuera actual) como gaylussita, pirssonita y en algunos casos mirabilita y nesquehonita (como en los campos Cárdenas, Luna y Sen).

3.6 Interacción agua-roca

Los resultados obtenidos en este trabajo señalan dos principales fuentes de SDT en las aguas de formación de la Cuenca del Sureste: la interacción con cuerpos evaporíticos principalmente halita y la interacción con dolomías, esto basándose en los análisis de niveles de SDT, mezcla y evaporación que presentan las aguas de formación. Las aguas más salinas (donde tiene una gran influencia el Cl⁻ por la disolución de halita) se ubican en horizontes pertenecientes al Jurásico Superior, destacando algunas muestras importantes del Cretácico Inferior como el pozo Cárdenas 338 y del Cretácico Medio: Juspí 1 y Jolote 85 (SDT > 270,000 mg/kg).

En la figura 3.30 se esquematiza los procesos de interacción ocurridos en la Cuenca del Sureste. En la parte continental (Cuenca de Macuspana), la litología principal son areniscas terciarias, por lo que es posible una intrusión de aguas de baja salinidad que se mezclaron con las aguas de los pozos petroleros de esta zona. En la zona de lagunas, se presentan domos salinos generados por la continua evaporación de agua marina cuando estuvieron expuestas a la superficie debido a la interacción de las aguas de formación con los domos salinos, las salmueras incrementan su contenido de Na⁺ y Cl⁻. Esto se presenta en la Cuenca

Salina del Istmo, donde también se encuentran carbonatos en el Mesozoico y terrígenos en el Terciario por donde manera ascendente los cuerpos evaporíticos.

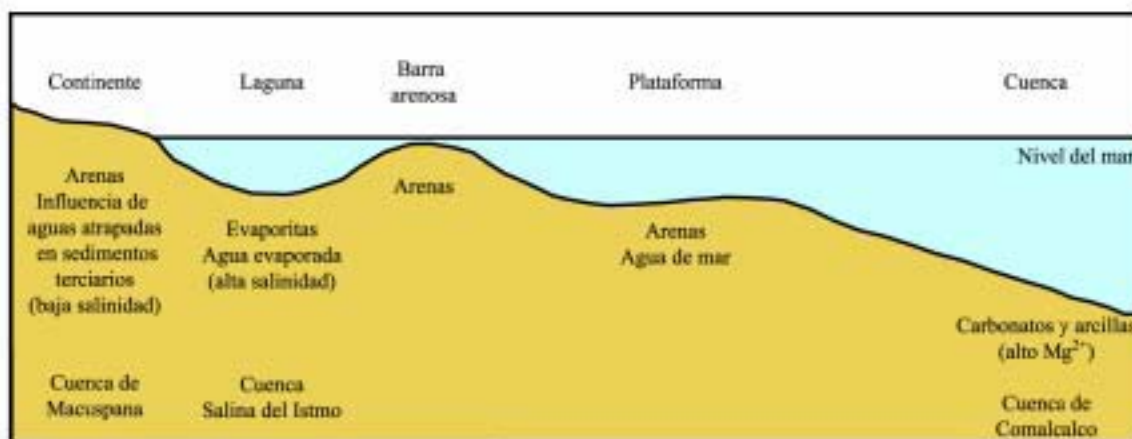


Figura 3.30. Esquema de una cuenca sedimentaria y su influencia en la interacción agua-roca.

En la zona de Comalcalco y Reforma la interacción de las rocas carbonatadas con las aguas de formación, aporta concentraciones considerables de Mg^{2+} a las salmueras analizadas, este Mg^{2+} es obtenido de la disolución de minerales principalmente calcita y dolomita. En esta área se presentan grandes campos mesozoicos de aceite, mientras que en Macuspana son campos ricos en gas.

3.7 Hidrodinámica

No se puede realizar una interpretación de las rutas de migración en la Cuenca del Sureste con los datos obtenidos en este trabajo, ya que no se cuenta con suficiente información geológica (columnas estratigráficas de los pozos y litología) para evaluar información de este tipo. Es por esto que este estudio no se enfoca a evaluar sentidos ni velocidades de flujo debido a la carencia de datos hidráulicos (porosidad y permeabilidad de las zonas a donde pertenecen las muestras).

En el caso de la Cuenca del Golfo de México, las salmueras son forzadas a emigrar verticalmente hacia arriba por el flujo dirigido por compactación (Bethke, 1988), donde las presiones anormales dirigen los fluidos hacia fuera de la cuenca. Este tipo de presiones produce fracturamiento hidráulico en algunas zonas de la cuenca por lo tanto se facilita la

movilidad de los fluidos, las presiones reportadas de la cuenca van desde 300 a 900 kg/cm² (1 bar = 0.98 kg/cm²) por lo que el flujo es posible. Las presiones promedio por horizonte registradas en la Cuenca del Sureste fueron: Cretácico Superior: 476.8 kg/cm², Cretácico Medio: 500.2 kg/cm², Cretácico Inferior: 513.4 kg/cm² y Jurásico Superior 672.2 kg/cm². La implicación de este proceso en términos de la química de las aguas es que la salmuera puede moverse a zonas donde la cuenca pudo formarse de otra manera. De acuerdo al tipo de cuenca identificado (margen pasiva) se estima una migración vertical con velocidades menores a 15 cm/s (Heydary, 1997).

El flujo presente en la Cuenca del Sureste es debido a dos principales fenómenos, la porosidad (porosidad primaria) y el fracturamiento (porosidad secundaria) (Domenico y Schwartz, 1998). La porosidad *in situ* y la permeabilidad de las rocas fracturadas se encuentran en función de la presión del fluido.

El proceso de difusión ocurre cuando los solutos son inertes al entorno, en la Cuenca del Sureste puede ser aplicado al gradiente de la concentración de Br que por no presentarse en los minerales de la cuenca se mueve solo por difusión. Es por esto que las muestras de agua de formación que presentaron los mayores contenidos de SDT y sobre todo de altos contenidos de Cl⁻ como Escuintle 23 (perteneciente al Cretácico Superior), Jolote 23, Jolote 23, Mundo Nuevo 2-A, Pijije 1-A, Jolote 85, Juspí 1 (Cretácico Medio), Cárdenas 338 (Cretácico Inferior), Luna 12-1, Jacinto 11, Paredón 12, Luna 38, Paredón 54-A, Tecominoacán 107 y Jujo 14-D (Jurásico Superior) fueron enriquecidas por la difusión de la sal desde los domos salinos hasta su ubicación actual.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se caracterizaron química e isotópicamente 107 muestras obtenidas en 37 campos petroleros de la Cuenca del Sureste, pertenecientes a diferentes horizontes de producción: Terciario, Cretácico Superior, Cretácico Medio, Cretácico Inferior y Jurásico Superior. Se analizaron las muestras por iones mayores (Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-}), elementos traza importantes en aguas de formación (Br^- , Cu^{2+} , F^- , Fe^{3+} , I^- , Li^+ , y Sr^{2+}), isótopos estables D, ^{13}C , ^{18}O (SMOW y PDB) y el isótopo radiogénico ^{87}Sr . Los balances de carga y datos estadísticos demostraron que los análisis fueron lo suficientemente confiables para trabajar con ellos.

Se demostró que la salinidad de las aguas se incrementa con la profundidad del yacimiento aunque a velocidades diferentes, esto debido a que las aguas experimentan procesos variables que modifican su composición, ej. disolución de sales, procesos de evaporación y mezcla de aguas menos salinas. Las salinidades reportadas para las aguas de formación pertenecientes al Terciario fueron menores que las de horizontes más profundos, debido a que por ser aguas más recientes, han experimentado menos procesos geológicos.

La salinidad de las muestras correspondientes Cretácico fue heterogénea debido a un posible aislamiento hidráulico, mientras que las muestras pertenecientes al Jurásico Superior presentaron mayor contenido de SDT, lo que sugiere mayor interacción con cuerpos evaporíticos y/o mayor antigüedad de las aguas. Todas las muestras presentaron bajas concentraciones de SO_4^{2-} la cual es generalmente asociada a tres factores importantes: liberación de sulfatos por disolución de sales, el transporte de solutos y la remoción por reducción del ambiente y precipitación de fases sulfatadas (Hanor, 1994).

El análisis de halógenos demostró ser una herramienta útil para definir el origen de solutos en las aguas e identificar los procesos que experimentaron desde su depositación hasta la actualidad, a través de la comparación con los datos de evaporación de agua de mar (línea

de evaporación del agua de mar: LEAM). Se caracterizaron 4 procesos: 1) evaporación e interacción con sales, 2) evaporación y mezcla con aguas menos salinas, 3) dilución con aguas menos salinas y 4) dilución con aguas menos salinas e interacción con sales.

Las muestras enriquecidas en Cl^- respecto a la LEAM pertenecientes al Cretácico Medio fueron: Catedral 21, Jolote 85 y Juspí 1, al Cretácico Inferior: Cárdenas 338 y al Jurásico Superior: Jacinto 11, Jujo 14-D, Luna 38, Paredón 54-A y Tecominoacán 107. Para estas muestras se sugiere que experimentaron disolución congruente desde el punto de precipitación de halita hasta bischofita y silvita.

La muestra Escuintle 23 (referente al Cretácico Medio) presentan enriquecimiento sólo en Cl^- , lo que significa que interaccionó con cuerpos evaporíticos. En la zona que probablemente se llevó a cabo una dilución con agua de baja salinidad se ubicaron las muestras del pozo Saramako 1-2 (referente al Terciario), Cactus 4-D, Carmito 25 y 11, Catedral 67 y 87, Luna 12-B y 16 pertenecientes al Cretácico Medio. El resto de las muestras se ubicaron en el área de mezcla.

Una de las evidencias de que la alta salinidad fue generada por varios procesos además de la evaporación y la mezcla con aguas evaporadas, fue el cálculo de grado de evaporación de las salmueras, obtenido a partir de la concentración de Mg^{2+} , el cual se concentra conservativamente hasta que su concentración alcanza valores de 70 veces el valor del agua de mar, en este punto el Mg^{2+} comienza a precipitar como sulfatos de magnesio.

Durante la evaporación, la concentración de Cl^- se incrementa conservativamente hasta el inicio de la precipitación de halita lo cual no se refleja en los datos de la cuenca, ya que solamente se llega al grado de evaporación de precipitación de yeso (aproximadamente 3.8 veces). Los datos de Ca^{2+} indican que el CaCO_3 alcanza su saturación a un grado de evaporación de 1.8 y es por esto que algunas especies de Ca^{2+} como anhidrita (CaSO_4), aragonita (CaCO_3), calcita: CaCO_3 , gaylussita [$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] están presentes en el sistema. De acuerdo a esto, las salmueras

experimentaron procesos de evaporación limitados, por lo que la principal fuente de solutos es la interacción agua-cuerpos evaporíticos y mezcla con aguas de diferente salinidad.

Los datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y δD obtenidos de las aguas de formación de la Cuenca del Sureste se encontraron enriquecidos respecto al agua de mar y tendían al enriquecimiento, al aumentar su grado de evaporación (y al mismo tiempo su salinidad) y la interacción agua-roca. Las aguas pertenecientes al Jurásico Superior fueron las que presentaron la mayor composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , ubicándose en la zona interacción con carbonatos, mientras que los datos referentes al Terciario se ubicaron inmediatos a la línea meteórica mundial (LMM) sugiriendo su limitada interacción y/o evaporación. La muestra Cactus 4-D fue la única que se encontró empobrecida en $\delta^{18}\text{O}$ respecto al agua de mar, lo que sugiere posiblemente que fue agua de poro de sedimentos de la antigua corteza oceánica con composición controlada por minerales de oxígeno y bajas temperaturas de intercambio isotópico.

La ecuación de Rayleigh permitió determinar la aportación de $\delta^{18}\text{O}$ a las aguas por el proceso de evaporación y diferenciarlo del aporte de $\delta^{18}\text{O}$ por interacción agua-roca (carbonatos). La composición isotópica de las aguas soporta la información (basados en los gráficos de halógenos y otros constituyentes) de que las rocas del Jurásico contienen aguas más interactuadas que las rocas de otros horizontes y los menores contenidos de agua de mar sin alterar.

Las relaciones isotópicas del $\delta^{13}\text{C}$ (‰) PDB obtenidas de las aguas de formación (-21.89 ‰ a +10.07 ‰) sugirieron disolución de carbonatos y oxidación de carbón reducido produciendo bicarbonato, lo que incrementó la alcalinidad de las aguas. La muestra de agua del Múspac 21 presentó la concentración más baja lo que sugiere que estas aguas han experimentado baja interacción con los carbonatos del sistema. Esta tendencia hacia valores negativos representa que cuando el $\delta^{13}\text{C}$ alcanza el equilibrio isotópico con el agua y el aceite, logra que coexistan ambas fases por un largo periodo de tiempo, generando de esta manera la migración conjunta de ambos fluidos para lograr una acumulación.

Las relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mostró dos claras líneas de mezcla, en la primera uno de los miembros finales esta dado por un agua perteneciente al Cretácico Medio (Fénix 2) en ambiente dolomitizado, donde presentó altas concentraciones de Sr^{2+} y bajos valores de ^{87}Sr , el miembro final son muestras pertenecientes al Jurásico Superior enriquecidas en ^{87}Sr . La segunda línea representa la posible mezcla de agua meteórica (bajo Sr) y agua de formación con alto contenido de Sr^{2+} . Los altos valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son más comunes en las areniscas (como las del Terciario) debido a la presencia de minerales tales como micas y feldespatos potásicos.

Las temperaturas obtenidas por los geotermómetros dieron resultados satisfactorios, en el caso del geotermómetro Mg-Li se validaron los resultados ubicándolos en el diagrama de la base de datos extraída de Kharaka y Mariner (1989). Los datos estadísticos obtenidos señalan al geotermómetro modelo del The Geochemist's WorkbenchTM (GWBTM) y al uso combinado de iones, para obtener datos de temperatura más precisos, se observó incluso, que a mayor profundidad las desviaciones, por lo que resulta ideal para el cálculo de temperaturas del Cretácico Inferior y Jurásico Superior.

El geotermómetro catiónico basado en las relaciones de Mg-Li presentó mejores resultados utilizando la ecuación que involucraba a todos los datos (pozos geotérmicos y petroleros) que utilizando la ecuación que solo refería a los datos petroleros. El Geotermómetro de Na-Li presentó la desviación más alta de todos los geotermómetros utilizados en este trabajo (por ser aplicado principalmente a campos geotérmicos con concentraciones de $\text{Cl}^- < 15,000$ mg/l).

Es por esto que se recomienda al geotermómetro del GWBTM y al geotermómetro catiónico Mg-Li (todos los datos) como 2 excelentes herramientas en el cálculo de temperaturas de yacimiento actuales, teniendo ambos ventajas y limitantes: GWBTM presenta menores desviaciones, pero requiere de más análisis de iones y es un software de acceso limitado, mientras que el geotermómetro catiónico Mg-Li, presenta una desviación un poco mayor que el GWBTM pero tan solo requiere de dos análisis.

Se propone en un futuro hacer una corrección a la ecuación del geotermómetro basado en la relación Mg-Li a partir del tratamiento estadístico de datos, aplicación de la detección de valores desviados y la teoría de la propagación de errores en sistemas geotérmicos para optimizar el cálculo de temperatura de yacimientos petroleros en cuencas sedimentarias, y específicamente en la Cuenca del Sureste.

GWBTM cumplió las expectativas para el cálculo de modelos hidrogeoquímicos para aguas de formación con alta salinidad. A través de sus 5 programas, fue posible caracterizar las especies precipitadas y en solución de las aguas de formación, destacando principalmente carbonatos y especies de Ca (anhidrita, aragonita, brucita, calcita, dolomita, magnesita y mirabilita) dentro de las especies precipitadas y las evaporitas como especies en solución (halita, silvita, carnalita, etc.).

Se comprobaron los datos del grado de evaporación donde las aguas más evaporadas solo llegaban al punto de precipitación de yeso, tal como lo demuestra la modelación hidrogeoquímica, donde no se evidencio la presencia de sales evaporíticas precipitadas en solución por tener una cinéticas de precipitación más lentas.

El modelado hidrogeoquímico permitió determinar el efecto de la interacción a futuro de la dolomita con las salmueras, se infiere que las especies precipitadas en la salmuera actual tenderán a incrementar sus índices de saturación (IS), por lo que a futuro se estabiliza la presencia de fases precipitadas como dolomita, magnesita, calcita, brucita, aragonita, anhidrita y tenderán a precipitar algunos carbonatos como gaylussita, pirssonita, mirabilita, y nesquehonita.

5. REFERENCIAS

- Ague, J. J., 2004, Fluid flow in the deep crust, in Drever, J. I., Holland, H. D., and Turekian, K. K., eds., Treatise on geochemistry, v. 5, Surface and groundwater weathering and soils p. 499-540.
- Aguilar, R., 2001, Implicaciones del desvío del Río Mezcalapa en los aceites de algunos campos terciarios de los campos “Cactus, Níspero y Río Nuevo”: Revista Horizonte Sur, Boletín trimestral, PEMEX Exploración y Producción Región Sur, p. 8-14.
- Ayala, S. R., Granados, G., Pineda, C., y Villalobos, A. M., 1984, Explotación petrolera en México, en Marmissolle-Daguerre, D., Evaluaciones en las formaciones en México, Schlumberger, p. I-1 – I-36.
- Andaverde, J., Verma, S. P., and Santoyo, E., 2005, Uncertainty estimates of static formation temperatures in boreholes and evaluation of regression models: Geophysical Journal International, v. 160, no. 3, p. 1112-1122.
- Bally, A.W., and Snelson, S., 1980. Realms of subsidence, in: Miall, A.D., ed., Facts and principles of world petroleum occurrence, Memoir, vol. 6. Canadian Society of Petroleum Geologists, p. 9–94.
- Barragán, R. R. M., Portugal, M. E., Arellano, G. V. M., Martínez, A. A. E., y Ascencio, C. F., 2001, Modelación química de aguas de formación del Activo Luna, Tabasco: Artículos Técnicos del Instituto de Investigaciones eléctricas, p. 180-184.
- Barth, T., 1987, Quantitative determination of volatile carboxylic acids in formation waters by isotachopheresis: Analytical Chemistry, v. 59, p. 2232-2237.
- Bazin, B., Borsse, É., and Sommer, F., 1997a, Chemistry of oil-fields brines in relation to diagenesis of reservoirs 1. Use of mineral stability fields to reconstruct in situ water composition. Example of the Mahakam basin: Marine and Petroleum Geology, v. 14, No. 5, p. 481-495.
- Bazin, B., Borsse, É., and Sommer, F., 1997b, Chemistry of oil-fields brines in relation to diagenesis of reservoirs 2. Reconstruction of paleo-water composition for modeling illite diagenesis in the Greater Alwyn area (North Sea): Marine and Petroleum Geology, v. 14, No. 5, p. 497-511.
- Benavides García, L., 1983, Domos salinos del Sureste de México, Origen: Exploración: Importancia económica: Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, v. 35, No. 1, p. 9-35.
- Bennett, S. C., and Hanor, J. S., 1987, Dynamics of subsurface salt dissolution at the Welsh Dome, Louisiana Gulf Coast, in Lerche, I., and O'Brien, J. J., eds., Dynamical geology of salt and related structures, Academic Press, New York, p. 653-677.
- Bethke, C. M., 1988, Origin of long range brine migration across the North American cratón: EOS Trans. American Geophysical Union, v. 69, p. 470.
- Bethke, C. M., 1992, The Question of uniqueness in geochemical modeling: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, p. 4315-4320.
- Bethke, C. M., 1994, The geochemist's workbenchTM, version 2.0, a users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot, Hydrogeology Program, University of Illinois.

- Bevington, P. R., 1969, Data reduction and error analysis for the physical sciences, McGraw Hill, New York, p. 336.
- Bevington, P. R., and Robinson, D. K., 2003, Data reduction and error analysis for the physical sciences, Third Edition, McGraw-Hill, Boston, p. 320.
- Bickle, M. J., and McKenzie, D., 1987, The transport of heat and matter by fluids during metamorphism: *Contributions of Mineral Petrology*, v. 95, p. 384-392.
- Birkle, P., and Angulo, M., 2005, Conceptual hydrochemical model of late Pleistocene aquifers at the Samaria-Sitio Grande petroleum reservoir, Gulf of Mexico, Mexico: *Applied Geochemistry*, v. 20, p. 1077-1098.
- Birkle, P., Rosillo-Aragón, J. J., Portugal, E., and Fong-Aguilar, J. L., 2002, Evolution and origin of deep reservoir water at the Activo Luna oil field Gulf of Mexico, Mexico: *The American Association of Petroleum Geologists*, v. 86, No. 3, p. 457-484.
- Birkle, P., Angulo, M., and Lima, S., 2005, Hydrochemical-isotopic tendencies to define mobility of formation water at the Samaria-Sitio Grande oil field, Mexico: *Journal of Hydrology*, v. 47, No. 1, p. 1077-1098.
- Boles, J. R., 1978, Active ankerite cementation in the subsurface Eocene of southwest Texas: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 68, p. 13-22.
- Braitsch, O., and Hermann, A. G., 1963, Zur geochemie des broms in salinären sedimenten. Teil 1, experimentelle bestimmungen der Br-verteilung in Verschiedenen natürlichen salzsystemen: *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 27, p. 361-391
- Buckley, J. S., and Morrow, N. R., 1991, An overview of crude oil adhesion phenomena, in Toulhoat, H., and Lecourtier, J., eds., *Physical chemistry of colloids and interfaces in oil production*. Editions Techni, Paris, p. 39-75.
- Buzek, F., and Michalíček, M., 1996, Origin of formation waters of S-E parts of the Bohemian Massif and the Vienna basin: *Applied Geochemistry*, v. 12, p. 333-343.
- Cai, C., Franks, S. G., and Aagaard, P., 2001, Origin and migration of brines from Paleozoic strata in Central Tarim, China: constraints from $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, D , ^{18}O and water chemistry: *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 1269-1284.
- Can, I., 2002, A new improved Na/K geothermometer by artificial neural networks: *Geothermics*, v. 31, p- 751-760.
- Carothers, W.W., and Kharaka, Y.K., 1980. Stable carbon isotopes of HCO_3 in oil-field waters: implications for the origin of CO_2 : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 323-332.
- Carpenter, A. B., and Trout, M. L., 1978, Geochemistry of bromide-rich brines of the Dead Sea and southern Arkansas, in Johnson, K. S., and Russell, J. R., eds., *13th Industrial Minerals Forum Okla. Geological Survey Circular*, v. 79, p. 78-88.
- Clark, I. D., and Fritz, P., 1997, *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press. New York p. 89-126.
- Collins, A. G., 1975, *Geochemistry of oilfield waters*, Elsevier Scientific Pub. Co., New York, p. 496.
- Case L. C., 1955, Origin and current usage of the term, "connate water": *American Association of Petroleum Geologists, Bulletin* 39, p. 1879-1882.
- Connolly, C. A., Walter, L. M., Baadsgaard, H., and Longstaffe, F., 1990, Origin and evolution of sedimentary waters, Alberta basin, western Canada sedimentary basin: *Applied Geochemistry*, v. 5, p. 375-395.
- Coplen, T. B., 1996, New guidelines for reporting stable hydrogen carbon and oxygen isotope-ratio data: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 3359-3360.

- Craig, H., 1961, Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science*, v. 133, p. 1833-1834.
- Curtis, C. D., 1978, Possible links between sandstone diagenesis and depth-related geochemical reactions occurring in enclosing mudstones: *Journal of the Geological Society of London*, v. 135, p. 107-117.
- Chi, G., and Savard, M. M., 1997, Sources of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite dissolution brine: *Chemical Geology*, v. 143, p. 121-125.
- Davisson, M. L., and Criss, R. E., 1996, Na-Ca-Cl relations in basinal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, No. 15, p. 2743-2752.
- Demaison, G., 1984, The generative basin concept, in Demaison, G., and Murriss, R. J., eds., *Petroleum geochemistry and basin evaluation: American Association of Petroleum Geologists Memoir*, v. 35, p. 1-14.
- Demaison, G., and Huizinga, B., 1991, Genetic classification of petroleum systems: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 75, p. 1626-1643.
- Domenico, P. A., and Schwartz, F. W., 1998, *Physical and chemical hydrogeology*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Dow, D. G., 1974, Application of oil-correlation and source-rock data to exploration in Williston basin: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 58, No. 7, p. 1253-1262.
- Drever, J., 1997, *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*, Third Edition, New Jersey, Prentice Hall Ed, p. 235-351.
- Dworking, S. I., and Land, L. S., 1996, The origin of aqueous sulfate in Frio pore fluids and its implication for the origin of oil-field brines: *Applied Geochemistry*, v. 11, p. 403-408.
- Edmunds, W. M., 1996, Bromine geochemistry of British groundwaters: *Mineralogical Magazine*, v. 60, p. 275-284.
- Egeberg, P. K., and Aagaard, P., 1989, Origin and evolution of formation waters from oil fields on the Norwegian shelf: *Applied Geochemistry*, v. 4, p. 131-142.
- Ellis, A. J., 1970, Quantitative interpretation of chemical characteristics of geothermal systems: *Geothermics*, v. 2, p. 516-528.
- Ellis, A. J., and Mahon, W. A. J., 1977, *Chemistry and geothermal systems*, New York, Academic Press, p. 392.
- England, W. A., 1994, Secondary migration and accumulation of hydrocarbons, in Magoon, L. B., and Dow, W. G., eds., *The petroleum system—from source to trap*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, 212-217.
- Espinoza-Ojeda, O., Santoyo, E., and Verma, S. P., 2007, Empirical evaluation of error sources in heat transfer models for the determination of stabilized formation temperatures in geothermal wells: *International Journal of Green Energy* (Submitted).
- Faure, G., 1986, *Principles of Isotope Geology*, Second Edition, John Wiley & Sons, Ed., p. 429-484.
- Ferhat, B. A., 2001, Application of an artificial neural network model to a Na-K geothermometer: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 112, p. 75-81.
- Fontes, J. Ch., and Matray, J. M., 1993a, Geochemistry and origin of formation brines from the Paris basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts: *Chemical Geology*, v. 109, p. 149-175.

- Fontes, J. Ch., and Matray, J. M., 1993b, Geochemistry and origin of formation brines from the Paris basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields: *Chemical Geology*, v. 109, p. 177-220.
- Fouillac, C., and Michard, G., 1981, Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs: *Geothermics*, v. 10, p.55-70.
- Fournier, R. O., 1977, Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems: *Geothermics*, v. 5, p. 41-50.
- Fournier, R. O., 1979, A revised equation for the Na/K geothermometer: *Geothermal Resources Council Transactions*, v. 3, p.221-224.
- Fournier, R. O., and Potter, R. W., 1979, Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1543-1550.
- Fournier, R. O., and Rowe, J. J., 1966, Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells: *American Journal of Science*, v. 264, p.685-697.
- Fournier, R. O., and Truesdell, A. H., 1973, An empirical Na-K-Ca chemical geothermometer for natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1255-1275.
- Fournier, R. O., White, D. E., and Truesdell A. H., 1974, Geochemical indicators of subsurface temperature: I. Basic Assumptions, *Journal of Research of the U.S. Geological Survey.*, v. 2, p. 259-262.
- García- Molina, G., 1994. Structural evolution of SE México (Chiapas-Tabasco-Campeche) offshore and onshore. Ph. D. Dissertation, Rice University, U.S.A., p. 150.
- Garrels, R. M., and Mackenzie, F. T., 1971, *Evolution of sedimentary rocks*, W. W. Norton, & Co., New York, p. 350-397.
- Gavrieli, I., Starensky, A., Spiro, B., Aizenshat, Z., and Nielsen, H., 1995, Mechanism of sulfate removal from subsurface chloride brines: Heletz-Kokhav oilfields, Israel: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 3525-3533.
- Giggenbach, W.F., 1988, Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 2749-2765.
- González, G. R., y Holguín, Q. N., 1991a, Geology of the source rocks of Mexico. Source rock-geology, in XIII World Petroleum Congress, Topic 2, p. 1-10, Buenos Aires Argentina.
- González, G. R., y Holguín, Q. N., 1991b, Las rocas generadoras de México: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, v. 59, No. 1-2, p. 16-30.
- González, P.J.F., 2003, Evolución cenozoica durante el Cenozoico en el área Chiapas-Tabasco, Cuenca del Sureste, México, Tesis de Maestría de la Universidad Nacional Autónoma de México, p. 22-43.
- Guzmán V. M. A., y Holguín, Q. N., 2001, El concepto de sistema petrolero y la geoquímica orgánica en México: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, v. 59, No. 1-2, p. 10-13.
- Hanor, J. S., 1987, Origin and migration of subsurface sedimentary brines, Short Course 21, (SEMP) Society for Sedimentary Geology, Tulsa, OK, p. 36-74.
- Hanor, J. S., 1994, Origin of saline fluids in sedimentary basins: *Geological Society Special Publication*, v. 78, p. 151-174.
- Hanor, J. S., Kharaka, Y. K., and Land, L. S., 1988, Geochemistry of waters in deep sedimentary basins: *Geology* v. 16, p. 560-561.

- Hem, J. D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U. S. Geological Survey water-supply paper, 2254, p. 59-128.
- Hernández, C. A., Ortuño, M. E., y Juárez, A. L. (2002), Salinidad en los acuíferos de la Sonda de Campeche, datos no publicados, Reporte Interno, PEMEX.
- Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., and Bein, A., 1990, The role of seawater freezing in the formation of subsurface brines: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 567-598.
- Herzog, H. J., and Drake, E. M., 1998, CO₂ capture, reuse, and sequestration technologies for mitigating global climate change, in *Proceedings of the 23th international technology conference on coal utilization and fuel systems*. Clearwater, FL, p. 615-626.
- Heydari, E., 1997, Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary basins: Basin-Wide Diagenetic Patterns: Integrated petrologic, geochemical and Hydrologic Considerations, *SEPM Special Publication No. 57*, p. 53-79.
- Hitchon, B., 1996, Rapid evaluation of the hydrogeochemistry of a sedimentary basin using only 'standard' formation water analysis: example from the canadian portion of the Williston basin: *Applied Geochemistry*, v. 11, p. 789-795.
- Hitchon, B., and Friedman, I., 1969, Geochemistry and Origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin-I. Stable Isotopes of hydrogen and oxygen: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 33, p. 1321-1349.
- Hitchon, B., Billings, G. K., and Klován, J. E., 1971, Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin-III. Factors controlling chemical composition: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 567-598.
- Horsfield, B., and Rullkötter, J., 1994, Diagenesis, catagenesis, and Metagenesis of organic matter, in Magoon, L. B., and Dow, W. G., eds., *The petroleum system-from source to trap*, American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 189-199.
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., and Perry, E. A., 1976, Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence, *Geological Society American Bulletin*, v. 87, p. 725-737.
- Iampen, H. T., and Rostron, B. J., 2000, Hydrogeochemistry of pre-Mississippian brines, Williston Basin, Canada-USA: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 69, No. 70, p. 29-35.
- Ingebritsen, S., Sanford, W., and Neuzil, C., 2006, *Groundwater in geologic processes*, Second Edition, Cambridge University Press.
- Ivahnenco, T., Szabo, Z., and Gibbs, J., 2001, Changes in sample collection and analytical techniques and effects on retrospective comparability of low-level concentrations of trace elements in groundwater: *Water Resources*, v. 35, p. 3611-3624.
- Johnsen, O., 2004, *Minerals of the world*, Princeton University Press, p. 439.
- Kendall, C., and Doctor, D. H., 2004, Stable isotope applications in hydrologic studies. in Drever, J. I., Holland, H. D., and Turekian, K. K., eds., *Treatise on geochemistry*, vol. 5, Surface and groundwater weathering and soils, Elsevier, p. 319-364.
- Kendall, C., Sklash, M. G., and Bullen T. D., 1995, Isotope tracers of water and solute sources in catchments, in: Trudgill, S., ed., *Solute Modelling in Catchment Systems*, Wiley, Chichester, UK, pp. 261-303.
- Kesler, S. E., Martini, A. M., Appold, M. S., Walter, L. M., Huston, T. J., and Furman, F. C., 1996, Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi valley type

- deposits, Appalachian basin: constraints on solute origin and migration paths: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 225-233.
- Kharaka, Y. K., and Berry, F. A. F., 1973, Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes, I. Experimental investigations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 2577-2603.
- Kharaka, Y. K., and Hanor, J. S., 2004, Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins, in Drever, J. I., Holland, H. D., and Turekian, K. K., eds., *Treatise on geochemistry*, v. 5, Surface and groundwater weathering and soils, Elsevier, p. 499-540.
- Kharaka, Y. K., and Mariner, R. H., 1989, Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins, in Naeser, N. D., and McCulloh, T. H., eds. *Thermal history of sedimentary basins*. Springer, New York, p. 99-117.
- Kharaka, Y. K., and Thordsen, J. J., 1992, Stable isotope geochemistry and origin of water in sedimentary basins, in Clauer, N., and Chaudhuri, S., eds., *Isotope signatures and sedimentary records*, Berlin, Springer, p. 411-466.
- Kharaka, Y. K., Berry, F. A. F. and Friedman, I., 1973, Isotopic composition of oil fields brines from Kettleman North Dome, California and their geologic implications: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1899-1908.
- Kharaka, Y. K., Hull, R. W., and Carothers, W. W., 1985, Water-rock interactions in sedimentary basins, in Gautier, D. L., Kharaka, Y. K., and Surdam, R. C., eds., *Relationship of organic matter and mineral diagenesis*, Short Course 17, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, OK, p. 79-116.
- Kharaka, Y., Maest, A. S., Carothers, W. W., Law, L. M., Lamothe, P. J., and Fries, T. L., 1987, Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi salt dome basin, USA: *Applied Geochemistry*, v. 2, p. 243-261.
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E. H., and DeBraal, J. D., 1988, SOLMINEQ.88: a computer program for geochemical modeling of water rock interactions, US Geological Survey Water Resources Investigations Report, 88-4227, p. 150-191.
- Land, L. S., and Macpherson, G. L., 1992, Origin of saline formation waters, Cenozoic section, Gulf of Mexico sedimentary basin: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 76, p. 1344-1362.
- Land, L. S., Eustice, R. A., Mack, L. E., and Horita, J., 1995, Reactivity of evaporites during burial: an example from the Jurassic of Alabama: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 3765-3778.
- Langmuir, D., 1997, *Aqueous environmental geochemistry*, First Edition, New Jersey, Prentice Hall Inc, p. 245-287.
- Lewan, M., 1985, Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation: *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 315A, p. 123-134.
- Lewan, M., 1987, Petrographic study of primary petroleum migration in the Woodford shale and related rock units, in Doligez, B. ed., *Migration of hydrocarbons in sedimentary basins*, Paris, Editions, Technip, p. 113-130.
- López-Ramos E., 1979, *Geología de México*, Tomo III, Editorial Trillas, México, p. 78-95.
- Machel, H. G., 2001, Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights: *Sedimentary Geology*, v. 140, p. 143-175.

- Magoon, L. B., 1987, The petroleum system-a classification scheme for research, resource assessment, in Magoon, L. B. ed., Petroleum systems of the United States: United States Geological Survey Bulletin, v. 1870, p. 2-15.
- Magoon, L. B., 1988, The petroleum system-a classification scheme for research, resource assessment, and exploration: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 82, No. 5, p. 587.
- Magoon, L. B., and Dow, W. G., 1994, The Petroleum system, in Magoon, L. B., and Dow, W. G., eds., The petroleum system-from source to trap, American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, p. 3-23.
- Magoon, L. B., and Dow, W. G., 2000, Mapping the Petroleum System-an investigative technique to explore the hydrocarbon fluid system, in Mello, M. R., and Katz, B. J., eds., Petroleum system of South Atlantic margins: American Association of Petroleum Geologists Memoir, v. 73, p. 53-68.
- Maxwell, J. C., 1964, Influence of depth, temperature, and geologic age on porosity of quartz Sandstone: American Association of Petroleum Geologist Bulletin, v. 48, p. 697-709.
- McCaffrey, M. A., Lazar, B., and Holland, H. D., 1987, The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite: Journal of Sedimentary Petrology, v. 57, No. 5, p. 928-937.
- McCulloh, T. H., and Naeser, N. D., 1989, Thermal history of sedimentary basins: introduction and overview, in Naeser, N. D., and McCulloh, T. H., eds., Thermal history of sedimentary basins, Springer, New York, p. 1-11.
- Meissner, F. F., 1978, Petroleum geology of the Bakken formation, Williston basin, North Dakota and Montana, in Estelle, D., and Miller, R., eds., Economic geology of the Williston basin: Billings, Montana Geological Society 1978 Symposium, p. 207-227.
- Michael, K., Machel, H. G. and Bachu, S., 2003, New insights into the origin and migration of brines in deep Devonian aquifers, Alberta Canada: Journal of Geochemical Exploration, v. 80, p. 193-219.
- Moore, C. H., 2001, Carbonate reservoirs, porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework, Elsevier, Amsterdam, p. 145-154.
- Naftz, D. L., Peterman, Z. E., and Spangler, L. E., 1997, Using $\delta^{87}\text{Sr}$ values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth oil field, Utah, USA: Chemical Geology, v. 141, p. 195-209.
- Oviedo- Pérez, A. E., 1996. Evolución neógena de las cuencas Terciarias del Sureste. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, p. 91.
- Palandri, J. L., and Reed, M. H., 2000, Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, No. 11, p. 1741-1767.
- Pang, Z., and Red, M., 1998, Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62, p. 1083-1091.
- PEMEX (Petróleos Mexicanos), 2000, Administración de la tecnología, Hacia la competitividad a través de la tecnología y el desarrollo profesional, PEMEX Exploración y Producción, Subdirección de Tecnología y Desarrollo Profesional, p. 10-18.
- PEMEX (Petróleos Mexicanos), 2004, La industria petrolera en México. <http://www.pemex.com>, página visitada el 12 de febrero de 2004.

- Perrodón, A., 1980, Géodynamique Pétrolière. Genèse et répartition des gisements d'hydrocarbures: Paris Masson-Elf-Aquitaine, p. 381.
- Pindell, J., and Kennan, L., 2001, Kinematic evolution of the Gulf of México and Caribbean, in: Bartolini, C., Buffler, R.T., and Cantú-Chapa, A., eds., The Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basin, and Petroleum Systems. AAPG Memoir, vol. 202 75, p. 1–30.
- Ricoy-Saldaña, J.U., 1989, Tertiary terrigenous depositional systems of the Mexican isthmus basins, Ph. D. Dissertation, The University of Texas at Austin, p. 144.
- Santiago, A. J., Carrillo, B. J. y Martell, A. B., 1984, Geología Petrolera de México, en Marmisolle-Daguerre, D., Evaluaciones en las formaciones en México, Schlumberguer, p. I-1–I-39.
- Santoyo, E., and Verma, S. P., 1993, Evaluación de errores en el uso de los geotermómetros de SiO₂ y Na/K para la determinación de temperaturas en sistemas geotérmicos: Geofísica Internacional, v. 32, no. 1, p. 287-298.
- Santoyo, E., and Verma, S. P., 2003, Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits: Journal of Chromatography A, v. 997 no. 1-2, p. 171-182.
- Santoyo, E., García, R., Galicia-Alanis, K. A., Verma, S. P., Aparicio, A., and Santoyo-Castelazo, A., (2007) Separation and quantification of lanthanides in synthetic standards by capillary electrophoresis: A new experimental evidence of the systematic odd-even pattern observed in sensitivities and detection limits. Journal of Chromatography A, v. 1149, no. 1, p. 12–19.
- Sheppard, S. M. F., 1986, Characterization and isotopic variations in natural waters: Reviews of Mineralogy and Geochemistry, v. 16, no. 1, p. 165-163
- Smith, M., and Compton, J. S., 2003, Origin and evolution of mayor salts in the Darling pans, Western Cape, South Africa: Applied Geochemistry, v. 19, p. 645-64.
- Stueber, A. M., Walter, L. M., Huston, T. J., and Pushkar, P., 1992, Formation waters from Mississippian-Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: Chemical and isotopic constraints on evolution and migration: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, p. 763-784.
- Stumm, W., and Morgan, J. J., 1996, Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, Third edition, New York, John Wiley and sons, p. 275-315.
- Tijani, M. N., 2004, Evolution of saline waters and brines in the Benue-Trough, Nigeria: Applied Geochemistry, v. 19, No. 99, p. 1355-1365.
- Tissot, B. P., and Welte, D. H., 1984, Petroleum formation and occurrence, Springer, Berling Heidelberg, New York, p. 12-45.
- Truesdell, A. H., 1976, Geochemical techniques in exploration, summary of section III: Proceedings of the second United Nations symposium on the development and use of geothermal resources, San Francisco: v. 1, University of California, p. 53-78.
- Tunkay, K., Park, A., and Ortoleva, P., 2000, Sedimentary basin deformation: an incremental stress approach: Tectonophysics v. 323, p. 77-104.
- Veizer, J., Hoefs, J., Lowe, D. R., and Thurston, P. C., 1989, Geochemistry of Precambrian carbonates: 2. Archean greenstone belts and Archean seawater: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 859–871.

- Veizer, J., Plumb, K. A., Clayton, R. N., Hinton, R. W., and Grotzinger, J. P., 1992, Geochemistry of Precambrian carbonates: V. Late Paleoprotozoic (1.8 ± 0.2 Ga) seawater: *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, v. 56, p. 2487–2501.
- Vengosh, A., Gieskes, J., and Mahn, C., 2000, New evidence for the origin of hypersaline pore fluids in the Mediterranean basin: *Chemical Geology*, v. 163, p. 287-298.
- Verma, S.P., 2005, Estadística básica para el manejo de datos experimentales: Aplicación en la geoquímica (Geoquimiometría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F., 78-90 p.
- Verma, S. P. and Santoyo E., 1997, New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO₂ geothermometers by outlier detection and rejection: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 79, p. 9-23.
- Verma, S.P., Andaverde, J., and Santoyo, E., 2006a, Application of the error propagation theory in estimates of static formation temperatures in geothermal and petroleum boreholes: *Energy Conversion and Management*, v. 47, no. 20, p. 3659-3671.
- Verma, S. P., Andaverde, J., and Santoyo, E., 2006b, Statistical evaluation of methods for the calculation of static formation temperatures in geothermal and oil wells using an extension of the error propagation theory: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 89, no. 1-3, p. 398-404.
- Walter, L. M., Stueber, A. M., and Huston, T. J., 1990, Br-Cl systematics in Illinois basin fluids: Constraints on fluid origin and evolution: *Geology*, v. 18, no. 4, p. 315-318.
- White, D. E., 1965, Saline waters of sedimentary rocks, in Young, A., and Galley, G. E. eds. *Fluids in subsurface environments: American Association of Petroleum Geologists* v. 4, p. 342-366.
- White, D. E., 1970, Geochemistry applied to the discovery, evaluation, and exploitation of geothermal energy resources: *Geothermics* v. 2, p. 58-80.
- White, G. W., 1980, Permian– Triassic continental reconstruction of the Gulf of Mexico– Caribbean area: *Nature*, v. 283, p. 823– 826.
- White, C. M., Hem, J. D., and Waring, G. A., 1963, Chemical composition on subsurface waters, in *Data of geochemistry. US Geological Survey Professional Paper*, 440F.
- White, C. M., Strazisar, B. R., Granite, E. J., Hoffman, J. S., and Pennline, H. W., 2003, 2003 critical review: separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations-coalbeds and deep saline aquifers: *Journal of Air and Waste Management Association* v. 53, p. 645-715.
- Worden, R. H., 1996, Controls of halogen concentrations in sedimentary formation waters: *Mineralogical Magazine*, v. 60, p. 259-274.
- Zherebtsova, L. K., and Volkova, N. N., 1966, Experimental study of behavior of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk– Sivash brine: *Geochemistry International*, v. 7, p. 656–670.

Anexo 1

Pozo	Edad	ρ g/ml	pH	SDT mg/kg	Λ S	Cl ⁻ mg/kg	Br ⁻ mg/kg	I ⁻ mg/kg	F ⁻ mg/kg	SO ₄ ²⁻ mg/kg	HCO ₃ ⁻ mg/kg	Na ⁺ mg/kg	K ⁺ mg/kg	Mg ²⁺ mg/kg	Ca ²⁺ mg/kg	Li ⁺ mg/kg	Sr ²⁺ mg/kg	Fe ³⁺ mg/kg	Cu ²⁺ mg/kg
Terciario	Agave 242	1.117	7.51	133,492	0.265	81,214	835.0		1.0	18.0	173.2	32,107	2,374	1,387	15,257			67.5	0.520
Terciario	Castarrical 21	1.216	6.66	202,229	0.402	125,773	153.7	26.0	221.3	144.2	207.4	28,991	5,158	2,589	35,345	39.8	2,003.5	144.0	0.572
Terciario	El Golpe 3T	1.053	7.97	50,860	0.099	29,980	197.2	22.1	38.9	14.1	183.0	18,513	91	537	1,189	0.7	53.1	15.7	0.505
Terciario	El Golpe 32	1.037	7.72	60,307	0.118	33,383	199.6	15.4	227.4	22.2	2348.5	21,680	141	454	1,610	1.6	183.8	8.8	0.406
Terciario	Santuario 34-D	1.077	6.47	149,716	0.297	90,054	819.1	12.7	183.0	27.8	884.5	44,274	492	2,039	9,895	3.9	934.1	58.0	2.194
Terciario	Saramako 1-2	1.009	6.88	25,232	0.048	13,910	42.0	10.2	8.0	40.0	341.6	8,554	181	30	2,028			34.0	0.039
Cretácico superior	Agave 42	1.138	7.78	154,394	0.306	98,440	669.0	24.3	1.0	146.0	219.6	35,749	3,297	1,067	14,619			101.7	0.001
Cretácico superior	Agave 52	1.041	7.67	60,234	0.118	33,946	251.4	11.3	10.0	50.7	213.5	17,510	1,083	692	6,281			25.5	0.213
Cretácico superior	Agave 53	1.106	7.61	52,016	0.102	29,678	193.8	7.5	10.0	151.2	242.9	14,746	866	512	5,428			21.3	0.180
Cretácico superior	Agave 62	1.082	7.18	77,326	0.152	43,735	297.5	11.4	10.0	86.7	387.1	22,347	1,442	873	7,948			33.0	0.240
Cretácico superior	Agave 71	1.117	7.53	132,732	0.263	75,565	458.6	19.4	10.0	233.7	165.2	38,590	2,779	1,176	13,531			55.1	0.599
Cretácico superior	Agave 73	1.134	7.28	149,965	0.298	92,090	935.0		1.0	88.3	172.6	36,284	2,921	1,288	16,054			71.5	0.608
Cretácico superior	Agave 201	1.155	6.83	171,006	0.340	105,714	1,108.0		1.0	18.7	137.3	40,146	3,306	1,633	18,803			84.3	0.697
Cretácico superior	Agave 512	1.053	8.06	69,346	0.136	42,441	409.0	10.3	1.0	21.2	136.6	17,757	1,125	733	6,612			27.5	0.290
Cretácico superior	Agave 611	1.060	7.41	90,530	0.179	55,067	539.0	8.8	1.0	71.6	149.5	23,192	1,822	835	8,733			38.3	0.358
Cretácico superior	Agave 721	1.062	7.81	75,828	0.149	46,580	325.0	10.7	8.0	116.0	134.2	19,604	1,124	625	7,193			50.8	0.324
Cretácico superior	Comoapa 1-A	1.082	7.40	112,901	0.223	67,496	468.7	26.9	124.5	299.8	176.9	31,254	2,733	869	8,770	78.4	506.6	36.7	1.054
Cretácico superior	Comoapa 21	1.120	7.42	140,381	0.278	83,133	751.1	40.9	149.2	313.5	164.7	35,952	3,376	1,101	14,373	85.9	823.7	55.2	1.686
Cretácico superior	Escuintle 201	1.175	6.60	243,362	0.484	144,077	795.8	29.0	246.6	131.8	213.5	76,237	2,877	1,093	16,323	50.0	1,160.5	64.2	5.718
Cretácico superior	Múspac 2	1.064	8.17	71,439	0.140	41,133	185.2	6.0	71.3	743.1	298.9	23,829	1,415	510	3,017	35.3	127.1	12.3	0.678
Cretácico superior	Múspac 14	1.088	8.31	40,591	0.079	23,045	110.9	3.8	20.9	675.0	579.5	13,421	734	298	1,553	19.5	73.4	6.5	0.250
Cretácico superior	Múspac 21	1.055	7.52	44,214	0.086	25,348	122.5	4.8	27.8	734.5	1037.0	13,780	818	288	1,897	19.9	72.3	7.1	0.250
Cretácico superior	Múspac 42	1.091	7.60	104,397	0.206	61,931	247.6	6.4	115.4	615.0	231.8	34,175	1,853	592	4,320	48.2	187.5	17.1	0.983
Cretácico superior	Múspac 53	1.140	7.35	109,534	0.217	66,322	256.4	6.3	123.3	538.0	225.7	34,878	1,892	617	4,357	46.0	205.0	17.1	0.662
Cretácico superior	Múspac 96	1.019	7.72	48,174	0.094	27,840	104.2	2.9	35.9	802.8	305.0	15,753	1,020	278	1,879	22.0	73.2	7.4	0.259
Cretácico superior	Níspero 96	1.116	8.05	38,100	0.074	22,323	183.3	14.6	20.4	432.8	244.0	11,589	982	206	1,916	12.6	106.2	7.2	0.250
Cretácico superior	Pijije 41	1.177	6.15	231,215	0.460	137,115	816.7	24.9	231.0	147.2	103.7	70,156	2,407	1,068	17,659	50.4	1,280.0	83.9	3.915
Cretácico superior	Saramako 1	1.009	8.69	25,439	0.048	14,254	103.0		1.0	386.7	536.8	8,721	900	51	433			1.8	0.153

Anexo 1

Pozo	Edad	ρ g/ml	pH	SDT mg/kg	Λ S	Cl ⁻ mg/kg	Br ⁻ mg/kg	I ⁻ mg/kg	F ⁻ mg/kg	SO ₄ ²⁻ mg/kg	HCO ₃ ⁻ mg/kg	Na ⁺ mg/kg	K ⁺ mg/kg	Mg ²⁺ mg/kg	Ca ²⁺ mg/kg	Li ⁺ mg/kg	Sr ²⁺ mg/kg	Fe ³⁺ mg/kg	Cu ²⁺ mg/kg
Cretácico medio	Artesa 35	1.043	7.36	88,417	0.174	52,812	308.8	19.0	99.0	50.0	311.1	26,941	292	1,428	5,911	1.9	187.0	25.6	1.461
Cretácico medio	Cactus 4-D	1.071	8.10	11,995	0.022	6,659	61.8	3.3	1.0	156.0	280.6	3,494	258	108	856	2.4	63.2	3.7	0.250
Cretácico medio	Cactus 85	1.115	7.75	65,856	0.129	38,899	351.2	16.0	56.1	604.1	335.5	18,104	1,504	530	5,124	19.6	234.1	20.7	0.382
Cretácico medio	Cactus 107	1.096	8.01	45,417	0.088	26,732	216.4	11.1	29.9	416.5	250.1	13,284	1,150	297	2,807	13.5	131.7	10.8	0.297
Cretácico medio	Caparroso 15	1.138	5.86	221,972	0.442	132,694	676.7	16.6	230.1	250.2	152.5	64,882	8,201	2,722	11,509	22.6	480.1	68.9	5.191
Cretácico medio	Carmito 11	1.105	7.53	29,926	0.057	15,924	61.0	2.1	10.7	576.1	1,647.0	9,560	740	205	1,075	13.8	47.8	3.9	0.250
Cretácico medio	Carmito 25	1.090	7.68	30,625	0.059	17,084	64.8	1.9	23.4	391.3	854.0	9,795	946	173	1,121	14.6	97.9	4.2	0.250
Cretácico medio	Catedral 3	1.051	7.74	43,651	0.085	24,848	87.5	7.2	29.2	567.5	457.5	15,100	880	250	1,288	15.1	62.9	5.1	0.586
Cretácico medio	Catedral 21	1.098	7.87	40,959	0.080	23,170	74.3	2.5	19.6	758.7	396.5	13,980	943	213	1,258	19.1	61.6	5.2	0.250
Cretácico medio	Catedral 43	1.049	8.00	39,953	0.078	22,495	78.5	6.0	20.0	896.9	414.8	13,806	806	223	1,088	14.7	48.6	4.8	0.250
Cretácico medio	Catedral 67	1.036	7.94	29,416	0.056	16,336	51.4	1.9	8.0	431.3	616.1	10,127	677	189	852	13.2	58.8	3.2	0.349
Cretácico medio	Catedral 85	1.041	8.15	36,123	0.070	20,069	74.0	5.9	15.4	658.2	591.7	12,707	720	212	954	13.0	47.8	3.8	0.250
Cretácico medio	Catedral 87	1.004	8.09	33,652	0.065	18,462	55.2	1.9	8.7	632.3	616.1	11,914	756	169	905	15.0	60.0	3.7	0.250
Cretácico medio	Cunduacán 13	1.090	8.12	91,619	0.181	52,336	331.2	17.3	93.3	1437.1	378.2	33,322	1,349	251	1,912	24.8	92.6	7.7	1.488
Cretácico medio	Escuintle 23	1.090	7.71	37,195	0.072	21,142	57.1	12.7	61.2	183.2	414.8	11,775	629	179	2,561	11.9	66.5	11.0	2.323
Cretácico medio	Fénix 2	1.142	6.63	225,330	0.448	138,042	1,429.1	40.1	231.6	119.5	201.3	45,460	4129	1,907	31,629	93.9	1,862.4	120.8	1.125
Cretácico medio	Giraldas 4	1.099	7.35	54,873	0.107	31,497	359.5	27.8	41.6	235.1	244.0	15,463	1498	422	4,681	24.0	299.8	17.9	0.250
Cretácico medio	Giraldas 24	1.047	7.42	76,517	0.151	45,838	490.4	26.4	78.7	280.8	262.3	20,291	2016	608	6,086	38.6	409.2	23.7	0.454
Cretácico medio	Giraldas 52	1.029	8.39	21,588	0.041	11,753	91.8	12.1	27.4	526.7	542.9	7,199	469	71	775	6.9	39.7	3.0	0.250
Cretácico medio	Jolote 23	1.218	6.56	223,576	0.445	141,613	1,347.7	27.6	231.3	180.4	97.6	35,278	6,375	2,349	34,370	57.9	1,446.3	141.8	2.039
Cretácico medio	Jolote 45	1.203	6.61	168,085	0.334	103,106	1,193.6	24.5	194.1	149.1	152.5	29,999	4,689	1,980	25,263	49.1	1,133.3	99.3	0.755
Cretácico medio	Jolote 63	1.028	6.44	215,303	0.428	133,896	1,393.0	26.3	226.8	31.8	158.6	36,096	5,336	2,206	33,927	45.5	1,760.0	134.2	0.471
Cretácico medio	Jolote 85	1.195	5.97	278,404	0.554	174,977	1,698.6	36.8	274.6	43.0	122.0	44,554	6,822	2,681	44,652	64.1	2,246.0	175.4	1.023
Cretácico medio	Juspí 1	1.194	6.23	333,489	0.665	209,066	2,182.5	59.9	341.9	32.4	183.0	63,203	5,632	2,539	46,437	93.5	3,443.8	187.3	2.294
Cretácico medio	Luna 12-B	1.000	8.46	15,299	0.028	7,058	37.4	12.5	21.2	541.2	1342.0	5,954	159	5	51	9.2	13.7	1.0	0.413
Cretácico medio	Luna 16	1.028	8.45	16,557	0.031	8,127	45.8	13.9	18.5	488.6	976.0	6,513	121	14	109	9.5	8.8	1.0	0.846
Cretácico medio	Mundo Nuevo 2-A	1.184	6.77	241,173	0.480	146,954	667.0	25.4	254.6	370.3	170.8	74,020	4,700	1,208	11,937	151.2	620.1	49.8	2.867
Cretácico medio	Mundo Nuevo 51	1.155	6.88	224,494	0.447	136,119	680.8	44.3	239.0	490.1	189.1	69,299	4,009	1,122	11,553	129.2	528.3	46.7	2.234

Anexo 1

Pozo	Edad	ρ g/ml	pH	SDT mg/kg	Λ S	Cl ⁻ mg/kg	Br ⁻ mg/kg	I ⁻ mg/kg	F ⁻ mg/kg	SO ₄ ²⁻ mg/kg	HCO ₃ ⁻ mg/kg	Na ⁺ mg/kg	K ⁺ mg/kg	Mg ²⁺ mg/kg	Ca ²⁺ mg/kg	Li ⁺ mg/kg	Sr ²⁺ mg/kg	Fe ³⁺ mg/kg	Cu ²⁺ mg/kg
Cretácico medio	Níspero 80	1.109	7.31	184,531	0.367	113,039	1,107.1	46.7	193.2	328.5	164.7	40,083	4,333	1,909	21,869	42.7	1,275.0	86.3	0.771
Cretácico medio	Pijije 1-A	1.334	6.08	240,480	0.479	143,973	870.1	21.1	238.6	20.7	183.0	71,967	3,074	1,175	17,709	59.0	1,027.4	84.3	5.187
Cretácico medio	Sen 63	1.087	7.90	37,566	0.073	21,575	159.4	4.0	16.2	131.2	244.0	12,720	379	116	1,923	7.7	222.7	8.1	1.052
Cretácico medio	Sen 111	1.020	7.50	58,063	0.114	33,841	204.5	10.1	44.0	170.3	561.2	19,345	228	253	2,960	12.0	329.4	16.8	1.868
Cretácico medio	Sen 121	1.100	6.77	117,393	0.232	68,977	547.5	16.9	117.0	82.9	164.7	34,575	865	630	9,999	30.4	1,269.0	43.3	2.016
Cretácico medio	Sitio Grande 70	1.152	7.28	118,997	0.236	70,818	559.9	14.7	130.3	402.8	213.5	31,905	2,419	968	10,740	48.2	679.2	43.1	1.302
Cretácico medio	Sitio Grande 80	1.028	7.69	58,765	0.115	34,082	271.6	8.9	47.8	311.4	213.5	16,986	1,168	479	4,771	25.9	325.8	18.4	0.250
Cretácico medio	Sitio Grande 90	0.995	7.80	22,335	0.042	12,689	113.1	9.8	4.2	293.2	323.3	6,239	424	191	1,851	8.0	129.2	6.2	0.250
Cretácico inferior	Arroyo Zanapa 1	1.181	6.75	170,241	0.338	103,889	919.8	19.6	188.7	276.7	207.4	39,293	3,678	1,465	19,163	71.4	934.8	79.8	0.887
Cretácico inferior	Cactus 8	1.048	8.22	76,750	0.151	44,410	277.1	11.9	10.0	109.2	146.2	21,999	1,271	756	7,573			30.1	0.316
Cretácico inferior	Cactus 65	1.143	6.77	191,687	0.381	116,602	1,091.7	40.7	197.3	276.9	1004.7	43,741	4,246	1,752	21,201	50.0	1,346.7	83.0	0.679
Cretácico inferior	Cactus 73	1.081	7.32	138,036	0.274	84,501	631.7	16.6	147.9	397.3	219.6	37,016	3,096	1,048	10,261	46.4	557.4	40.9	0.988
Cretácico inferior	Cactus 302	1.224	7.09	182,662	0.363	108,740	907.2	21.9	189.8	314.1	201.3	47,710	4,590	1,509	17,336	69.5	956.3	67.6	0.806
Cretácico inferior	Cactus 341	1.135	6.95	98,509	0.195	57,177	580.4	11.9	133.9	513.0	555.1	26,512	2,753	885	8,817	31.1	441.0	37.0	0.860
Cretácico inferior	Cactus 1045	1.137	7.42	105,192	0.208	63,762	454.1	13.6	112.7	435.0	262.3	29,291	2,755	731	6,887	43.9	360.5	28.1	0.250
Cretácico inferior	Cactus 1057	1.060	7.15	113,994	0.226	68,447	459.2	16.2	126.5	482.7	164.7	32,927	2,762	758	7,304	53.1	402.9	31.8	1.562
Cretácico inferior	Cárdenas 129	1.103	7.39	131,856	0.261	79,981	823.5	24.8	138.0	217.9	274.5	23,365	3,132	1,540	20,922	31.9	1,264.5	79.6	0.571
Cretácico inferior	Cárdenas 318	1.138	7.02	157,303	0.312	97,422	1,055.7	25.3	166.2	213.1	195.2	26,507	3,942	1,816	24,342	38.6	1,446.1	81.5	0.924
Cretácico inferior	Cárdenas 338	1.189	5.96	296,670	0.591	184,520	2,076.7	35.9	308.1	11.7	183.0	41,549	8,095	3,028	53,898	65.6	2,610.0	209.4	1.398
Cretácico inferior	Cárdenas 358	1.145	6.72	173,637	0.345	104,310	1,073.1	25.8	186.2	142.6	152.5	31,246	5,210	2,336	27,185	43.9	1,558.6	103.1	0.542
Cretácico inferior	Copanó 43	1.073	7.38	84,176	0.166	49,352	335.5	10.8	176.7	229.4	457.5	23,994	1,909	753	6,285	55.9	538.3	26.8	1.178
Cretácico inferior	Jacinto 15	1.071	7.43	15,627	0.029	9,706	102.8	1.8	1.0	58.3	91.5	2,524	315	182	2,446	2.9	166.9	9.5	0.250
Cretácico inferior	Níspero 90	1.060	7.77	66,449	0.130	38,365	390.2	25.9	61.6	628.4	170.8	19,535	1,388	618	4,954	17.8	214.4	19.8	0.454
Cretácico inferior	Níspero 98-A	1.063	8.24	32,696	0.063	18,365	153.5	11.6	14.2	453.0	378.2	10,355	822	216	1,760	8.8	92.8	6.5	0.250
Cretácico inferior	Río Nuevo 1	1.067	7.45	123,284	0.244	73,846	454.1	19.4	134.4	187.0	152.5	34,714	2,637	842	9,538	65.5	595.9	38.5	0.259
Cretácico inferior	Río Nuevo 1051	1.048	7.39	89,113	0.176	54,935	403.8	19.2	88.3	191.4	183.0	21,174	2,049	781	8,628	35.4	521.1	34.1	0.431
Cretácico inferior	Río Nuevo 1062	1.067	8.02	72,453	0.143	42,841	308.1	16.4	67.2	184.5	353.8	18,615	1,656	690	7,155	30.3	437.2	27.9	0.583

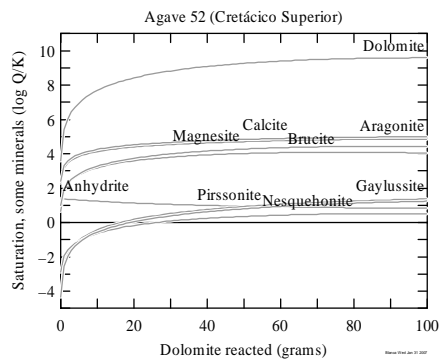
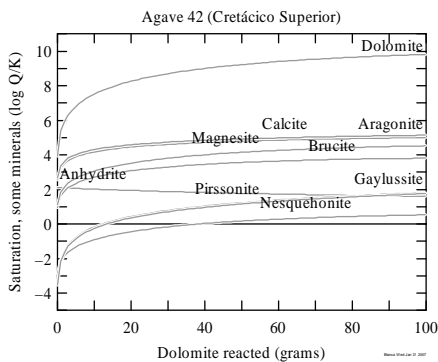
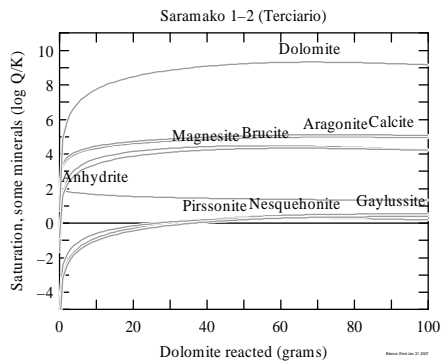
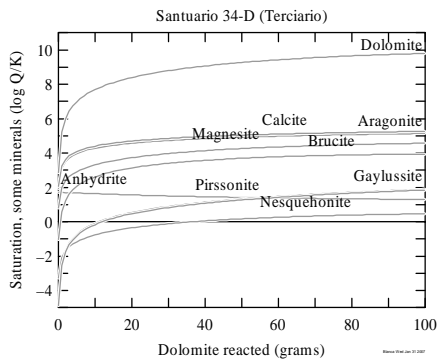
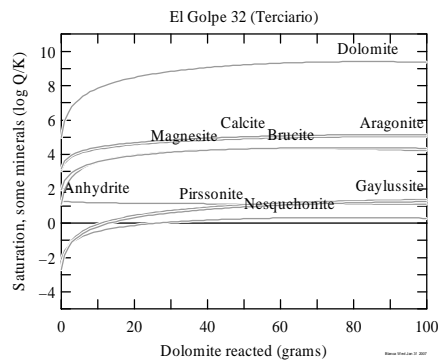
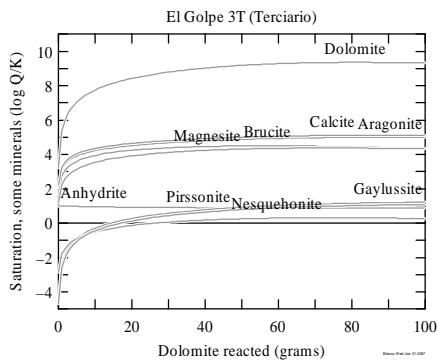
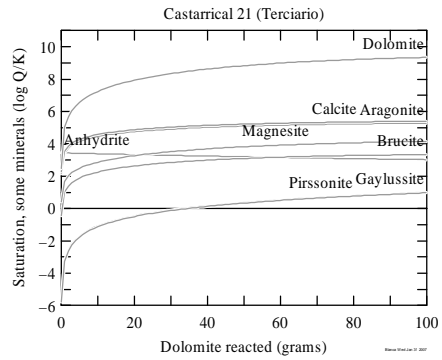
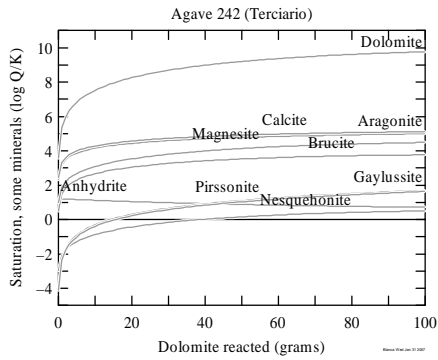
Anexo 1

Pozo	Edad	ρ g/ml	pH	SDT mg/kg	Λ S	Cl ⁻ mg/kg	Br ⁻ mg/kg	I ⁻ mg/kg	F ⁻ mg/kg	SO ₄ ²⁻ mg/kg	HCO ₃ ⁻ mg/kg	Na ⁺ mg/kg	K ⁺ mg/kg	Mg ²⁺ mg/kg	Ca ²⁺ mg/kg	Li ⁺ mg/kg	Sr ²⁺ mg/kg	Fe ³⁺ mg/kg	Cu ²⁺ mg/kg
Cretácico inferior	Samaria 107	1.100	7.67	116,256	0.230	69,673	510.8	25.6	115.1	275.1	170.8	32,218	2,009	763	9,762	28.0	599.8	38.0	1.248
Cretácico inferior	Sitio Grande 921	1.105	7.99	72,221	0.142	43,180	313.7	10.0	68.2	268.4	207.4	19,842	1,568	580	5,633	29.0	447.1	22.5	0.250
Cretácico inferior	Sitio Grande 1001	1.038	7.71	19,332	0.036	10,581	108.1	7.1	2.1	228.4	500.2	5,160	392	206	1,925	6.1	148.3	8.0	0.250
Cretácico inferior	Sitio Grande 1011	1.025	7.76	60,074	0.118	35,875	353.9	18.2	49.5	315.5	122.0	14,199	1,347	708	6,532	20.2	449.8	26.7	0.555
Cretácico inferior	Sunuapa 11	1.095	6.28	101,765	0.201	61,465	500.0	14.7	111.1	288.9	366.0	28,041	1,717	938	7,681	54.6	496.1	32.7	0.303
Jurásico superior	Bellota 116-A	1.031	9.20	24,112	0.046	11,427	103.3	45.8	27.6	1413.0	1,433.5	9,077	336	45	113	7.8	6.9	1.1	0.437
Jurásico superior	Bellota 159	1.104	7.51	138,272	0.274	82,863	883.7	18.9	147.9	222.3	402.6	26,132	4,134	1,469	20,735	35.6	1,073.7	88.5	0.408
Jurásico superior	Chipilín 3	1.125	6.86	138,352	0.274	85,840	889.8	18.0	147.4	194.7	146.4	24,126	3,962	1,455	20,311	35.0	1,068.3	89.1	0.774
Jurásico superior	Edén 67	1.117	6.85	179,521	0.357	110,388	1,264.4	29.0	193.1	183.1	231.8	32,129	4,956	1,930	26,780	48.1	1,244.2	93.3	1.188
Jurásico superior	Jacinto 2	1.164	6.48	219,146	0.436	135,319	1,227.4	20.0	226.4	144.8	152.5	35,483	5,249	2,374	36,556	37.4	2,160.4	144.7	0.757
Jurásico superior	Jacinto 11	1.174	6.37	245,867	0.489	151,826	1,455.0	21.3	249.0	65.5	274.5	38,962	4,925	2,696	42,664	44.3	2,451.0	168.4	0.603
Jurásico superior	Jujo 14-D	1.308	5.75	340,873	0.679	212,068	2,264.0	29.6	351.3	17.5	213.5	49,356	7,317	3,248	63,013	116.3	2,453.2	248.7	1.640
Jurásico superior	Jujo 504	1.148	6.62	208,208	0.414	130,955	1,180.4	17.8	223.2	164.2	341.6	32,212	4,569	2,352	34,723	60.2	1,202.5	140.1	0.927
Jurásico superior	Luna 12-1	1.160	6.44	236,038	0.470	146,975	980.1	24.6	249.9	37.2	164.7	62,124	3,297	1,115	19,749	53.6	1,121.7	80.8	0.787
Jurásico superior	Luna 14-A	1.162	6.61	195,832	0.389	115,836	868.6	35.3	207.2	85.1	152.5	54,981	3,261	1,273	17,862	51.7	1,072.0	73.2	2.187
Jurásico superior	Luna 18	1.123	6.82	187,423	0.372	114,520	730.8	33.4	195.1	184.0	158.6	51,674	3,018	1,029	14,850	45.6	854.1	61.6	1.726
Jurásico superior	Luna 34	1.149	6.71	179,545	0.357	104,641	729.9	37.1	196.7	195.3	152.5	52,339	3,222	1,031	15,889	50.1	931.1	62.6	1.260
Jurásico superior	Luna 38	1.182	6.36	287,055	0.572	174,710	1,146.9	37.8	286.3	77.5	183.0	79,345	4,378	1,380	24,013	65.5	1,263.4	99.7	3.590
Jurásico superior	Paredón 2	1.170	4.76	151,975	0.302	94,009	953.2	18.1	166.0	91.5	286.7	25,314	2,911	1,644	24,864	28.9	1,516.3	119.2	0.250
Jurásico superior	Paredón 12	1.187	6.58	252,087	0.502	159,287	1,452.0	30.3	255.5	89.6	195.2	43,398	4,171	2,635	38,131	46.2	2,178.9	160.0	0.684
Jurásico superior	Paredón 54-A	1.207	6.00	332,344	0.662	210,126	1,700.8	33.1	315.6	77.1	164.7	56,644	5,947	2,987	51,501	60.0	2,523.1	194.7	1.867
Jurásico superior	Tecominoacán 107	1.292	5.74	320,410	0.638	205,660	1,847.0	18.5	307.9	36.3	213.5	38,060	7,286	4,023	60,773	89.6	1,767.9	238.4	1.243
Jurásico superior	Tecominoacán 129	1.050	7.97	40,577	0.079	23,034	172.1	9.1	175.9	510.2	884.5	11,684	1,258	360	2,290	6.9	95.5	9.3	0.314
Jurásico superior	Tecominoacán 468	1.122	6.60	207,142	0.412	133,408	1,234.8	14.0	222.3	156.2	195.2	25,380	4,751	2,397	37,885	56.7	1,200.9	161.8	1.161

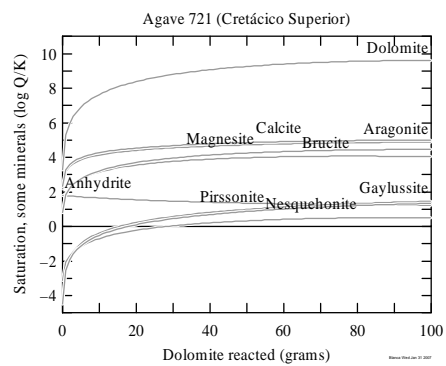
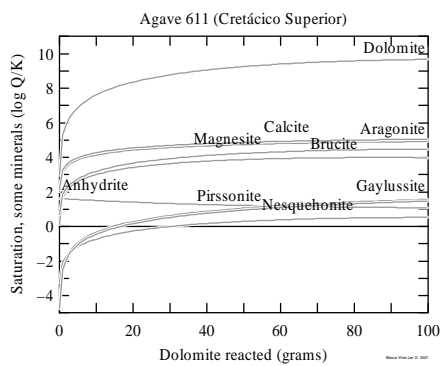
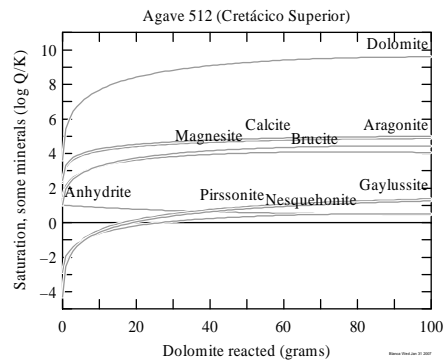
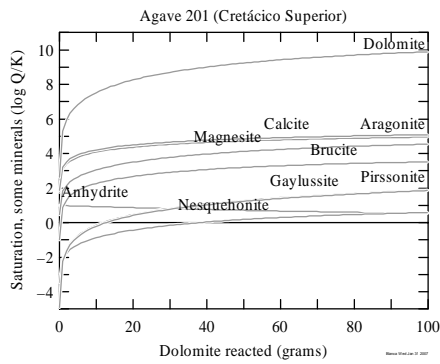
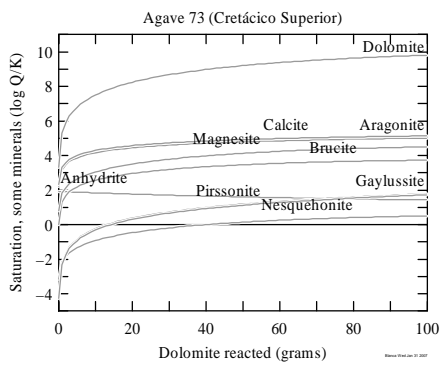
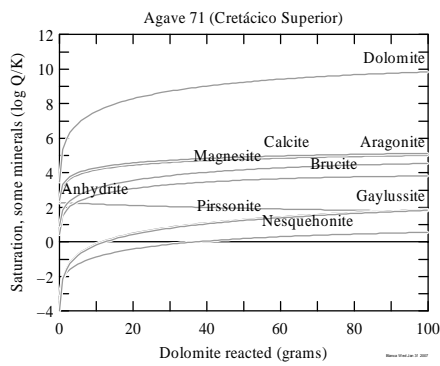
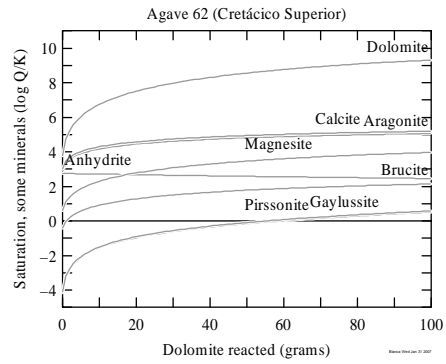
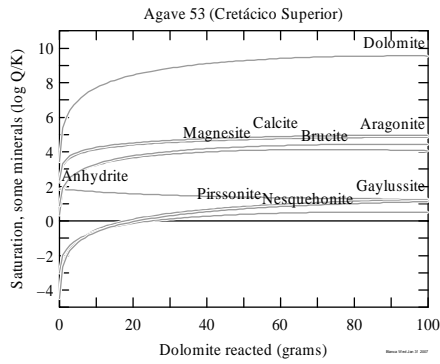
ρ – densidad

Λ – conductividad en siemens

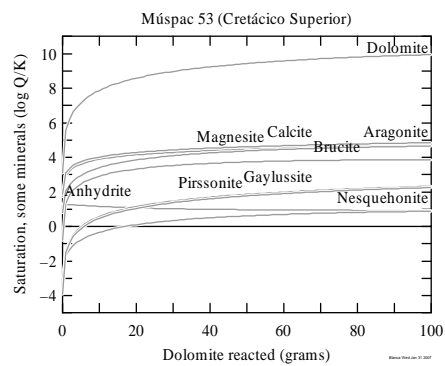
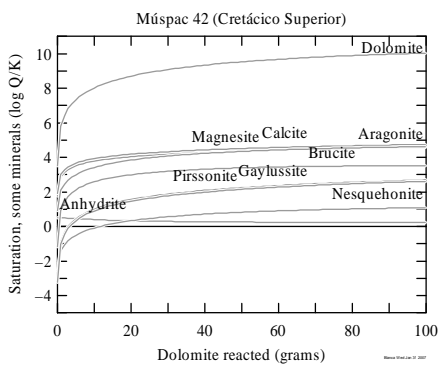
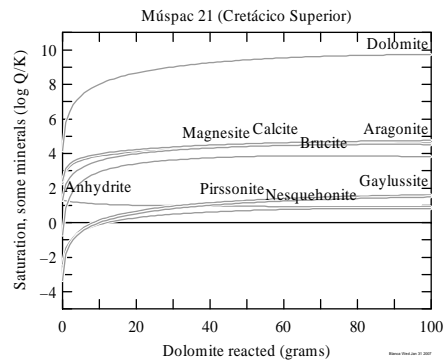
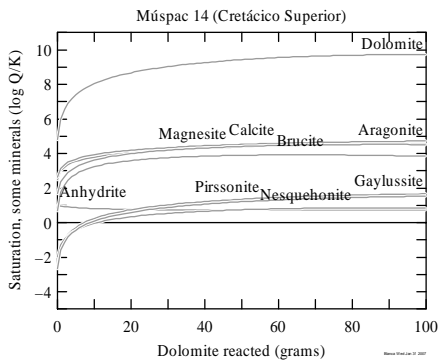
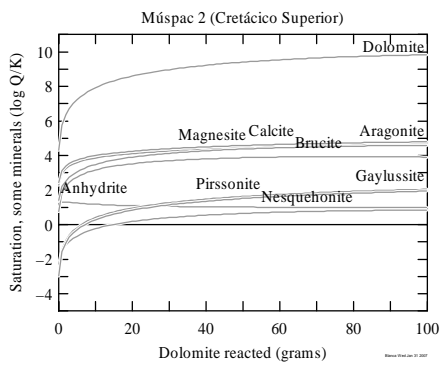
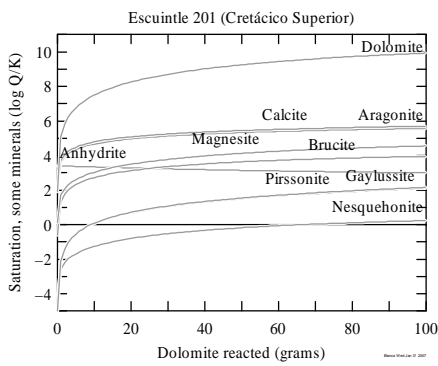
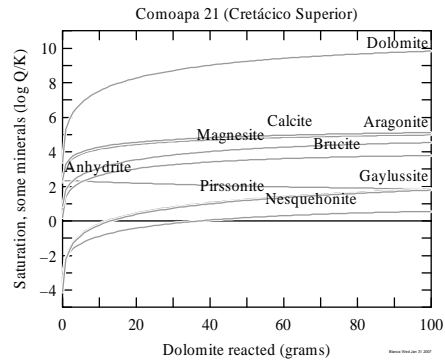
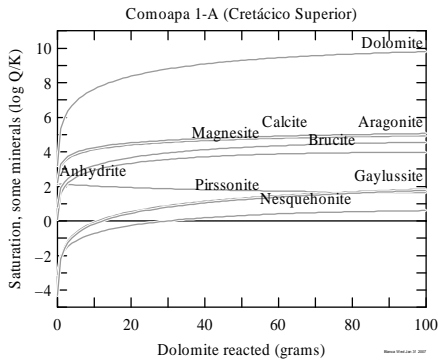
Anexo 2



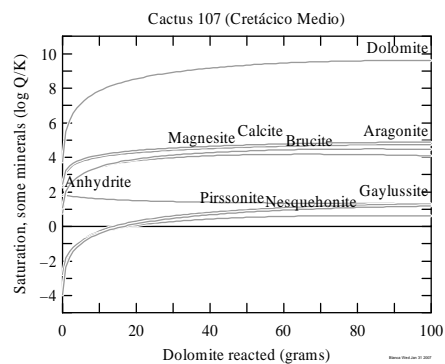
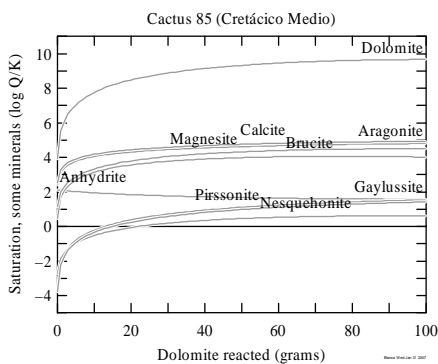
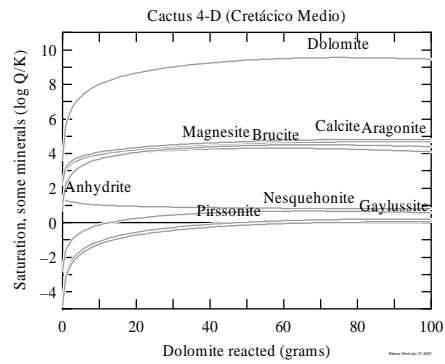
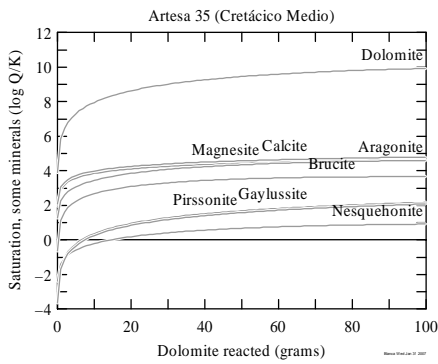
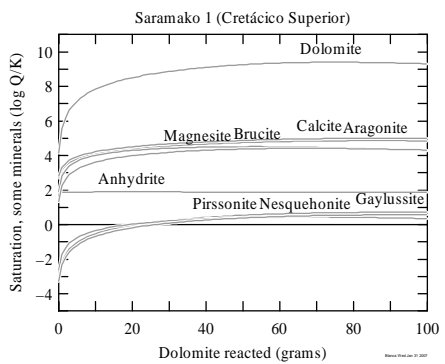
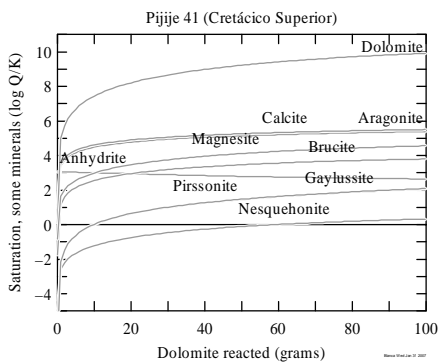
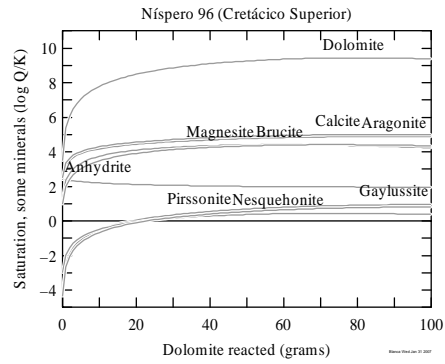
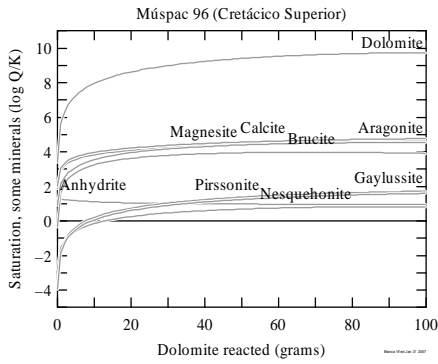
Anexo 2



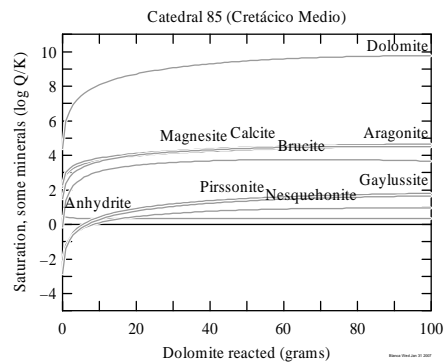
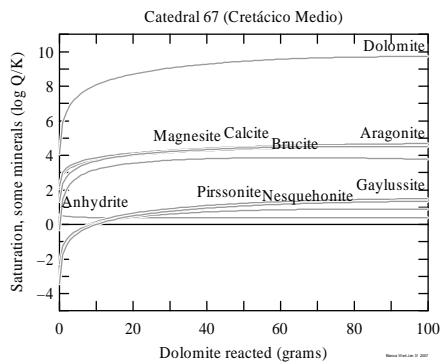
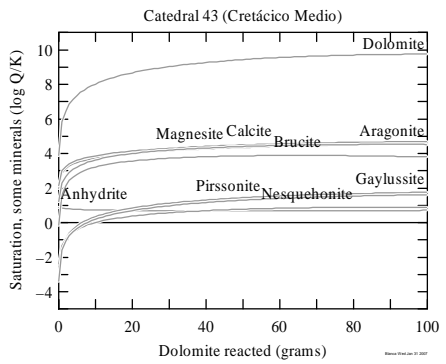
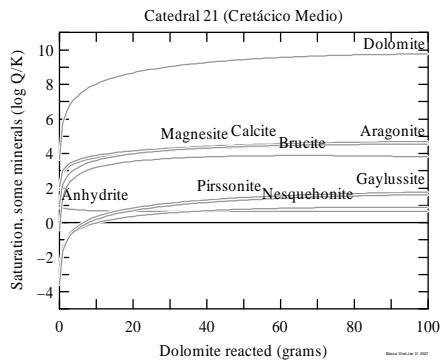
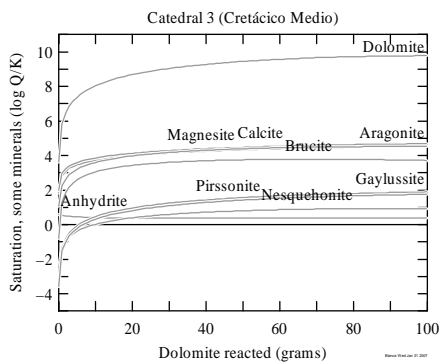
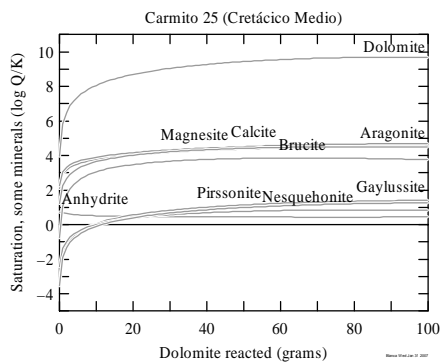
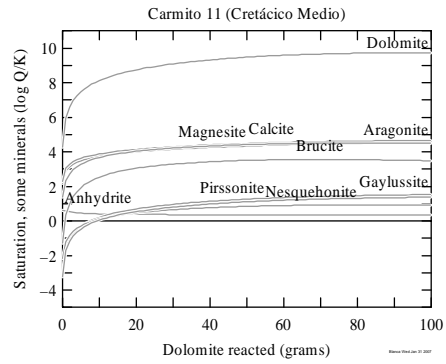
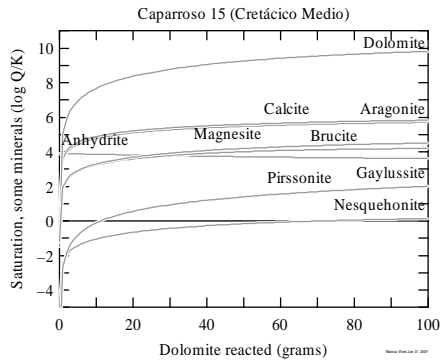
Anexo 2



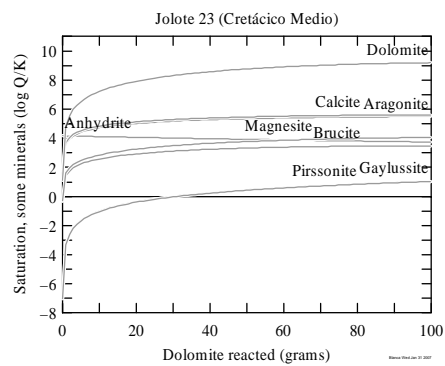
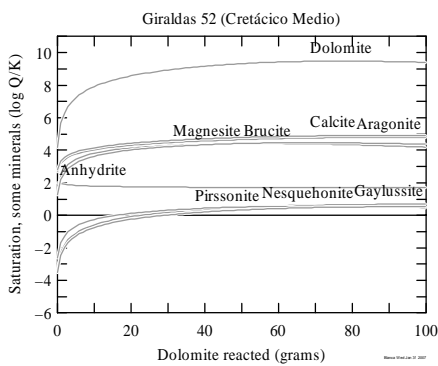
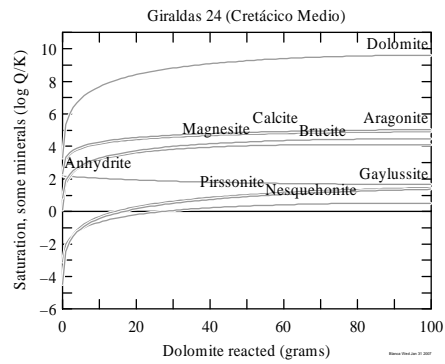
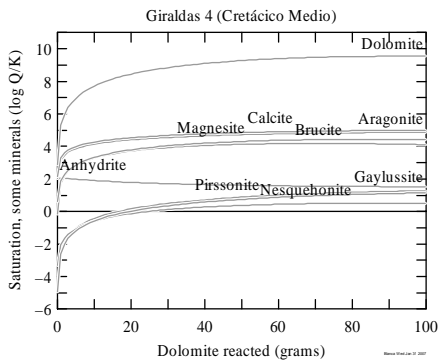
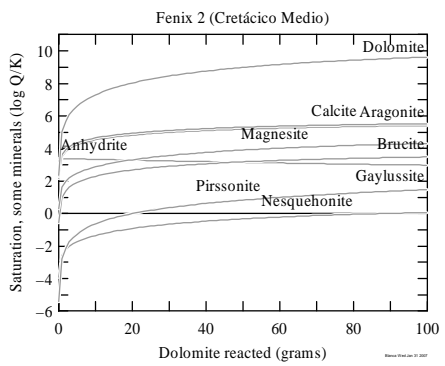
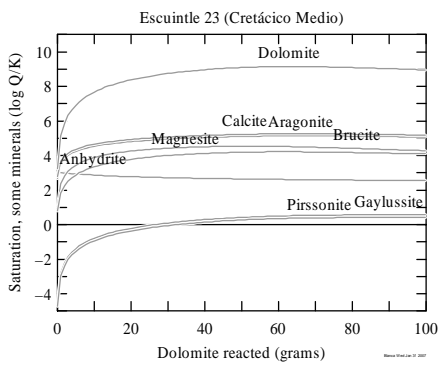
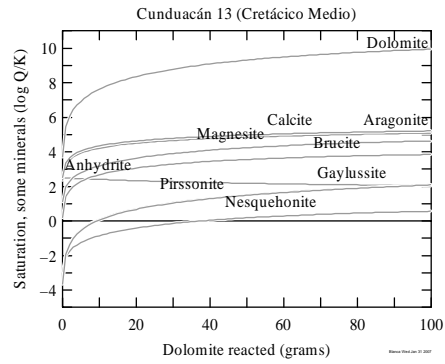
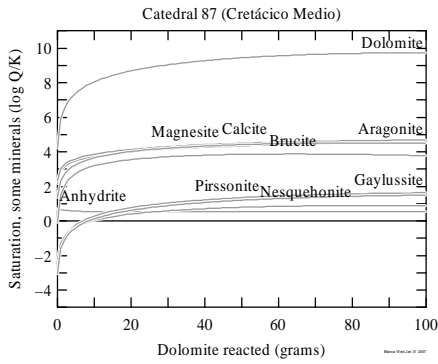
Anexo 2



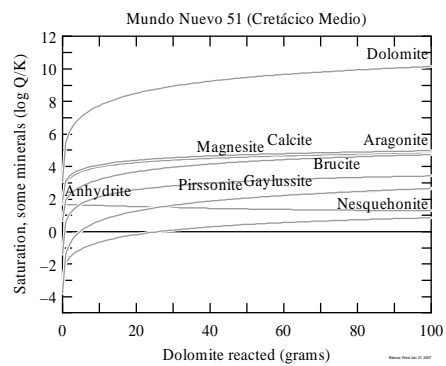
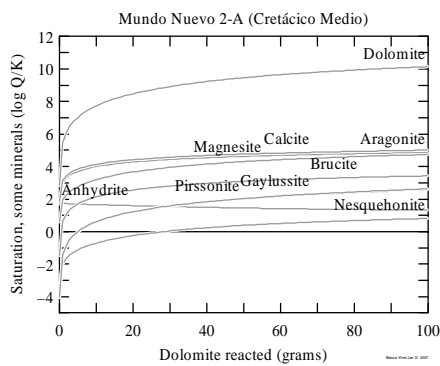
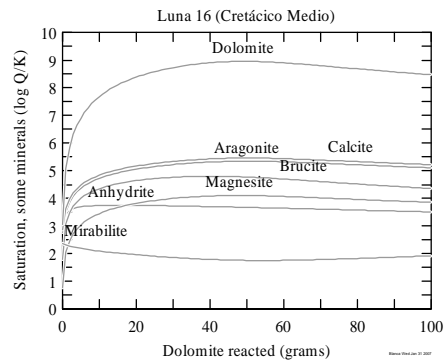
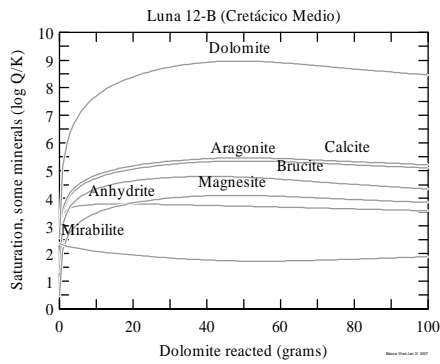
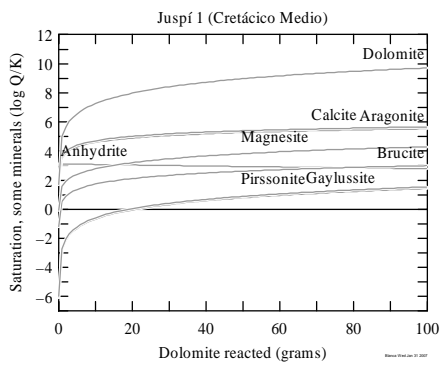
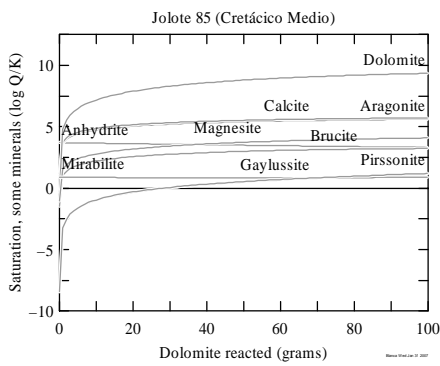
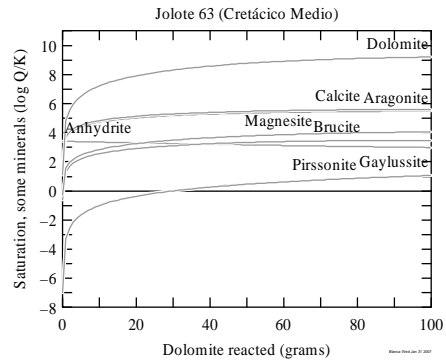
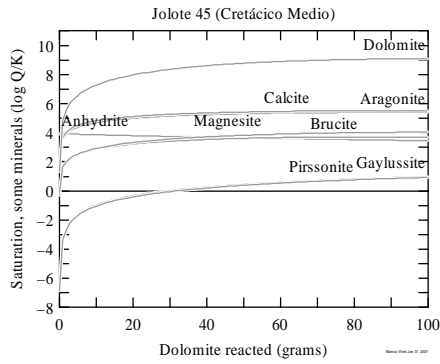
Anexo 2



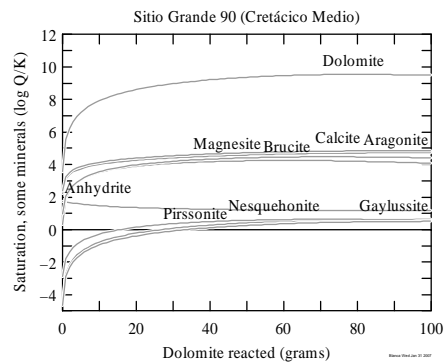
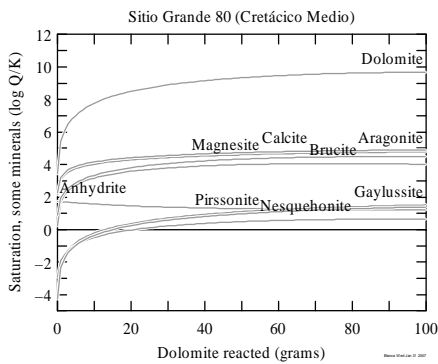
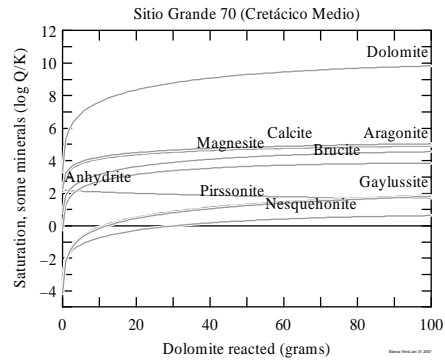
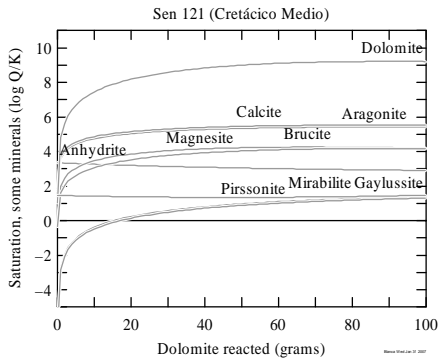
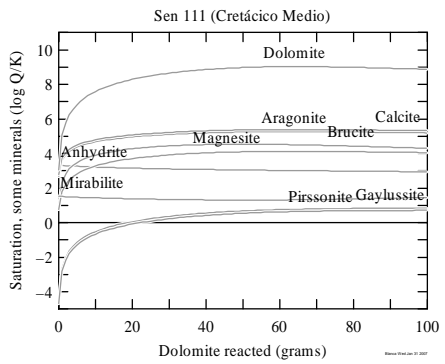
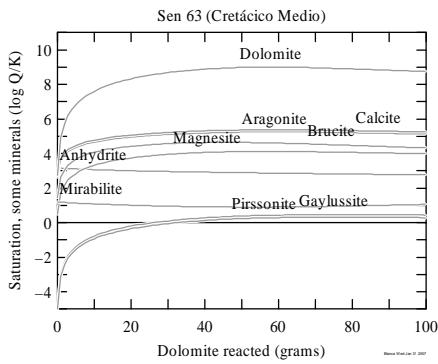
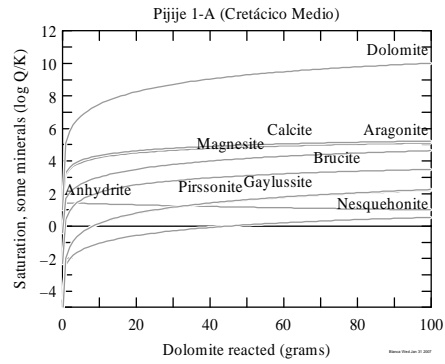
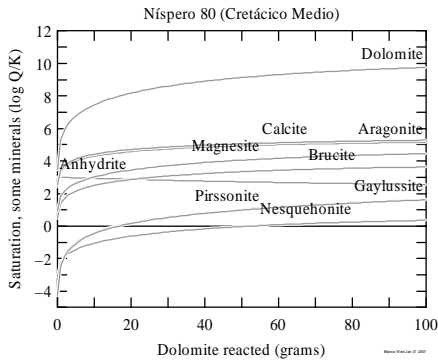
Anexo 2



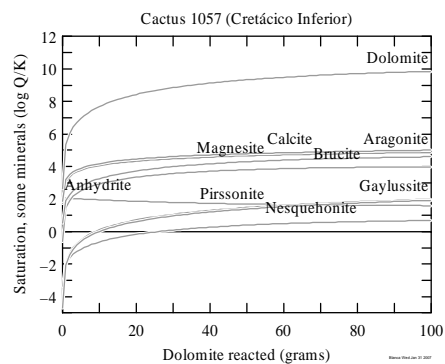
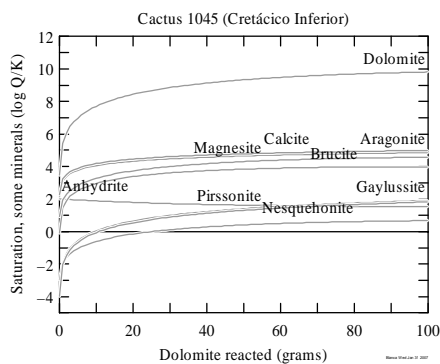
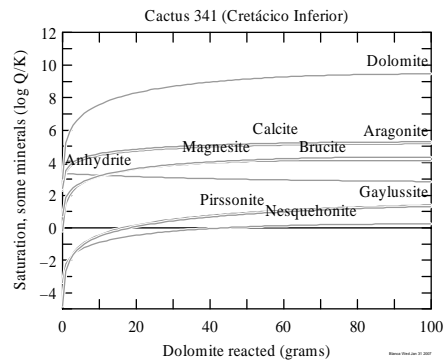
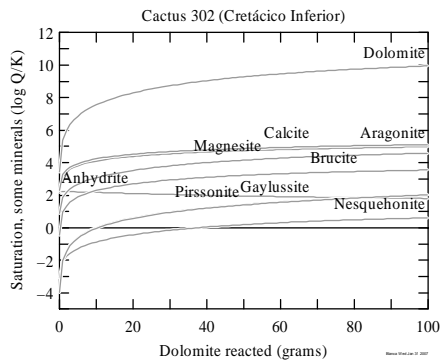
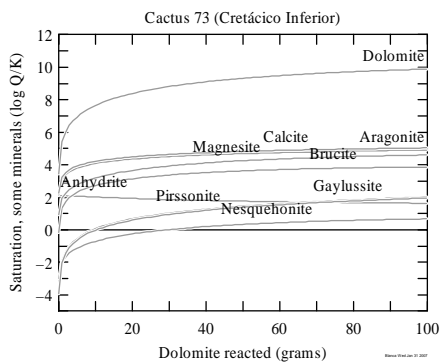
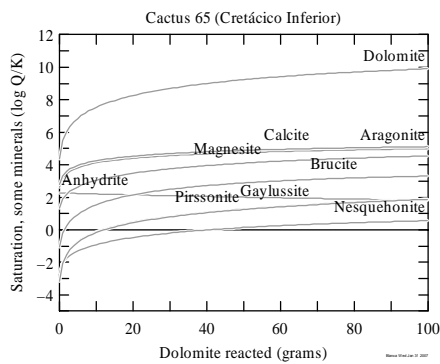
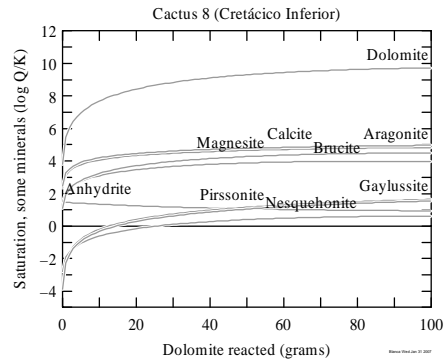
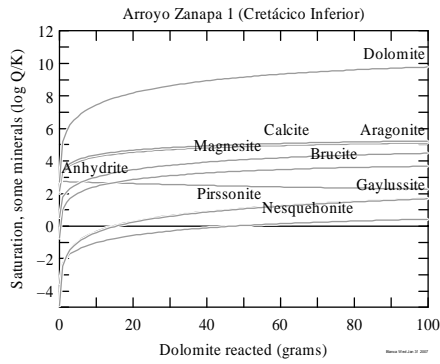
Anexo 2



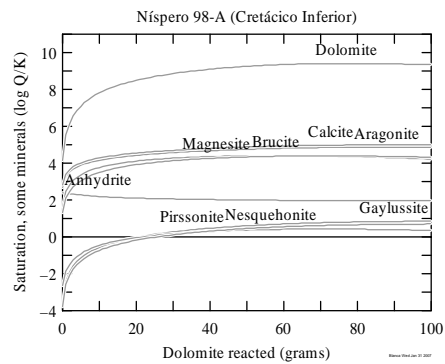
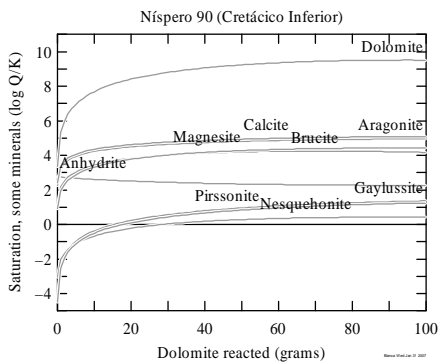
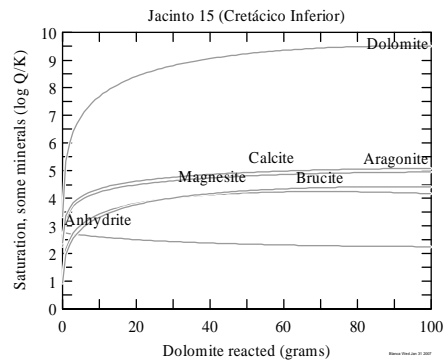
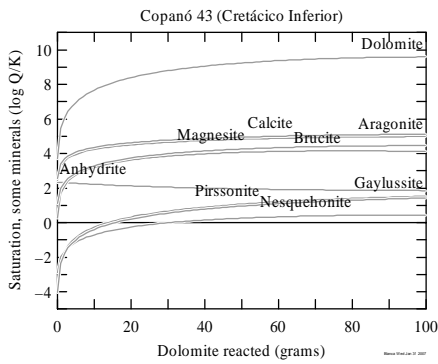
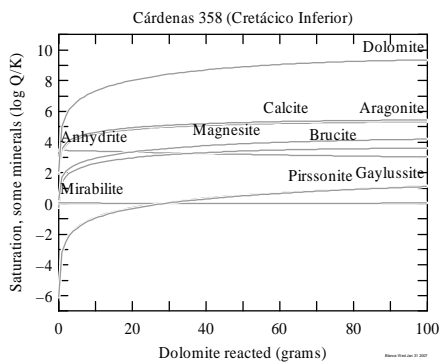
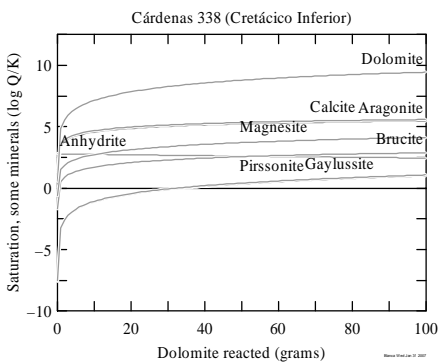
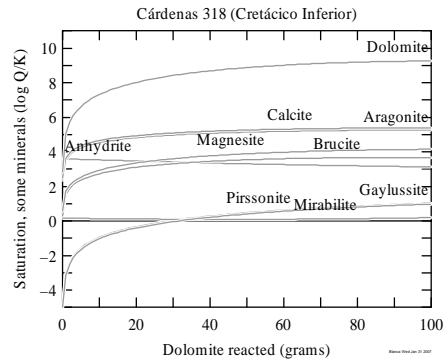
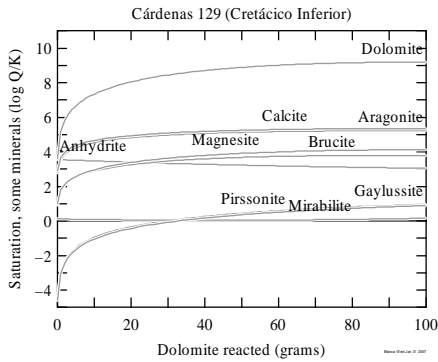
Anexo 2



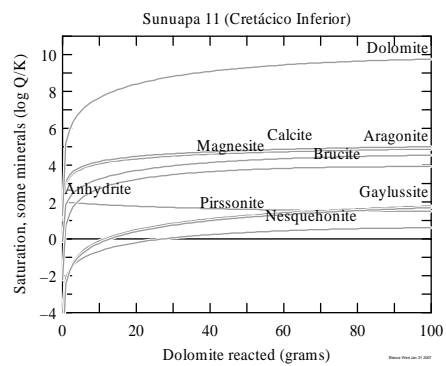
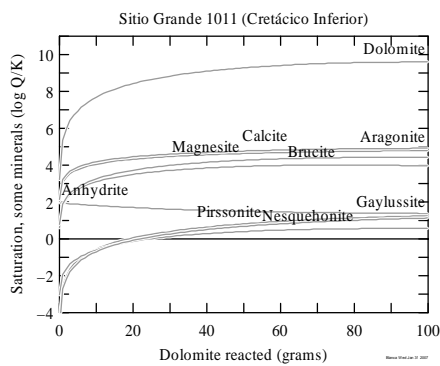
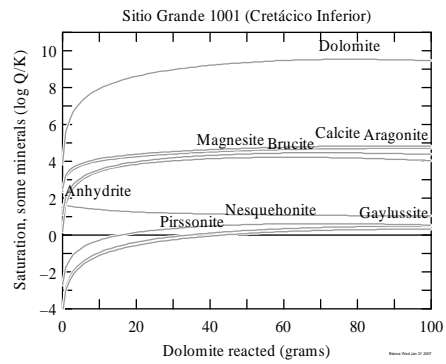
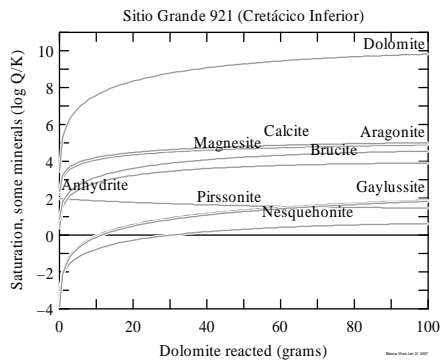
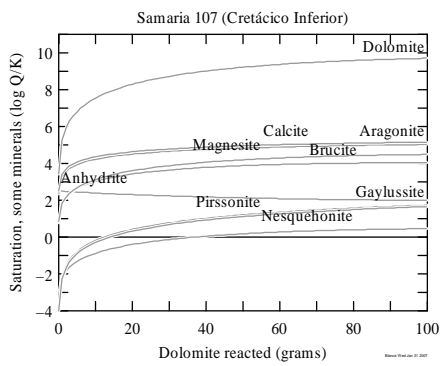
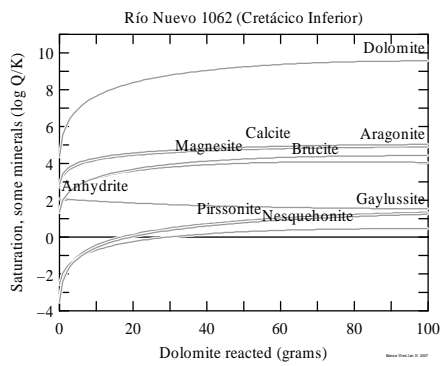
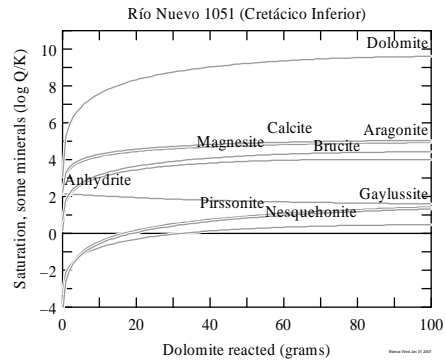
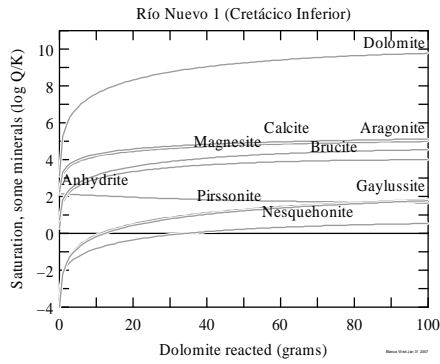
Anexo 2



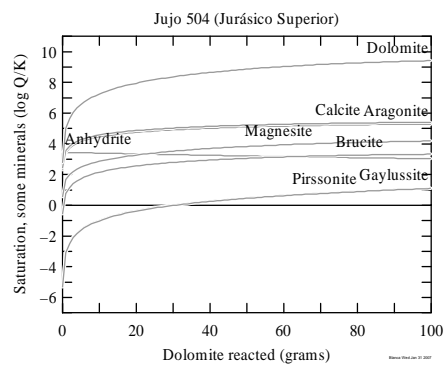
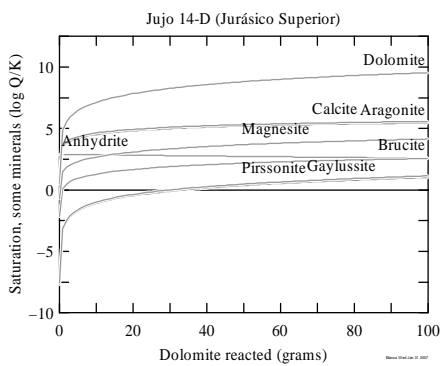
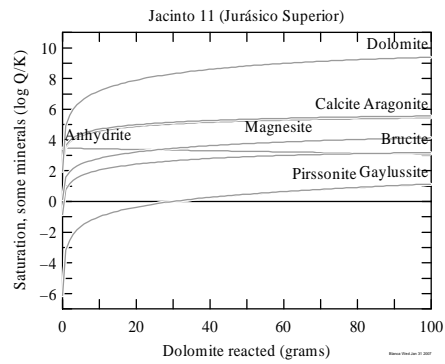
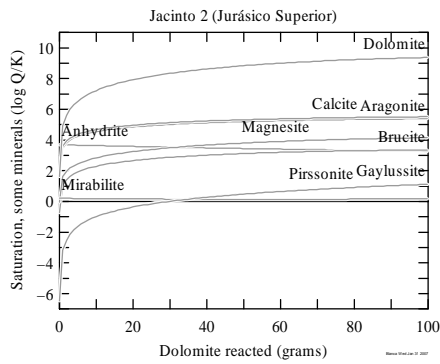
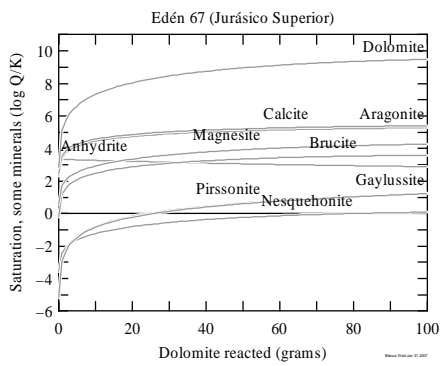
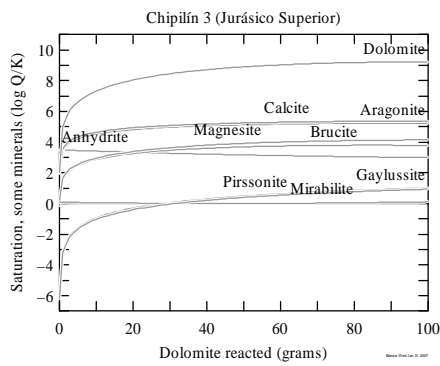
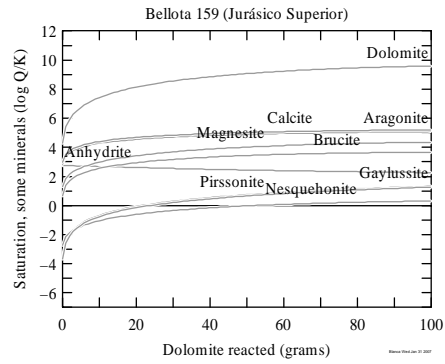
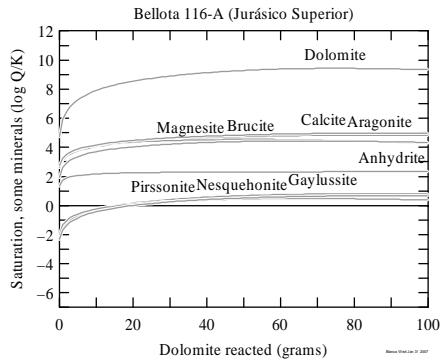
Anexo 2



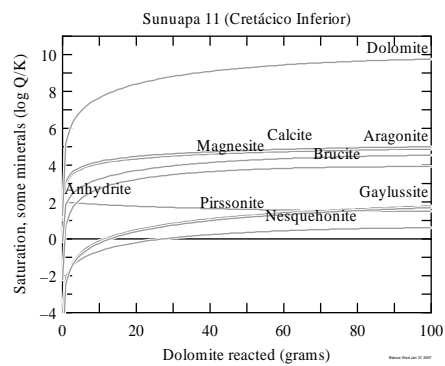
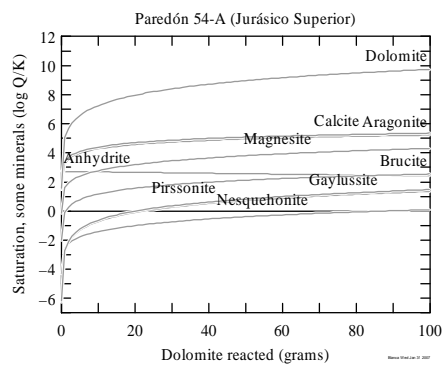
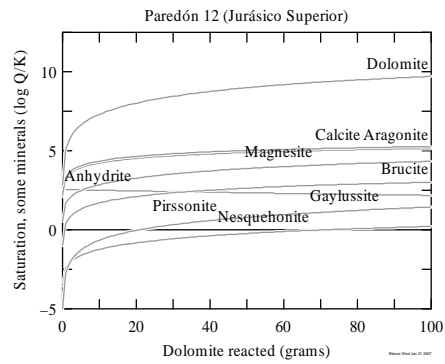
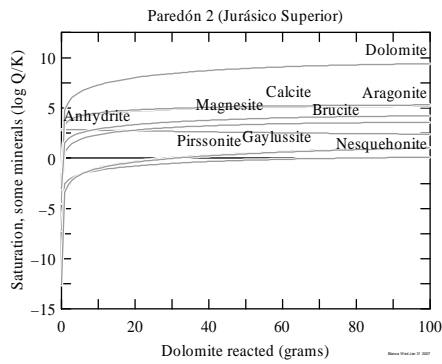
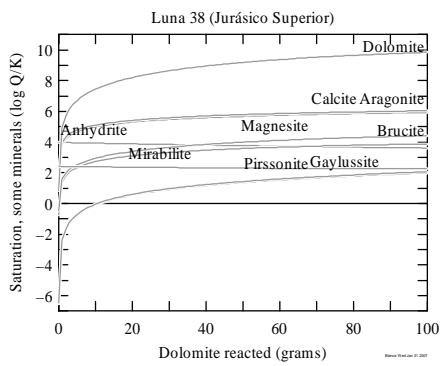
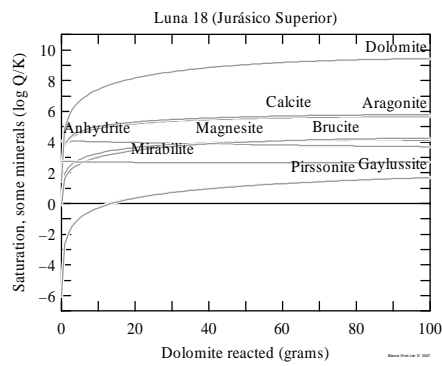
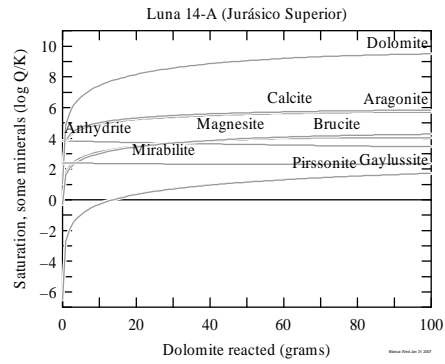
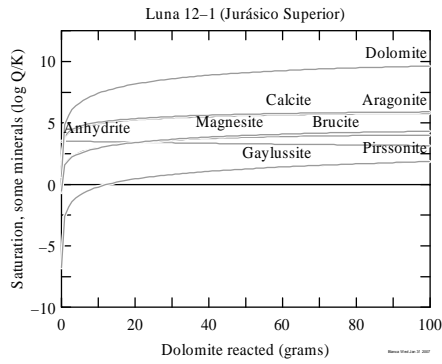
Anexo 2



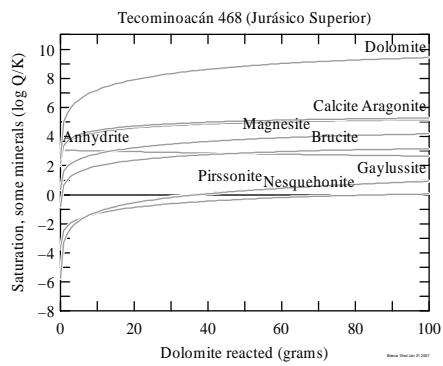
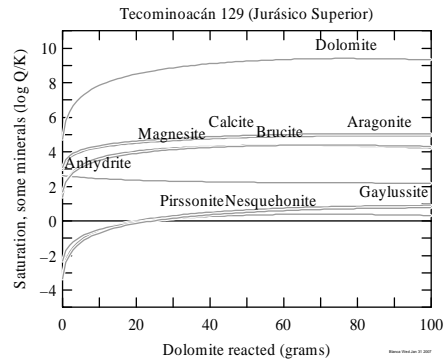
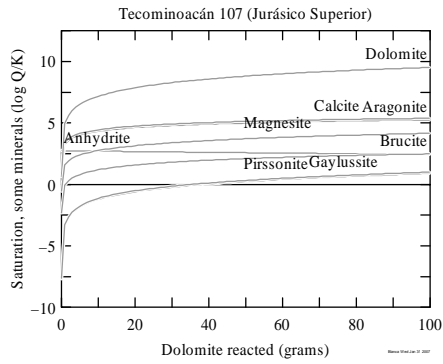
Anexo 2



Anexo 2



Anexo 2



Anexo 3

\bar{x}	Promedio (media)
\bar{m}	Promedio de masa
\bar{v}	Promedio de volumen
%	Porcentaje
%E	Porcentaje de error
‰	Por mil
a	Actividad de una sustancia
AIR	Aire ambiental
AM	Agua de mar
CDT	Trolita del Cañón del Diablo
CID	Carbono inorgánico disuelto
CIDT	Carbono inorgánico disuelto total
COD	Carbono orgánico disuelto
d	Exceso de deuterio
<i>f</i>	Fracción residual del sustrato
GWB™	The Geochemist's Workbench™
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
IC	Cromatografía iónica
ICP-MS	Espectrometría de masas con fuente de plasma inducido
IS	Índice de saturación
J. Inf.	Jurásico Inferior
J. Med.	Jurásico Medio
J. Sup.	Jurásico Superior
K Inf.	Cretácico Inferior
K Medio	Cretácico Medio
K Sup.	Cretácico Superior
K	Constante de equilibrio
K _{ps}	Producto de solubilidad
LEAM	Línea de evaporación de agua de mar
LFC	Línea de fluidos de cuenca
LML	Línea meteórica local
LMM	Línea meteórica mundial
m	Masa
mbb	Millones de barriles
meq/l	miliequivalentes/litro

Anexo 3

mg/kg	Miligramos/kilogramo
mg/l	Miligramos/litro
mol/l	Moles/litro
MVT	Mississippi Valley Type
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Métodos
PAI	Producto de la actividad iónica
PDB	Fósil Belemnita de la formación Pee Dee
PEMEX	Petróleos mexicanos
PEP	PEMEX – exploración y producción
PGPB	PEMEX – gas y petroquímica básica
PP	PEMEX – petroquímica
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PR	PEMEX – refinación
PVT	Reportes presión-volumen-temperatura
Q	Flujo
R	Constante de los gases
R_x	Relación entre el isótopo pesado y el ligero
s	Desviación estándar
s^2	Varianza
SD	Salmuera diluida
SIAE	Salmuera interaccionada y altamente evaporada
SID	Salmuera interaccionada diluida
SMOW	Estándar promedio de agua marina
STD	Sólidos disueltos totales
T	Temperatura en kelvin
t	Temperatura en °C
UTM	Sistema de coordenadas (universal transversal de mercator)
v	Volumen
V-SMOW	Estándar promedio de agua marina establecido en Viena
α	Factor de fraccionamiento isotópico
γ	Coefficiente de actividad de una sustancia
δ	Relación isotópica
ΔH	Entalpía
ϵ	Factor de enriquecimiento isotópico
Λ	Conductividad
ρ	Densidad de un fluido