



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERIA**

PRESENTA:

**VIRGINIA PINEDA BECERRIL**

**Determinación de la evolución térmica de  
las rocas generadoras de petróleo**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERA  
GEÓLOGA**



**FEBRERO 2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

Resumen	3
Introducción	5
Capítulo I	
Propiedades petrofísicas de una roca Generadora	6
Condiciones de depósito.	7
Sedimentación clástica dominante.	8
Ambiente de depósito de limolitas.	9
Sedimentación carbonatada dominante.	11
Porosidad.	12
Rendimiento volumétrico.	14
Capítulo II	
Materia orgánica	17
Producción.	18
Ambientes de preservación.	22
Calidad de la materia orgánica.	25
Kerógeno.	27
Diagramas Van Krevelen.	30
Evolución de la materia orgánica.	30
Biomarcadores.	36
Tipos de biomarcadores.	38
Aplicaciones de los biomarcadores.	41
Capítulo III	
Madurez de una roca generadora	43
Reflectancia de la Vitrinita.	45
Índice de Alteración Térmica.	49
Índice de alteración del color de los Conodontos.	51
Índice de Coloración de Esporas.	53
Fluorescencia.	57
Cristalinidad de la Illita o Índice de Kübler.	59
Pirolisis (Rock Eval).	64
Significados de los parámetros medidos por el Rock-Eval.	68
Carbono Orgánico Total (COT).	72
Fracciones del carbono total.	75
Índice de tiempo y temperatura.	81
Capítulo IV	
Ejemplo de aplicación	85
Evaluación de las Rocas Generadoras.	85
Criterios de evaluación.	86
Madurez Térmica.	88
Rocas Generadoras del Mesozoico.	88
Rocas Generadoras del Paleógeno.	90
Rocas Generadoras del Mioceno.	94
Conclusiones.	98
Bibliografía.	100

## **Resumen**

Para establecer un sistema petrolero es necesario evaluar las características petrofísicas y de madurez térmica de las rocas generadoras de hidrocarburos.

Existen diferentes métodos para determinar la madurez térmica alcanzada por una roca generadora de hidrocarburos a lo largo de su evolución diagenética.

Entre los métodos convencionales más conocidos se pueden citar: carbono orgánico total, pirólisis (Rock-Eval), reflectancia de la vitrinita, índices de alteración de temperatura, color de las esporas, alteración del color de los conodontos, fluorescencia y presencia de biomarcadores.

Es difícil la determinación de madurez térmica de una roca, por lo que es necesario que los indicadores, citados anteriormente, se correlacionen con el fin de determinar con mayor exactitud la madurez térmica de las rocas y por ende del área en cuestión.

Si se conoce la calidad de la materia orgánica y la evolución térmica de las rocas generadoras, se pueden realizar mapas que representen la distribución en la corteza, de estas rocas y documentar uno de los elementos del sistema petrolero.

## ***Introducción***

**El objetivo** de este trabajo es **documentar y divulgar** entre los estudiantes de la carrera de ingeniería geológica los métodos más comunes en la evaluación térmica de una roca generadora de hidrocarburos.

En los estudios de evaluación de cuencas sedimentarias, la caracterización de las rocas generadoras es de gran importancia debido a que el tamaño de los campos y su localización dentro de la cuenca, está directamente relacionado con el potencial generador y los procesos de madurez - migración de los hidrocarburos, desde las rocas generadoras hasta los yacimientos.

De acuerdo a las diferentes teorías sobre el origen del petróleo, se puede asumir que el petróleo y el gas se originan principalmente en rocas sedimentarias, a partir de la evolución térmica de la materia orgánica.

Si se considera lo anterior, se denomina como roca generadora a aquella roca sedimentaria, de grano fino, depositada en ambientes reductores. Por su contenido de materia orgánica y sometida a ciertas condiciones de temperatura durante un lapso adecuado de tiempo, tiene la capacidad de generar petróleo o gas en suficiente cantidad como para formar acumulaciones de rendimiento económico.

Como se mencionó, las rocas generadoras de petróleo deben contener suficiente materia orgánica, adicionalmente a la calidad se debe de considerar la cantidad y madurez que haya alcanzado en la ventana de generación de petróleo y gas.

Con base en estudios geoquímicos que se aplican a una roca generadora, se puede determinar el potencial generador de hidrocarburos de ésta. Los métodos comunmente usados para la evaluación de una roca generadora, son la pirolisis

(Rock Eval), carbono orgánico total (TOC por su siglas en inglés) y reflectancia de la vitrinita (Ro).

Otros indicadores comunes que ayudan a conocer la madurez de la roca generadora, incluyen el índice de alteración debido a la temperatura (TAI por su siglas en inglés), índice del color de las esporas (ICE o SCI en inglés) y el índice de alteración del color de los Conodontos (CAI siglas en inglés), basado en el examen de unos dientes minúsculos fosilizados.

Cabe mencionar que los indicadores citados a menudo se correlacionan con los valores del índice de tiempo temperatura (ITT) y los diagramas de historia de sepultamiento de la cuenca en prospección.

## **Capítulo I**

### ***Propiedades petrofísicas de una roca generadora***

Se considera como roca generadora (RG) a toda aquella roca que sea capaz de generar, de manera natural, suficientes hidrocarburos para formar una acumulación con valor comercial.

El término de roca generadora se aplica independientemente de que la materia orgánica sea madura o inmadura. El rendimiento de petróleo de las rocas generadoras se relaciona con la riqueza y calidad de la materia orgánica sedimentaria incorporada, así como con su etapa de madurez.

De las de rocas sedimentarias, se consideran aquellas de grano fino, con suficiente materia orgánica, (cualquier roca que contenga cerca del 0.5% de carbono orgánico) depositada en un ambiente reductor y que haya sufrido un proceso de sepultamiento.

Los constituyentes minerales de las rocas generadoras varían notablemente de acuerdo a su génesis. Algunas son rocas con alto contenido de minerales del tamaño de los limos y arcillas (lutitas); pero en otras se observan gran contenido de carbonatos (calizas).

La materia orgánica contenida en las lutitas está formada principalmente por un material sólido insoluble, que recibe el nombre de kerógeno, en este caso no existe aceite y bitumen que se pueda extraer, el aceite se genera durante el calentamiento de la roca por procesos de sepultamiento, de forma general.

### **Condiciones de depósito.**

Dentro de cada sistema de depósito, los procesos sedimentarios entrelazados, tales como deltas progradantes, valles de incisión y abanicos submarinos (turbiditas), crean rocas almacén, sellos y rocas generadoras, que pueden acumular hidrocarburos, por lo cual es básico conocer los principales ambientes de depósito y sus procesos de sedimentación, para la exploración y desarrollo de los yacimientos petroleros.

Se abordarán sólo algunos de los sistemas de depósito claves para predecir la localización y características de los yacimientos petroleros, particularmente los sistemas costeros de aguas someras, entre los cuales se tienen a los siguientes:

- Islas de barrera, son sistemas depositacionales asociados a la línea de costa, comunmente se forman durante periodos de elevación relativa lenta y de estabilidad del mar.
  
- Sistema de valle cortado, éstos consisten en canales fluviales, que cortan estratos subyacentes, en respuesta a un descenso relativo en el nivel del mar, varían desde unos pocos a decenas de metros de espesor, incluyen sedimentos clásticos.
  
- Abanico, incluye abanicos de piso de cuenca como los de abanico de talud (Vail), con una variedad de geometrías y contienen arenas depositadas por varios procesos de flujo – gravedad (relacionados con las turbiditas).
  
- Complejo de canal, es un volumen de sedimentos consistente de rellenos de canal, de grano grueso, flanqueados por capas delgadas y sedimentos aluviales de llanura de inundación de grano fino (leaves).
  
- Flujo gravitacional, término general para el movimiento descendente, de rocas y sedimentos no consolidados, por mecanismos de transporte

gravitacional, que van desde el deslizamiento lento de bloques, hasta movimientos más rápidos de flujos densos como son las corrientes de turbidez, los cuales depositan capas relativamente delgadas, graduadas de arena y lodo, mediante una combinación de sedimentación directa y procesos de tracción. Lo anterior da como resultado un conjunto distintivo de estructuras sedimentarias, llamada secuencia Bouma. Los flujos de turbiditas de alta densidad, depositan capas de arena masiva gruesas, cubiertas por intervalos delgados de arena y limos.

Los principales ambientes sedimentarios en que se depositan las rocas generadoras han sido revisados por Duncan (1967), el cual cita los siguientes ambientes:

1.- Cuencas lacustres, formadas durante el levantamiento orogénico de montañas, litológicamente son margas o calizas arcillosas.

2.- Mares someros, representan grandes plataformas estables con estratos delgados de rocas clásticas, pero que se pueden extender por distancias muy grandes, se depositan minerales de arcilla y sílice, aunque puede estar presente el carbonato.

### **Sedimentación clástica dominante.**

Estas cuencas se encuentran alimentadas por sedimentos orgánicos e inorgánicos provenientes de áreas continentales de alto relieve, con topografía muy elevada y abrupta, muy cercana a la zona de depósito. Estas condiciones favorecen el intemperismo físico, erosión y transporte rápido de los sedimentos hacia la cuenca, ya que la corta distancia y el fuerte relieve impiden que el agua escurra en lugar de filtrarse. Los sedimentos llegan a la cuenca por medio de las corrientes fluviales con desembocaduras deltaicas y son distribuidos en las aguas marinas según su tamaño y densidad. Las partículas del tamaño de las arenas gruesas y medias,

ramas y fragmentos leñosos, se depositan cerca de la costa, mientras que las del tamaño de los limos y arcillas, cutículas y esporas, se depositan lejos de la costa.

Este fenómeno se observa en las costas mexicanas del Golfo de México, frente a la Sierra Madre Oriental (Ríos Pánuco y Tuxpan) semejante al que se desarrolló en el Jurásico Medio y Tardío durante el proceso de apertura del Golfo de México.

### **Ambiente de depósito de limolitas.**

Las limolitas son rocas de grano fino de limo consolidado. El limo tiene límites de tamaño de partículas entre 1/16 mm y 1/256 mm y generalmente están debajo de la dimensión visible. A menudo, limo y arcilla se mezclan en proporciones variables y comúnmente en conjunto forman la matriz en una roca, que es el material más fino entre las partículas de mayor tamaño, como en el caso de las grauwas.

La formación de limolitas es muy similar a la de la arenisca, pero las partículas individuales son más pequeñas. Éstas representan una transición de tamaño entre la arcilla y los granos de arena, por lo que las limolitas representan ambientes naturales de sedimentación de transición entre los de lutitas y areniscas.

Por ejemplo, en el fondo del océano la arcilla domina el depósito de sedimentos lejos de la costa, mientras que la arena comúnmente se deposita cerca de la costa en aguas poco profundas. Por tanto el limo, se depositará entre estos dos extremos, en el talud continental.

Cuando se encuentra dentro de una secuencia de rocas sedimentarias, a menudo representa un ambiente de transición. En varios ambientes de depósito el limo grueso es capaz de formar laminación cruzada en una corriente, mientras que las partículas más finas por lo general se depositan por suspensión. Por lo que en cualquier ambiente de depósito con estas condiciones se pueden formar depósitos

de limolitas y van desde ríos, a deltas, a plataformas, a abanicos submarinos y cuencas.

Ambientes continentales.

*Fluviales.*

- *Ríos sinuosos o meandros.* Se encuentran además de grava y arena, sedimentos de grano fino, como el limo y arcilla, que contienen bioturbación y restos de plantas (ribera o llanuras de inundación).

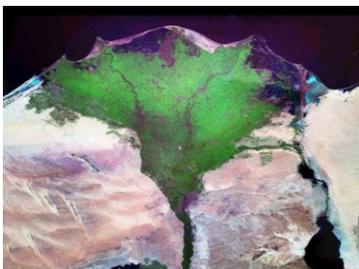
*Paludal (pantanos y marismas)*

- Lutitas ricas en materia orgánica y arenisca o depósitos de carbón con delgadas líneas de limolitas y lutitas.

Ambientes mixtos

*Deltas.*

- Debido a su proceso de formación, hay una gradación lateral en el tamaño de las partículas (y el tipo de roca sedimentaria) a lo largo del delta, de la arena cerca de la desembocadura del río hacia depósitos de arcilla en los bordes submarinos (fotografías 1a, 1b y 1c).



1a



1b



1c

Fotografía 1. Morfología de deltas: (a) dominado por el río, (b) por la marea y (c) frente de delta en afloramiento

### *Turbiditas.*

- Los sedimentos son transportados mar adentro por corrientes depositados en abanicos submarinos en cuencas de aguas profundas, debajo de la base del oleaje de tormentas, es alimentado por un solo cañón submarino y crece hacia la cuenca a través del amplio piso de cuenca que terminan a distancia en ramificaciones o lóbulos de supra abanico (fotografías 2a, 2b, 2c).



2a

2b

2c

Fotografía 2. (a) Corriente de turbidez, (b y c) afloramiento de turbiditas.

### **Sedimentación carbonatada dominante.**

En climas tropicales, donde se presentan condiciones de alta luminosidad y una alta concentración de nutrientes, existe la producción de abundante materia orgánica, lo cual provoca la precipitación de carbonato de calcio producido por la alta concentración de soluciones y las altas temperatura tropicales a lo largo de la costa, plataforma y arrecifes (fotografía 3a, 3b, 3c).



3a

3b

3c

Fotografía 3. Tipo de arrecifes: (a) arrecife barrera , (b y c) atolón.

Estos sedimentos carbonatados ricos en materia orgánica marina son excelentes fuentes de rocas generadoras o almacén, según la tasa de sedimentación y sepultamiento.

### **Porosidad.**

La porosidad en las rocas disminuye con la profundidad debido a la compactación y diagénesis.

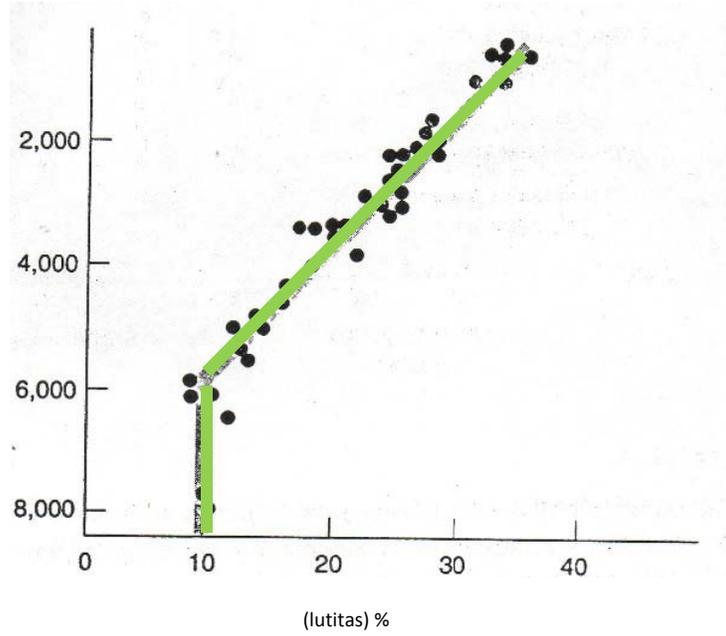
La compactación mecánica reduce el volumen del apilamiento de los sedimentos, como resultado de esfuerzos de compresión causado por la sobrecarga.

La compactación química y diagenética, resulta de la reducción del volumen de roca por la reacción que se conoce como presión disolución intergranular, estilolitización y cementación.

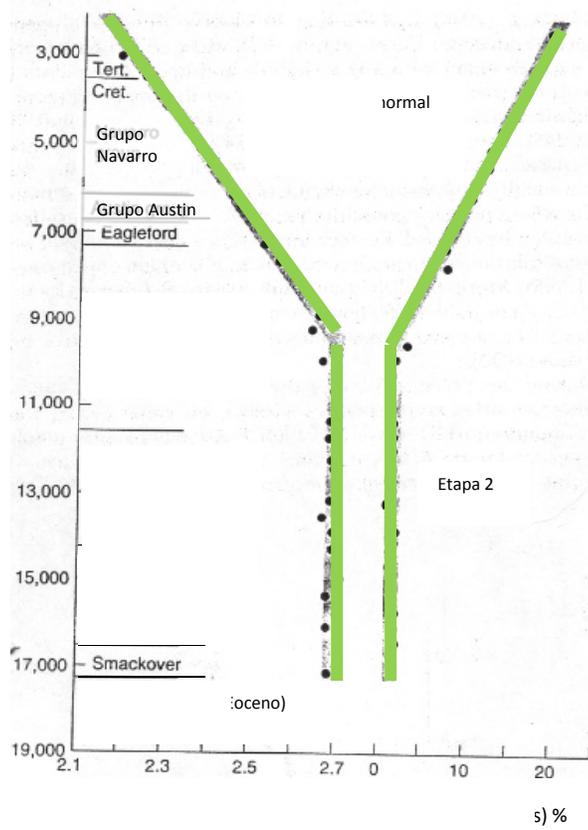
La porosidad de las lutitas y rocas calcáreas se reduce por los mecanismos de compactación durante los primeros 2 a 3 km de profundidad, posteriormente las reacciones químicas son el principal mecanismo de pérdida de porosidad.

Generalmente se presenta una curva exponencial que representa la pérdida de la porosidad, la cual se reduce rápidamente en la superficie y disminuye ligeramente a mayor profundidad.

El segundo tipo de curva (gráficas 1a y 1b) indica que la porosidad se reduce exponencialmente por debajo de un 20% a 30% en un inicio, posteriormente sigue un patrón de disminución de 3% a 15% de pérdida de porosidad. A grandes profundidades frecuentemente la porosidad no se reduce, por lo que no existe compactación de las partículas



Gráfica 1a. Variación de la pérdida de la porosidad con respecto a la profundidad.



Gráfica 1b. Variación de la pérdida de porosidad y volumen con respecto a la profundidad.

Los mecanismos de compactación reducen la porosidad de un 70% a cerca del 34%, posteriormente del 34 % a 10%, de tal forma que el efecto mecánico es la deformación de la partícula y la expulsión de agua del mineral, que se reduce gradualmente, mientras tanto la diagénesis química es el mecanismo más importante que puede incrementar o disminuir la porosidad, procesos como disolución, cementación, fracturamiento, que se llevan a profundidades superiores a 3 km.

### **Rendimiento volumétrico.**

Las rocas generadoras de petróleo son evaluadas por su riqueza de carbono orgánico total (TOC) en porcentaje de peso (wt. %), también se evalúan por su riqueza de hidrógeno, por medio de la pirólisis (Rock-Eval), e índice de hidrógeno (HI) que es la proporción de masa hidrocarburo que se puede quemar de la masa de roca.

Térmicamente la materia orgánica conforme madura pierde hidrógeno y oxígeno, la relación entre estos dos elementos disminuye y se encuentra generalmente entre  $H/C > 1$  o  $HI > 300$ ).

Se han propuesto varios métodos para determinar los rendimientos volumétricos potenciales y porcentaje de conversión de rocas generadoras (por ejemplo, Tissot et al., 1980, Tissot y Welte, 1984, Peters, 1986, Cooles et al., 1986; El Tissot et al., 1987; Baskin, 1990).

La distribución de hidrocarburos en rocas de grano fino se presenta en la figura 1 donde se muestran las cantidades relativas de hidrocarburos en una roca generadora de grano fino durante el estadio de diagénesis, catagénesis y metagénesis.

La mayor producción de hidrocarburos líquidos y gaseosos se da en el proceso de la catagénesis de acuerdo a lo siguiente:

En la catagénesis, los gases como metano, etano y propano (C1 – C3) alcanzan su mayor producción, que se calcula en un 76% del volumen total generado.

El 97% de las gasolinas, keroseno y aceites ligeros (C4 - C14) se producen en la catagénesis.

El 86% de los lubricantes (C15 – C40) se generan en la catagénesis.

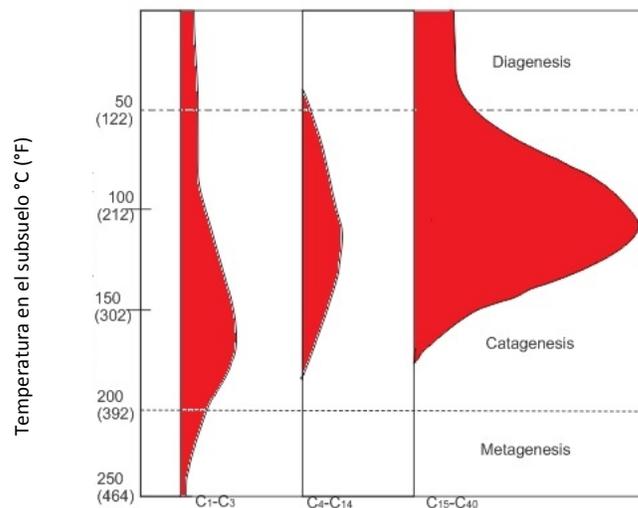


Figura 1. Producción de hidrocarburos líquidos y gaseosos con respecto a la maduración de la MO.

Se tienen tres tipos conceptos para una roca generadora:

Posible: Es aquella roca sedimentaria cuyo potencial aún no ha sido evaluado pero que pudo haber generado y expulsado HC's.

Efectiva: Cualquier roca sedimentaria que ya ha generado y expulsado hidrocarburos.

Potencial: Es una roca sedimentaria inmadura que se conoce su capacidad de generar y expulsar HC's cuando su nivel de madurez se incrementa.

## Expulsión de los HC's.

El bitumen originado en las rocas generadoras satura la porosidad de la misma, lo que provoca que los HC's formados tiendan a moverse hacia zonas de menor presión, tema que se desarrolla en el proceso de migración, por lo cual sólo se menciona en este trabajo que en rocas con cantidades suficientes de bitumen generado, el proceso de expulsión depende de: (1) la porosidad, composición de la roca generadora y sus estratos inmediatos; (2) la concentración y distribución de kerógeno (fig.2), (3) si el bitumen o la matriz mineral generan presión de sobrecarga; y (4) las propiedades de productos generados (e. g., presión de gas y viscosidad).

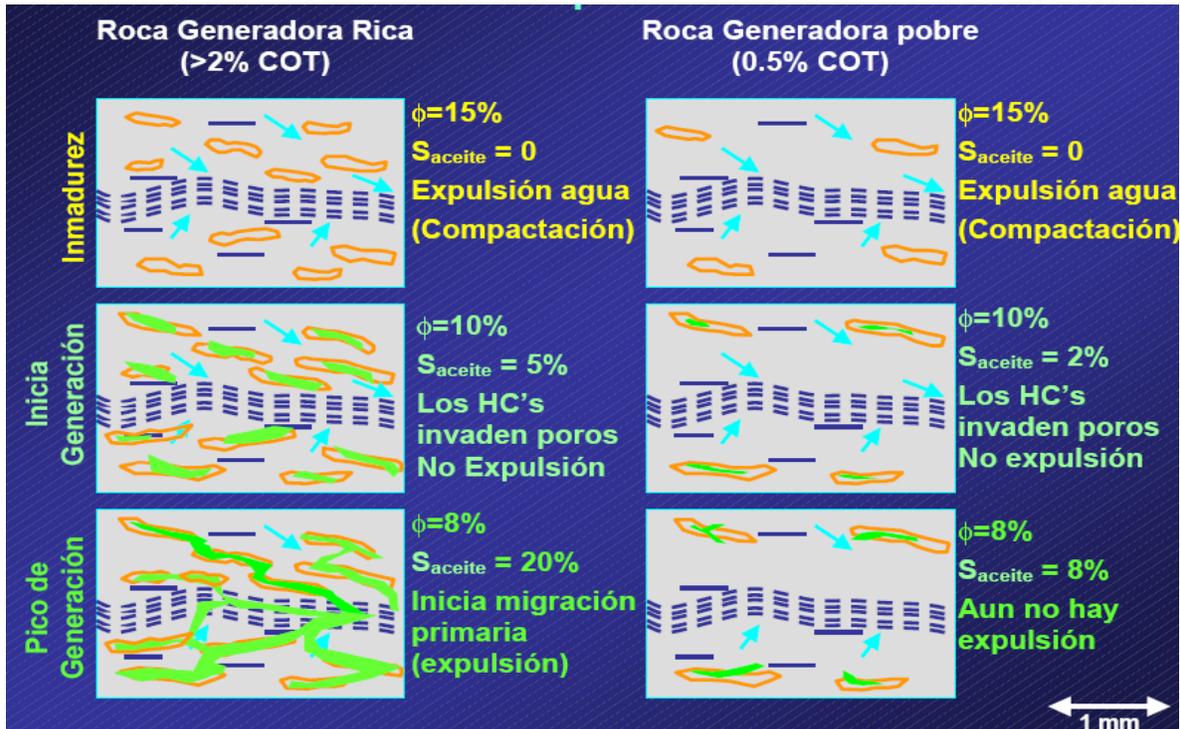


Figura 2. Concepto de saturación y expulsión de HC's en una roca generadora.

## **Capítulo II**

### ***Materia orgánica (MO)***

Organismos vivos y sus procesos metabólicos forman la materia orgánica sedimentaria, Durand (1980), reconoció esa materia orgánica descompuesta en la columna de agua y en los sedimentos.

El contenido faunístico en las rocas sedimentarias está en función de la productividad biológica, la oxigenación de la columna de agua en los sedimentos cerca del fondo (preservación) y el suministro mineral (disolución).

El transporte y precipitación mineral diluyen la concentración de materia orgánica en los sedimentos, adicionalmente la oxigenación afecta la preservación de la materia orgánica, ya que ésta propicia la presencia de organismos que biodegradan la materia orgánica.

Los organismos atacan la materia orgánica sedimentaria de la que obtienen carbono e hidrógeno y metabólicamente convierten algunos de estos a moléculas simples (por ejemplo,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ , y  $\text{H}_2\text{S}$ ).

La oxidación no biológica también forma  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . A estos compuestos se les conoce como los no hidrocarburos (salvo el metano,  $\text{CH}_4$ ) y a menudo se forman y escapan desde el proceso de depósito y del sepultamiento temprano. Por consiguiente, el residuo orgánico preservado en las rocas y disponible para la conversión térmica a combustibles fósiles representa sólo una proporción pequeña de la entrada biológica original, adicionalmente, sólo un bajo porcentaje de este fragmento sepultado se convierte en aceite y gas (fig.3), que se expulsó, migró, concentró y se atrapó en los depósitos.

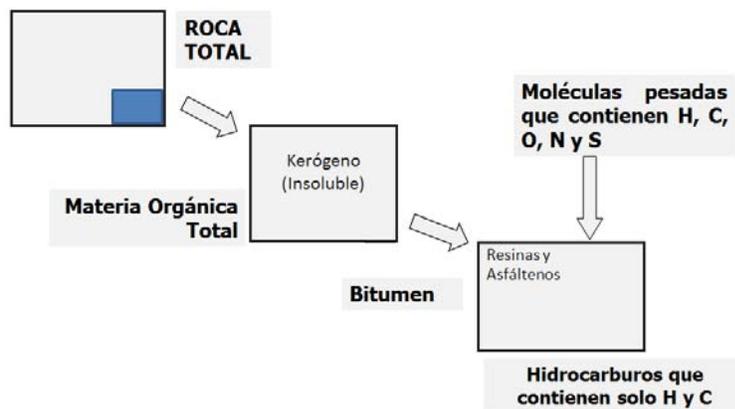


Figura 3. Transformación de la MO en HC's.

### Producción.

El contenido orgánico en las rocas generadoras está en función de la productividad biológica, oxigenación en la columna de agua y de los sedimentos cerca del fondo.

La materia orgánica depositada en los sedimentos presenta variación en contenido de hidrógeno, el cual es rico en algas y bacterias hasta pobre en fragmentos leñosos.

El proceso más sencillo e importante que afecta la preservación de la MO es el oxígeno que se encuentra tanto en la columna de agua, suelos y sedimentos subacuáticos, Demaison y Moore (1980) discuten paleoambientes restringidos en oxígeno, donde la materia orgánica mejor preservada genera petróleo rico en hidrógeno.

La concentración mínima de oxígeno en el agua de mar en muchas costas decrece a una profundidad de 100 a 500 metros (figura 4). La causa de esta disminución se debe a una gran actividad biológica provocada por la acumulación de abundantes cantidades de materia orgánica en los sedimentos, los organismos al degradar la materia orgánica que se ha apilado, provocan una gran demanda

de oxígeno, por consiguiente la cantidad de disposición de éste disminuye y provoca condiciones anóxicas en los sedimentos subyacentes, con concentraciones inferiores a 0.5 ml/l.

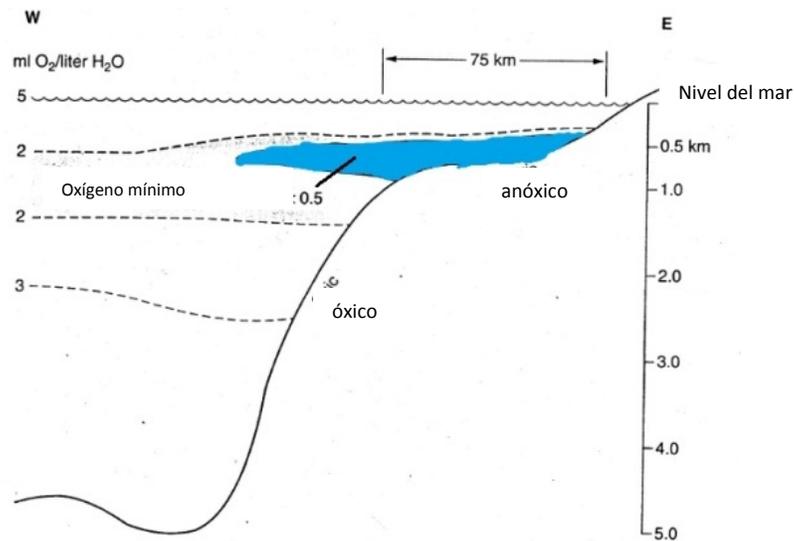


Figura 4. Concentración del oxígeno en el mar.

Algunos biólogos como Rhoades y Morse (1971), definen los ambientes marinos y lacustres como óxicos si el agua contiene más de 1 ml/l de oxígeno disuelto, dióxico o subóxico si el oxígeno disuelto se encuentra en el intervalo de 1 a 0,1 ml/l y anóxico si éste es menor a 0.1 ml/l; los organismos que viven en estos ambientes son llamados como aeróbicos, disaeróbicos y anaeróbicos, respectivamente (tabla1).

Cuando la columna de agua presenta 1 ml/l de oxígeno, se observa la aparición de diversas comunidades bentónicas calcáreas, y cuando presenta concentraciones de 0.1 ml/l de oxígeno representa el límite inferior en la que puede sobrevivir la fauna bentónica.

Mientras tanto los organismos disaeróbicos necesitan menor cantidad de oxígeno y los organismos anaeróbicos la cantidad de oxígeno que requieren es nula.

Oxígeno (ml de O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	Régimen de oxigenación	Biofacias
8.0 a 2.0	Óxico	Aeróbico
2.0 a 0.2	Disóxico	Disaeróbico
0.2 a 0.0	Subóxico	Quasi-anaeróbico
0.0 (H <sub>2</sub> S)	Anóxico	Anaeróbico

Tabla 1. Regímenes en oxígeno (Rhoades y Morse 1971)

La mayor producción de la materia orgánica en el continente, se da en las áreas ecuatoriales húmedas y cálidas. Pero por las condiciones de oxigenación la mayor parte se oxida gracias a las bacterias, sólo se preserva parte de lo que acarrearán ríos a lagos y mares (figuras. 5 y 6).

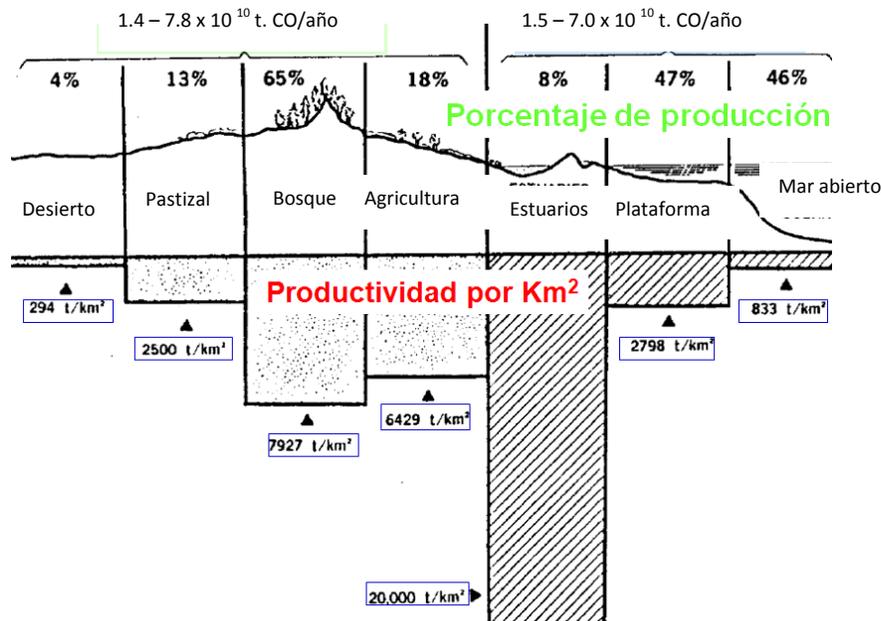


Figura 5. Producción de MO en el continente.

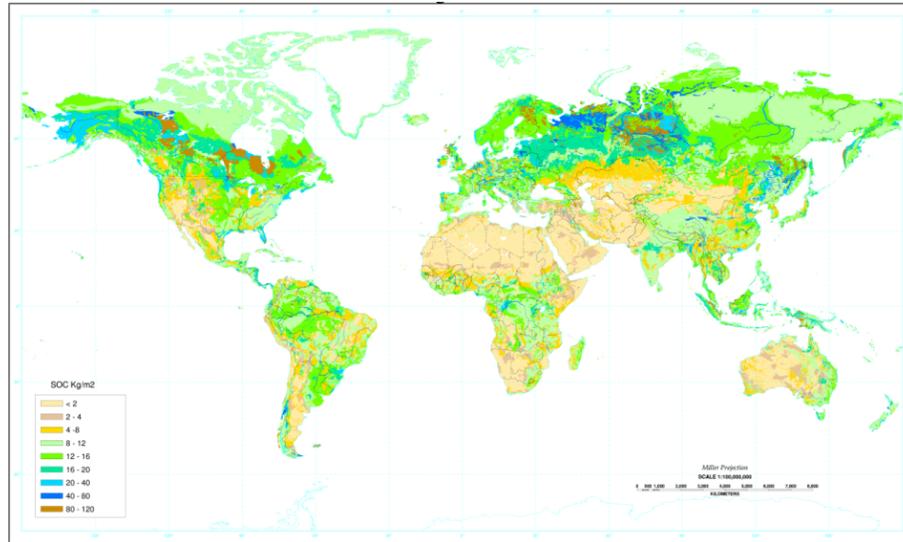


Figura 6. Producción de MO en el continente asociada al clima.

En el continente, la mayor parte de la materia orgánica se oxida, pero los grandes ríos en climas cálidos y húmedos acarrean en sus deltas enormes cantidades de materia orgánica terrestre, pues tan sólo un 0.8 a 1.0% de la MO producida llega a ser incorporada a los sedimentos.

La vida en mares y océanos depende de la productividad de fitoplancton, el cual es capaz de sintetizar glucosa con la energía solar y el dióxido de carbono disuelto en el agua (figura 7).

La productividad es alta en áreas costeras, especialmente cuando están conectadas con aguas mezcladas, surgencias y flujos de ríos. Las bahías tienen una alta productividad de fitoplancton

La mayor producción de MO está en los bordes de los continentes e islas donde hay fuentes de nutrientes (ríos, aguas ascendentes, aguas mezcladas).

La materia orgánica en las aguas marinas o lacustres se encuentra en soluciones verdaderas, coloidales o en suspensión como detritos y organismos vivos.

La producción de fitoplancton es mayor en mares intra-cratónicos, donde los ríos acarrean nutrientes (fosfatos y nitratos).

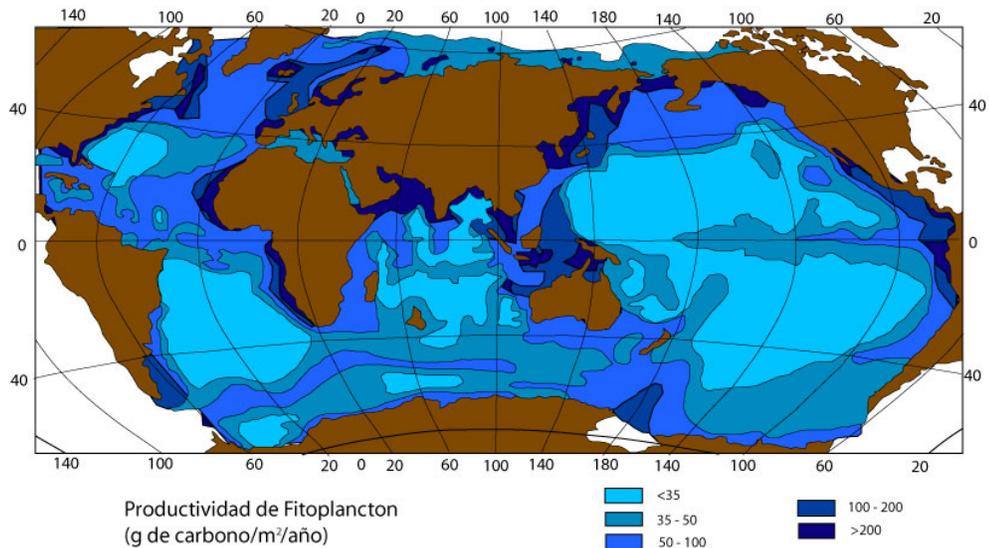


Figura 7. Producción de MO en el mar.

### **Ambientes de preservación.**

La tasa de incorporación de la materia orgánica en los sedimentos varía grandemente en función del ambiente sedimentario.

En condiciones anóxicas los filtros biológicos no son muy efectivos y gran parte de la MO (10% o más) se incorpora a los sedimentos.

Mejor aún, esa MO contiene altos porcentajes de compuestos derivados de lípidos ricos en H<sub>2</sub>.

En la mayor parte de los sedimentos de océanos recientes, el contenido orgánico es muy bajo en aguas someras con ambientes muy oxigenados, por tanto los sedimentos casi no contienen Carbono Orgánico (<0.5%).

En áreas abisales es aún mucho menor (<0.06%), mientras que en el talud el COT es de 0.3 a 0.5% y de 1% en la plataforma. Se han medido más de 1% de COT alrededor de continentes e islas, sólo algunas áreas del mundo llegan a tener más del 2% en sedimentos recientes.

Los ejemplos de sedimentos recientes demuestran que, tanto los sedimentos lacustres como marinos ricos en MO, se depositan en condiciones anóxicas, con contenido de oxígeno menor a 0.5 ml/l de agua, o, mejor aún, en concentraciones tan bajas como 0.1 ml/l. por debajo de 0.5ml/l la masa béntica deja de ser significativa para que puedan sobrevivir organismos barrenadores, depredadores de la MO en los sedimentos. Por debajo de 0.1 ml/l la fauna barrenadora prácticamente desaparece (figura 8).

Los dos factores más comunes para la preservación de la MO son la circulación restringida y una prominente capa con contenido mínimo de oxígeno.

El Eh es una medida de la intensidad de oxidación o reducción del sistema químico, de tal forma que en sedimentos que contienen oxígeno disponible, el Eh varía entre 1 y +400 mili volts, relativo al electrodo estándar de hidrógeno, mientras que en ambientes reductores varía de 0 a – 400 mili volts.

La mayor parte de arcillas finas de mar abierto y baja energía tienen entre 0.5 a 2% de COT.

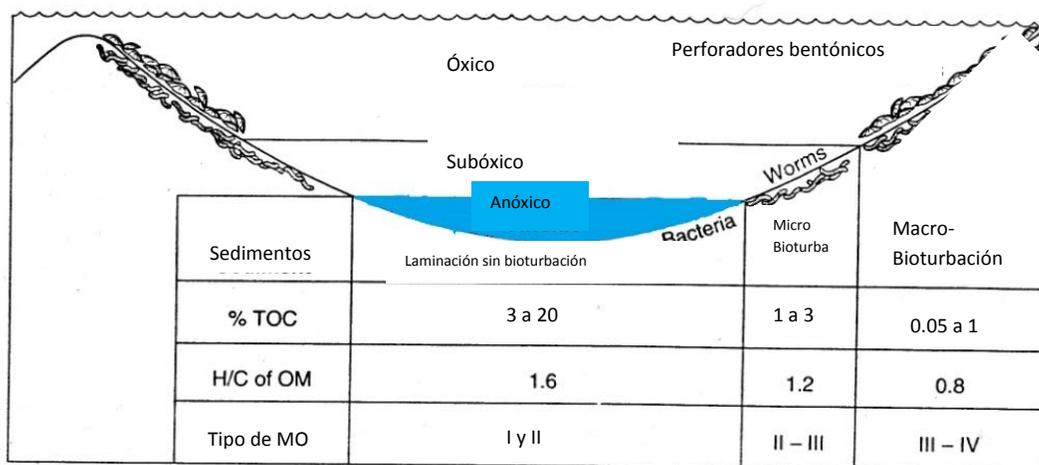


Figura 8. Distribución de la MO con respecto a la facie de depósito.

La cantidad de COT se puede relacionar con el tamaño de las partículas del sedimento, por ejemplo en la Formación Vikingo que son lutitas en Alberta Canadá, al ser disgregadas, dispersas en agua y separadas por centrifugación se observó que, los sedimentos del tamaño de arenas muy finas el porcentaje de COT fue de 1.4, arcillas de 2 a 4 micrómetros de 1.7% de COT y en los sedimentos de tamaño menor a 2 micrómetros de 5.32% de COT.

Mientras que en carbonatos de ambientes de baja energía constituidas por lodo calcáreo y minerales arcillosos contienen de 0.5 a 5% de COT.

No hay una relación directa entre la distribución de la MO producida y el contenido orgánico en los sedimentos marinos o lacustres en la interfase agua – sedimento (Demaison y Moore, 1980).

Las condiciones ideales para la formación de rocas generadoras son las de estratificación de las aguas por densidad y las zonas de surgencias donde haya

una superposición de aguas superficiales oxigenadas, ricas en nutrientes en la zona fótica con aguas más profundas de baja energía, libres de oxígeno.

Después de que se analizaron cientos de muestras con el método de pirólisis, los científicos llegaron a la conclusión de que el mínimo de COT requerido que debe poseer una roca para generar y expulsar hidrocarburos es de 0.5%.

### **Calidad de la materia orgánica.**

El factor más importante que controla la generación de aceite y gas es el contenido de hidrógeno en la materia orgánica. La cantidad de petróleo generado y expulsado es proporcional a la relación atómica de hidrógeno - carbono (H/C) de la materia orgánica, de tal manera que entre mayor sea el índice de H/C la producción y calidad de hidrocarburos aumenta.

Casi toda la MO puede ser clasificada en dos tipos, *sapropélica* y *húmica*. El término *sapropélico* se refiere a la descomposición y polimerización de productos como grasas, organismos como las esporas y algas planctónicas en lodos subacuáticos (marino o lacustre), usualmente bajo condiciones restringidas de oxígeno. La MO sapropélica (grasa, aceites, resinas y ceras) muestran una alta proporción atómica de (H/C) en el intervalo entre 1.3 y 2.

El término *húmico* se refiere a los productos de la formación de la turba, principalmente de material de plantas terrestres depositadas en pantanos en la presencia de oxígeno.

La MO húmica se deriva de material celular de plantas y la corteza, el cual se compone principalmente de lignina y celulosa, el cual tienen una alta resistencia a la descomposición.

Cuando las raíces, ramas y corteza son depositadas en bosques y pantanos, se someten a cambios químicos y bacteriales que conllevan a la formación de turba.

La turba tiene una proporción de H/C alrededor de 0.9, el cual es el límite para ser un importante generador de aceite.

Conforme la turba se va sepultando, cambia con el tiempo y temperatura (proceso de carbonización) a carbón de color marrón (lignito), carbón bituminoso, y finalmente a antracita bajo esfuerzo tectónico. Estos son los principales productos de carbón húmico.

Durante la maduración, la proporción atómica de H/C y O/C, de materiales sapropélicos como húmicos disminuyen. Por ejemplo, la proporción H/C de la vitrinita cambia de 1.0 a 0.3 entre la lignita y la antracita (figura 9).

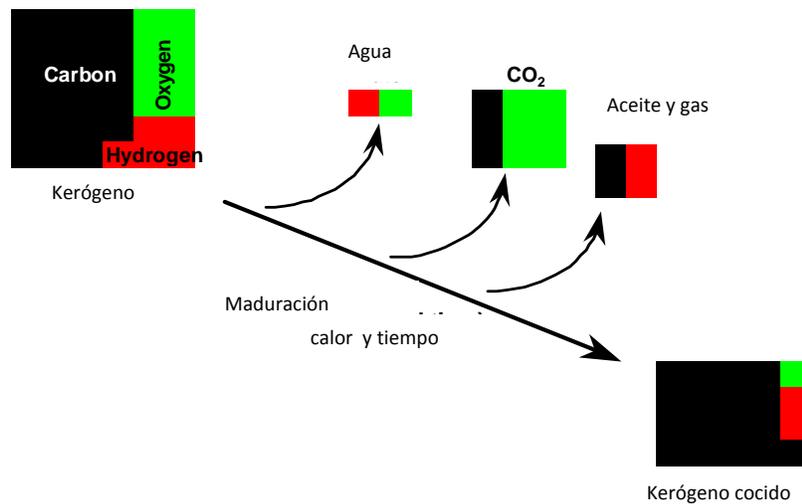


Figura9. Evolución de la MO con respecto al grado de madurez.

## **Kerógeno.**

Se define el kerógeno como la fracción de la materia orgánica en las rocas sedimentarias que es insoluble en ácidos, bases y solventes orgánicos, ya que está compuesto básicamente de grasa y ceras.

El kerógeno está formado por macro - moléculas de núcleos cíclicos condensados y encadenados por enlaces heteroatómicos o cadenas alifáticas, por lo que es resistente a la descomposición.

Se compone de fragmentos orgánicos diseminados, que pueden agruparse en unidades llamadas macerales.

El kerógeno es el principal precursor de los hidrocarburos (líquidos y gases), a su vez el tipo de kerógeno controla el hidrocarburo que una roca sedimentaria puede generar.

Esta materia orgánica generadora de hidrocarburos se origina a partir de restos de plantas (polen, hojas, tallos etc.) y microorganismos (planctónicos) depositados en cuencas sedimentarias bajo condiciones reductoras.

Los kerógenos se clasifican según el análisis visual de éste en amorfo, algáceo, herbáceo, maderáceo o leñoso y carbonoso o inertinita.

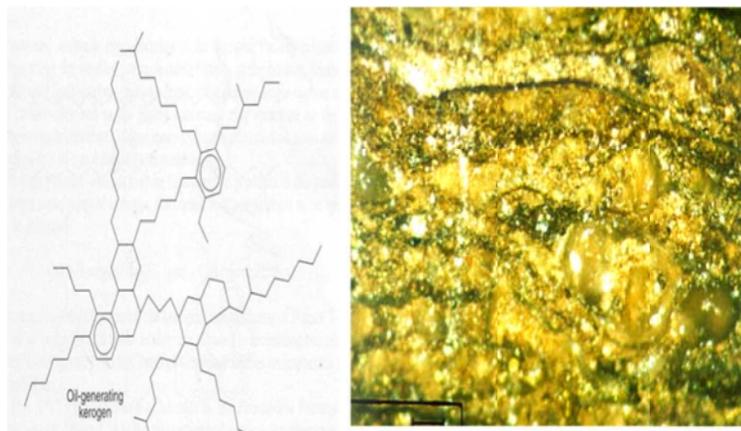
Kerógeno amorfo, está definido como materia orgánica que no tiene forma o no se le aprecia estructura alguna (fotomicrografía 4).

Kerógeno (I) algáceo (fotomicrografía 5), es el material que puede ser positivamente relacionado con algas; químicamente consiste de moléculas de bajo peso molecular con menos anillos condensados y más cadenas parafínicas largas, con anillos de naftenos, tiene alto contenido inicial de hidrógeno, es especialmente

común en ambientes lacustres de agua dulce o hipersalinos, tiene alto potencial para generar aceite.



Fotomicrografía 4. Kerógeno amorfo (luz paralela).

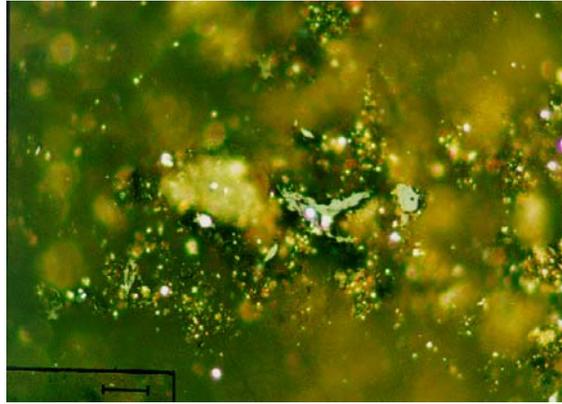


Fotomicrografía 5. Kerógeno algáceo (luz paralela).

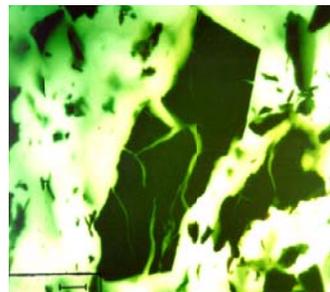
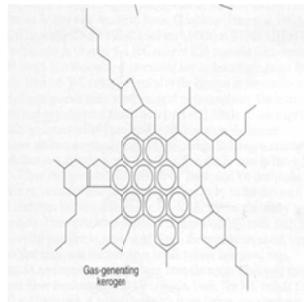
Kerógeno (II) tipo herbáceo (fotomicrografía 6), es el material que abarca todos los materiales membranosos de las plantas, incluyendo cutículas, hojas, polen, esporas, etc. es el tipo más frecuente en muchas rocas generadoras del mundo, posee alto contenido de hidrógeno y bajo contenido de oxígeno, tiene alto potencial para generar aceite y gas.

Kerógeno (III) maderáceo (fotomicrografía 7), está formado por los detritos más lignificados de los remanentes de la estructura de las plantas (ramas, tallos);

químicamente consiste de moléculas de alto peso molecular que contienen anillos aromáticos condensados, posee bajo contenido de hidrógeno y alto contenido de oxígeno, tiene alto potencial para generar gas.



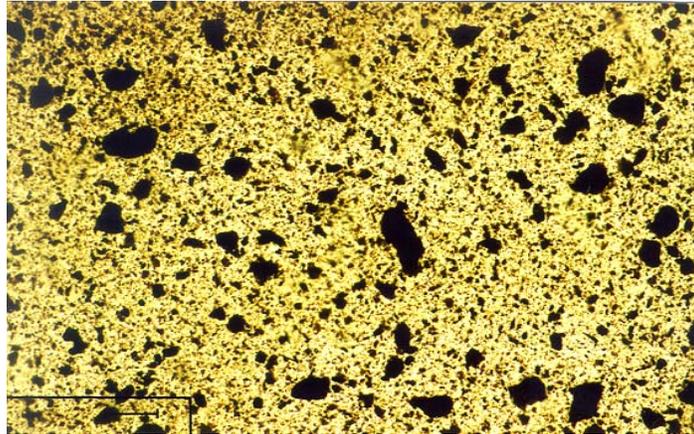
Fotomicrografía 6. Kerógeno herbáceo asociado a polen y esporas.



Fotomicrografía 7. Kerógeno maderáceo (luz fluorescente)

Kerógeno (IV) carbonáceo (fotomicrografía 8), corresponde a carbón muerto o inerte que posee un contenido inicial de hidrógeno muy bajo y sin ningún potencial generador, este kerógeno proviene de otros kerógenos que han sido retrabajados o reciclados.

Los Kerógenos se clasifican químicamente (Tissot y Durand 1974), en kerógeno tipo I, II, III y IV, de acuerdo a la composición elemental del Kerógeno y de su evolución con respecto a la gráfica de Van Krevelen en relación al H/C y O/C



Fotomicrografía 8. Kerógeno carbonáceo.

### **Diagramas Van Krevelen.**

El diagrama atómico H/C vs O/C fue creado por van Krevelen (1961), como un método simple y rápido para seguir los procesos químicos que ocurren durante la maduración. Ya que los principales elementos de la maduración son hidrógeno, carbono y oxígeno, éstos pueden ser reconocidos en una gráfica de proporciones atómicas H/C y O/C. La figura 9 muestra el camino de la maduración natural del carbono húmico basado en diagrama original de van Krevelen (línea continua).

Al moverse de derecha a izquierda a través del diagrama a lo largo de la línea de carbonización, se observa la pérdida de oxígeno con relación al carbono, la cual ocurre con la formación de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O. Si se desplaza de la parte superior a la parte inferior del diagrama se nota la pérdida de hidrógeno con relación al oxígeno

Por ejemplo, la cera (I en a figura 9) se puede convertir en la cantidad más grande de hidrocarburos, ya que tiene la mayor proporción de hidrocarburos inicial H/C. la

inertita (III) y la fusinita (III) pueden producir algo de  $\text{CO}_2$  y agua en la maduración pero pocos hidrocarburos, ya que tienen una proporción H/C baja.

Algunos de los macerales sapropélicos se presentan en la figura 9. Cuando son inmaduros, todos tienen una proporción H/C mayor que 0.9. Éstos generan la mayoría del petróleo, ya sea que estén en el carbón o en el kerógeno diseminado en rocas sedimentarias.

Durante la maduración siguen la tendencia general de las líneas, perdiendo mucho hidrógeno para hacer aceite y gas pero poco  $\text{CO}_2$ , ya que empiezan con una baja proporción atómica de O/C en comparación de los macerales húmicos.

Tissot en 1974, adoptó el diagrama Van Krevelen para seguir los cambios químicos en el kerógeno con la profundidad y el incremento térmico. Analizó muestras de kerógeno a diferentes profundidades para el C, H y O y calculó la proporción atómica H/C y O/C. Estos fueron trazados en el diagrama Van Krevelen y se muestran diferentes caminos de maduración, estos caminos fueron definidos como tipo I, II, y III. Después, un tipo IV se añadió para incluir los kerógenos con una proporción muy baja de H/C y alta proporción de O/C (figura 9).

Variaciones en la gráfica de van Krevelen fueron publicadas subsecuentemente, algunas con caminos de maduración más amplia y la adición de la línea de reflectancia de la vitrinita para definir la madurez.

Las líneas discontinuas en la figura 9 representan la maduración térmica como se determinó con la reflectancia de la vitrinita ( $\%R_o$ ). La maduración natural para kerógenos en tres rocas generadoras de aceite (tipo I y II) y roca generadora de gas (tipo III) se muestran en la figura 9.

Las líneas de maduración muestran inicialmente una gran disminución en O/C en vez de H/C debajo de la proporción cercana a 0.05. Bajo un gran estrés térmico la disminución de la proporción H/C se acelera como también la generación y expulsión de hidrocarburos excede el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  liberado.

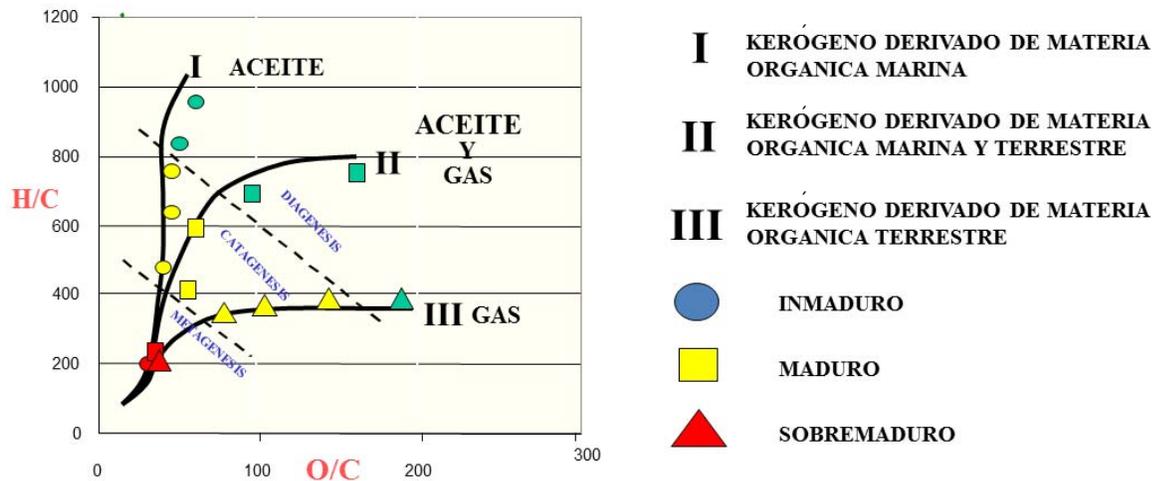


Figura 9. Grafica de Van Krevelen donde se muestra la evolución térmica de la MO.

Así que el diagrama van Krevelen no muestra sólo la diferencia en el contenido de hidrógeno en el material inmaduro, sino que también muestra como la pérdida de hidrógeno causa que los hidrocarburos de aceite tipo I y II cambien a gas tipo III y que el residuo sea el grafito.

### Evolución de la materia orgánica.

Las rocas generadoras deben contener cantidades suficientes de materia orgánica con una proporción requerida de hidrógeno y carbono. El calor transforma térmicamente la materia orgánica, sedimentaria inmadura, en aceite y gas. Este proceso de maduración térmica es una función del tiempo y la temperatura.

El factor tiempo-temperatura puede ser insuficiente para convertir uniformemente la materia orgánica a aceite (inmadurez), o puede generar el petróleo (madurez térmica) sobrecalentar la materia orgánica residual, creando carbón (sobremadura).

En rocas térmicamente inmaduras, la materia orgánica sedimentaria es dominada por el kerógeno (materia orgánica insoluble en solventes orgánicos comunes) con cantidades pequeñas de bitúmen.

La cantidad y calidad del petróleo generado, está determinada principalmente por la cantidad del hidrógeno en la materia orgánica (MO) de los sedimentos; después por una fuerte reducción (ambientes reductores), que ayuda a preservar y mejorar la cantidad de hidrógeno contenido en la MO, en ambientes poco oxidantes.

La MO depositada en los sedimentos consiste principalmente de biopolímeros, carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina y subgrupos como la quitina, ceras, resinas, pigmentos, grasas y aceites esenciales; algunos de estos materiales son consumidos por organismos excavadores; otros son incluidos como MO en los sedimentos, mientras que otros son atacados por microbios que utilizan enzimas para degradar los biopolímeros en simples monómeros de la materia original.

Algunos biomonomeros degradados ya no sufren reacción, pero otros se condensan en formas complejas de MO de alto peso molecular, los geopolímeros junto con los biopolímeros no degradados se convierten en los precursores del kerógeno.

Durante la diagénesis y en condiciones reductoras, esta compleja combinación de reacciones químicas y biológicas da como resultado la formación de más hidrocarburos a través de la pérdida de oxígeno, nitrógeno y sulfuros de la MO, mientras que en condiciones de reducción el contenido de hidrógeno en la MO se incrementa (figura 10).

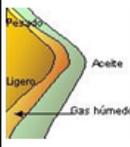
Estadio	Procesos	Prof-Temp. aprox	Producto
Diagenésis	Biodegradación bacterial	0 m	Materia orgánica Algas, fitoplancton
	Sedimentación Anaeróbica Degradación bacterial Fermentación Sapropilitización	15 °C 1 m	Carbohidratos, proteínas, lípidos, lignina (gas biogénico) Azúcares, aminoácidos, fenoles
Catagénesis	Policondensación	10 m	Ácidos fulvicos y húmicos
	Insolubilización	1500 m	Kerógeno (CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> )
Metagénesis	Rompimiento termal Generación del petróleo	60°C - 175°C	
	Carbonización	4000 m >225°C	Metano y carbón

Figura 10. Evolución de la MO y tipo de hidrocarburo generado con respecto al estadio de madurez.

De acuerdo a Hunt 1996, la formación del petróleo ocurre por dos caminos:

1.- Originado por la acumulación de materia orgánica, depositada en sedimentos del tamaño de las arenas finas y menores, en ambientes poco oxigenados en ambientes sedimentarios transicionales; de manera adicional también se contemplan a los hidrocarburos formados por la actividad de las bacterias y las reacciones químicas de baja temperatura, donde la materia orgánica se deposita y más tarde sufre alteración química, física y biológica ante un pronunciado aumento en la temperatura pero menor a 50 °C aproximadamente; todo este proceso corresponde a la diagénesis, la cual en su etapa final forma el kerógeno.

En la diagénesis ocurre la transformación de lípidos (grasas), proteínas y carbohidratos, derivados de los organismos principalmente marinos, a kerógeno.

El contenido orgánico, en promedio, de tales sedimentos, que eventualmente se transforman a roca generadora varía entre 0.5 y 5%.

Al hidrocarburo generado en esta etapa se le conoce como biológico, bioquímico o biogénico.

2.- Cuando el kerógeno es sepultado a mayor profundidad y de acuerdo al gradiente geotérmico que produce altas temperaturas entre 50°C y 225°C ocurre el rompimiento térmico (kracking), para dar paso a la formación del petróleo en el intervalo de temperatura entre 50 °C y 225 °C y presiones de 300 a 1500 bares; en este proceso es donde se origina el mayor porcentaje de hidrocarburos líquidos, se le denomina catagénesis.

El hidrocarburo generado en esta etapa se conoce como térmico, catagénico o catagenético.

Si el proceso de sepultamiento continua, la alteración térmica mayor (denominada metagénesis), provoca que el petróleo se divida en dos caminos de transformación por altas temperaturas (de 225 °C a 250 °C), por lo que se generan pequeñas cantidades de metano y metantracita; el gas que se genera es principalmente gas metano térmico.

Con temperaturas mayores a 250 °C y sepultamiento profundo de más de 12 kilómetros, la materia orgánica sufre metamorfismo junto con la roca sedimentaria, por lo que se puede formar grafito (figura 10).

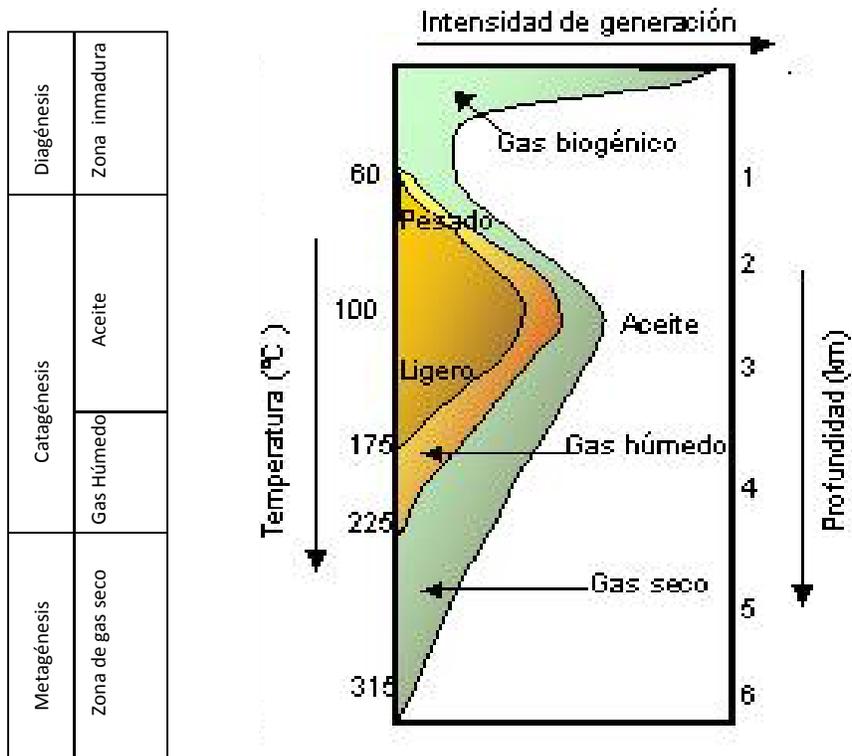


Figura 11. Ventana de generación del aceite y gas.

### Biomarcadores.

Una vez que la materia orgánica ha entrado en las etapas de diagénesis y parte de las catagénesis, sólo las moléculas más resistentes son las que se mantienen casi intactas sus estructuras originales; esas moléculas son llamadas biomarcadores. Los marcadores biológicos o biomarcadores del petróleo son fósiles moleculares, es decir compuestos que son derivados de organismos vivientes antiguos. Los biomarcadores usados en forma rutinaria son complejos compuestos orgánicos constituidos de carbono e hidrógeno, es decir, que son hidrocarburos, tanto saturados como en aceites crudos y muestran relativamente poco cambio en su estructura con respecto a las moléculas originales.

Los biomarcadores son útiles debido a que su compleja estructura revela más información acerca de sus orígenes que otros compuestos. A diferencia de los

biomarcadores, el metano (CH<sub>4</sub>) y el grafito (carbono puro) son comparativamente menos informativos debido a que, a excepción de su composición isotópica, no preservan rasgos que ayuden a identificar las características de los compuestos de los cuales se derivan.

Las características distintivas de un biomarcador son las siguientes:

Los biomarcadores del petróleo estudiados en forma rutinaria, son compuestos en el intervalo aproximado de C17 a C35, aunque la mayoría se concentran alrededor de C30 a C40.

La concentración, tanto de bitumen como en aceite crudo, es en cantidades traza.

Muestran una estructura que indican cual fue o pudo haber sido él o los compuestos originales de los que se derivaron.

Él o los compuestos originales se encuentran en altas concentraciones en los organismos vivos, los cuales presentan una amplia distribución.

Sus características estructurales principales son identificables y químicamente estables durante la sedimentación y el sepultamiento temprano (Peters, K. E y Moldowan, J. M., 1993) En etapas posteriores, usualmente experimentan modificaciones en su estructura química, aunque preservan rasgos distintivos que hacen evidente su origen orgánico.

La mayoría de los compuestos naturales contienen muchos centros quirales, pero los organismos usualmente sintetizan sólo un pequeño número de isómeros los cuales pueden ser posibles.

Si el centro quiral es parte de un sistema de anillo, las configuraciones que se manejan son  $\alpha$  y  $\beta$  (Fig.12),  $\alpha$  se refiere a elementos que se encuentran más alejados del observador, y  $\beta$  cuando los elementos se dirigen hacia el observador.

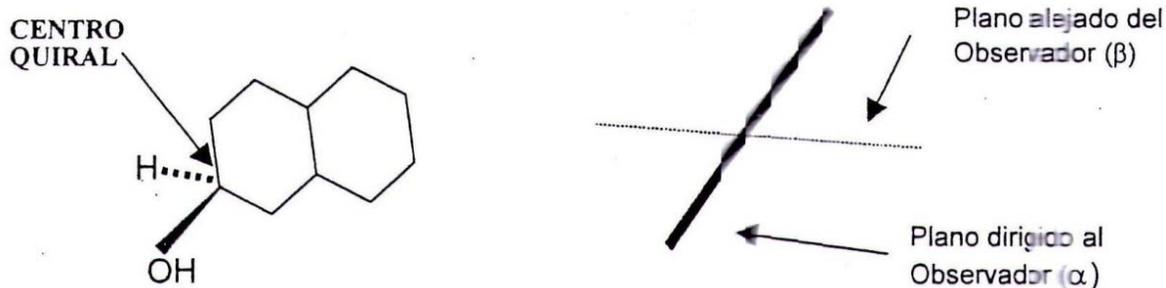


Figura 12. Centro quiral que forman parte de un sistema de anillo

Si se aplican las consideraciones antes mencionadas, el punto quiral en la Fig. 12 sería  $\beta$  (OH) o  $\alpha$  (H). A Cada átomo de carbono en una molécula le es dado un número por convención; por tanto la estereoquímica se puede definir al usar estas convenciones combinadas.

Los centros quirales son dibujados en dos formas diferentes. Un triángulo sólido o de línea punteada representa un enlace carbono-carbono (o un enlace carbono a un heteroátomo mostrado como O ó N) por encima/por debajo del plano del papel.

### **Tipos de biomarcadores.**

Existe una amplia gama de tipos de biomarcadores. A continuación se describen exclusivamente los tipos de biomarcadores utilizados en este trabajo, es decir hopano (figura 13), esteranos (figura 14) y fenantrenos (figura 15). Los dos primeros tipos son hidrocarburos saturados, mientras que el tercero pertenece a los hidrocarburos aromáticos.

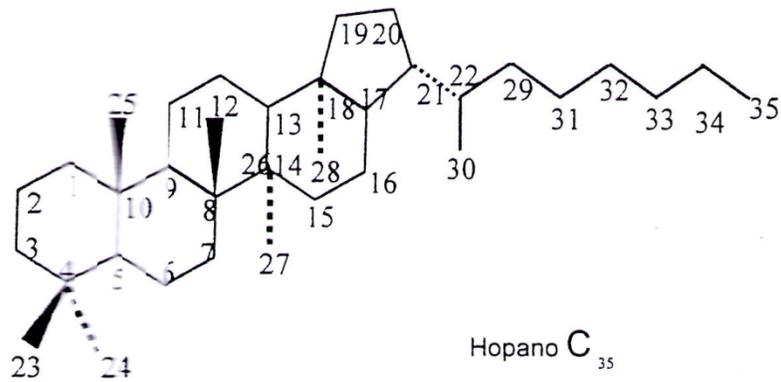


Figura 13. Sistema de numeración del carbono en un hopano típico que contiene en su estructura cuatro anillos de seis y uno de cinco átomos de carbono.

## Biomarcadores en la fracción saturada

### Hopanos

Los hopanos son un tipo de biomarcadores que contienen varios centros quirales en su estructura con lo que en teoría se puede tener una gran cantidad de isómeros de cinco átomos de carbono. Los hopanos son encontrados en la fracción saturada de los aceites crudos. La fig. 13 muestra la estructura de un hopano.

### Esteranos

Este tipo de biomarcadores al igual que los hopanos, contiene en su estructura varios centros quirales; pero a diferencia de éstos, su estructura contiene tres anillos de seis átomos y un anillo de cinco átomos de carbono. Los esteranos también son encontrados en la fracción saturada de los aceites crudos. La fig. 14 representa un esterano

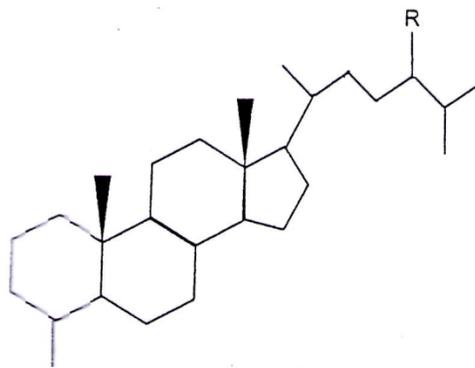


Figura 14. Representación de un esteroano típico que contiene tres anillos de seis y una de cinco átomos de carbono.

## Biomarcadores en la fracción aromática

### Fenantreno y Metilfenantreno

Dentro de los hidrocarburos aromáticos existe un grupo llamado de los hidrocarburos aromáticos policíclicosbencenoides. Los compuestos dentro de este grupo consisten de moléculas que tienen en su estructura 2 o más anillos de benceno fusionados. El fenantreno consiste de 3 anillos de benceno fusionados. Los metilfenantrenos son moléculas de fenantreno con un radical metilo adicionado.

En el fenantreno existen sólo nueve posiciones a las cuales se les puede adicionar algún elemento (Fig. 15).

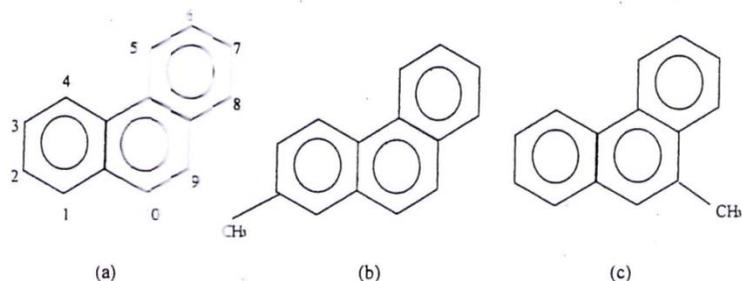


Figura 15 (a) Representación de la estructura del fenantreno, (b) representación de la estructura del 2-metilfenantreno, (c) representación del 9-metilfenantreno.

### **Aplicaciones de los biomarcadores.**

Los biomarcadores en sedimentos y aceites preservan información concerniente a su origen biológico, aunque éstos se presentan en mezclas muy complejas.

En cada organismo existe el potencial de tener una única, o al menos distintiva, composición molecular. Esto induce la primera y más obvia aplicación de los marcadores biológicos, su uso como indicadores de fuentes de materia orgánica en sedimentos y petróleos.

Sin embargo, sólo una pequeña fracción de la materia orgánica original puede ser preservada en el ambiente sedimentario (esta fracción es dependiente de las condiciones de depósito entre muchas otras cosas), y parte de esta materia es preservado como kerógeno.

Los biomarcadores individuales en parte se derivan del kerógeno y están presentes en el bitumen y aceite crudo en cantidades traza. La mayoría de los biomarcadores no son específicos debido a que pueden tener muchas fuentes biológicas.

En algunos casos el mismo hidrocarburo marcador puede ser derivado de una diagénesis de diferentes precursores funcionales (por ejemplo los esteranos de varios esteroides y estanoles). Este último punto ilustra la importancia de entender claramente las complejas relaciones precursor- producto de las diferentes clases de biomarcadores.

Los biomarcadores pueden decir algo acerca de los tipos de organismos que contribuyeron a la materia orgánica en los sedimentos y aceites que se les encuentra. Algunos pueden indicar un grupo restringido de organismo y en casos excepcionales organismos específicos; estos últimos son los biomarcadores en el sentido estricto.

Un punto final para recordar con referencia a los biomarcadores como indicadores fuente es que mientras la composición molecular de muchos de los organismos actuales es bien conocida, se puede suponer acerca de la composición y los biomarcadores de los organismos antiguos.

Cuando varios tipos de organismos contribuyen a la materia orgánica de un sedimento, dichos organismos podrían ser identificados y sus contribuciones podrían ser evaluadas de manera semicuantitativa.

Entonces el ambiente de depósito podría inferirse, aunque con reservas, debido a que muchos organismos no son exclusivos de un solo ambiente. Además, las condiciones ambientales pueden influir en la composición de los organismos y/o las transformaciones diagenéticas de los precursores bioquímicos en sedimentos.

### **Capítulo III**

#### ***Madurez de una roca generadora***

En la transformación de materia orgánica a petróleo, muchas reacciones químicas tienen lugar, a diferentes temperaturas. Para conocer los intervalos de temperatura a la que estuvo expuesta la materia orgánica, es necesario aplicar estudios ópticos y geoquímicos.

Las porciones de aceite y bitúmenes extraídos de un yacimiento, pueden dar información sobre las características de la roca generadora, pueden revelar rasgos de depósito de la roca generadora (marino o lacustre), cantidad de arcilla, reacciones redox, potencial de aguas, y en algunos casos, la edad de la roca generadora (por medio de biomarcadores para diagnosticar edad). A los aceites frecuentemente se les aplica cromatografía de gases (GC) datos útiles para la correlación de extractos de roca generadora.

Los estudios ópticos de la MO se apoyan, principalmente, en estudios petrográficos, de fluorescencia y de reflectancia orientados a clasificar el tipo de MO y deducir su evolución térmica. El concepto de ventana de aceite se basa en la frecuencia de ocurrencia de hidrocarburos en función de su profundidad y de la temperatura.

En este concepto, es fundamental la noción de intervalo de transformación a partir de la cuantificación de diversos parámetros de la materia orgánica, tales como el poder de reflectancia de la vitrinita y el índice de alteración térmica”.

Pueden evaluarse rocas generadoras y mapearse, con los datos de geoquímica orgánica y proyectos geológicos de facies orgánicas.

El esfuerzo combinado de la geoquímica orgánica, que proporciona interpretaciones legítimas de resultados analíticos y de los geólogos que

posicionan facies orgánicas en el tiempo y espacio real, agregan perspectivas, en ambientes muy explorados y escasamente en cuencas perforadas.

El valor de las facies orgánicas, crece proporcionalmente con el conocimiento creciente de sistemas de depósito y secuencias estratigráficas. Los geólogos pueden mapear facies orgánicas en las estructuras de secuencias estratigráficas, incluso donde pocos datos están disponibles. Después de determinar las rocas generadoras y mapear sus distribuciones paleogeográficas, los geólogos pueden reconstruir las historias de sepultamiento y pueden simular la maduración térmica (por ejemplo, Lopatin, 1971, Waples, 1985, Ungerer y Pelet 1987) para calcular el tiempo de generación de petróleo.

El conocimiento del tiempo de ciertos eventos geológicos es la llave adecuada para la prospección petrolera. Las interpretaciones sólidas de la formación de rocas generadoras, maduración térmica, expulsión de petróleo y migración, posición del depósito y entrapamiento, todos dependen del tiempo. Armados con una precisión cronoestratigráfica, los geocientíficos pueden escoger a los modelos geológicos más razonables para acercarse a los yacimientos petroleros.

Por otra parte, Herouxet al (1979), comentan que para conocer la maduración térmica de una roca se pueden utilizar los siguientes indicadores:

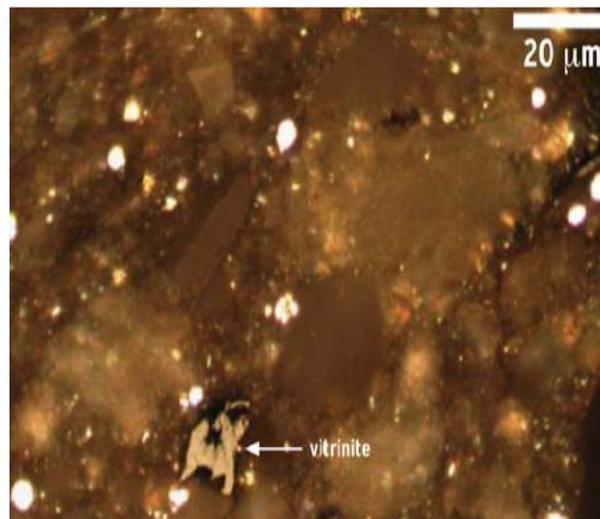
- Reflectancia de la vitrinita ( $R_o$ ) ( Marlies Teichmüller).
- Índice de Alteración Térmica (TAI) (Staplin, 1969)
- Índice de Alteración de Conodontos (CAI) (Epstein et al. 1977; Rejebian et al., 1987).
- Rock-EvalTmax (Tissot y Welte, 1984; Peters, 1986).
- Proporciones de biomarcadores (Mackenzie, 1984).

Cada técnica tiene límites en los requisitos de la cantidad de muestra, intervalos de resolución térmica, y el intervalo térmico en el que se puede aplicar con exactitud.

### **Reflectancia de la vitrinita (%R<sub>o</sub>).**

El uso de la reflectancia de la vitrinita es una técnica que determina la maduración de la MO en rocas sedimentarias que fue descrito por Marlies Teichmüller en su estudio en la cuenca Wealden.

La vitrinita es una sustancia brillante formada mediante la alteración térmica de la lignina y la celulosa en las paredes de las células vegetales, incluye la *telinita*, que es material de la pared celular y *colinita*, que es una sustancia orgánica que rellena las cavidades celulares (fotomicrografía 9) .



Fotomicrografía 9. Presencia de vitrinita en sedimentos.

Con el incremento de la temperatura, la vitrinita experimenta reacciones de aromatización que se explica como un incremento en el tamaño, debido a la recristalización de los anillos aromáticos condensados de su estructura; esta reacción es irreversible y compleja, lo que se traduce en un incremento de la reflectancia.

La reflectancia de la vitrinita fue utilizada por primera vez para diagnosticar la clase, o madurez térmica, de los carbonos. Esta técnica fue posteriormente expandida para evaluar la madurez térmica de los kerógenos.

Dado que la reflectancia aumenta con la temperatura, puede correlacionarse con los grados de temperatura para la generación de hidrocarburos (figura 16), estos parámetros pueden dividirse finalmente en ventanas de petróleo o gas.

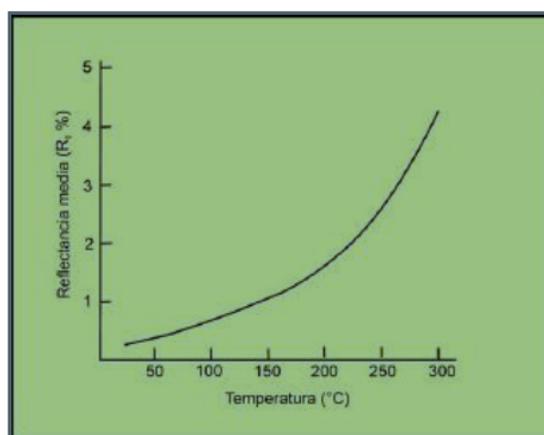


Figura 16. Relación entre el índice de reflectancia de la vitrinita y la temperatura.

La reflectividad ( $R$ ) se mide mediante un microscopio provisto de un objetivo de inmersión y un fotómetro.

Las mediciones de reflectancia de la vitrinita se calibran cuidadosamente en función de los estándares de reflectancia del vidrio o de los minerales y las mediciones de la reflectancia representan el porcentaje de luz reflejada en el aceite ( $R_o$ ).

Cuando se determina un valor medio de reflectividad de la vitrinita a partir de muestras múltiples, se designa como  $R_m$ . Como indicadores de la madurez térmica, los valores de  $R_o$  varían entre un tipo orgánico y otro.

Para realizar los estudios se prepara una muestra de materia orgánica insoluble (kerógeno), se fija con resina y se pule para ser analizada microscópicamente con luz reflejada. La reflectancia ( $R_o$ ) se determina en 50-100 partículas y los datos se tratan con técnicas estadísticas estándar.

La reflectancia muestra valores muy bajos de  $R_o$  menos del 1 % por debajo de 100 °C y entre 4 y 5% por encima de los 250 °C Su empleo como geotermómetro se basa en que la reflectividad o reflectancia aumenta con la temperatura. Este incremento se debe a la recristalización (aumento de tamaño) de los anillos aromáticos condensados que componen la estructura de la vitrinita.

Hoy en día, la reflectancia de la vitrinita es el indicador más ampliamente usado, porque se extiende sobre un intervalo mayor de madurez que cualquier otro indicador.

La medición de la reflectancia se debe hacer solamente en el grupo maceral de la vitrinita con un contenido de carbón de 88%, los valores de la reflectancia van de 0.55% para liptinita hasta 1.7% para la inertita y 1.2% para la vitrinita.

La correlación de la reflectancia con otros indicadores de madurez, por ejemplo el índice de color las esporas y con acumulaciones de aceite y gas, han resultado en una definición empírica de los números de  $R_o$  representando los límites de generación de gas y aceite.

Los valores de la reflectancia de la vitrinita indican solamente la cantidad de maduración de las muestras examinadas. Estos valores no predicen la presencia de aceite y gas porque estos frecuentemente migran a lo largo de capas permeables o a través de sistemas de fallas y fracturas hacia reservorios someros a niveles más bajos de maduración y porque incluso estratos que no son generadores pueden contener vitrinita

Escala de madurez que relaciona los valores de la reflectancia de la vitrinita

Madurez	Reflectancia (Ro %)
Inmadurez	0.2 a 0.5
Madurez temprana	0.5 a 0.65
Madurez media	0.65 a 0.9
Madurez tardía	0.9 a 1.35
Sobre-madurez	> 1.35

Índice de reflectancia de la vitrinita e hidrocarburo generado conforme a la calidad de la roca (figuras 16, 17).

<i>Aceite</i>									
<i>Condens.</i>									
<i>Gas</i>									
<i>Ro %</i>	0.25-0.5	0.5-0.75	0.75-1.0	1.0-1.25	1.25-1.50	1.50-1.75	1.75-2.0	2.0-2.25	2.25-2.50

Figura 16. Ro de una roca generadora de buena calidad (rica en hidrógeno).

Roca generadora de mediana calidad

<i>Aceite</i>									
<i>Condens.</i>									
<i>Gas</i>									
<i>Ro %</i>	0.25-0.5	0.5-0.75	0.75-1.0	1.0-1.25	1.25-1.50	1.50-1.75	1.75-2.0	2.0-2.25	2.25-2.50

Figura 17. Ro de una roca generadora de mediana calidad.

## **Índice de Alteración Térmica (IAT).**

La utilización del IAT sirve principalmente para:

Medir la madurez térmica o el estado de diagénesis orgánica de la roca, con base en el grado de oscurecimiento de la fracción no calcárea del carbono orgánico (polen, etc.).

Staplin (1969), desarrolló el IAT como una técnica relativamente rápida y sencilla para evaluar la maduración del kerógeno asociada al cambio de color de materia orgánica (esporas, polen, cutículas de planta, algas, y materia orgánica amorfa).

La designación del color fue restringida a partículas de plantas que son inicialmente amarillas, amarillas verduscas, o anaranjado claro. La designación fue hecha para la MO cuyos colores están en estos intervalos.

El grado de oscurecimiento se mide en un microscopio de luz transmitida, adicionalmente a que los procesos técnicos palinológicos estándar fueron modificados para eliminar cualquier tratamiento que pueda causar la pérdida parcial del color.

Para realizar un estudio de IAT se debe cumplir lo siguiente:

- Triturar entre 20 a 40 gramos de muestra.
- Separar el material orgánico (kerógeno) del total de la roca, mediante una serie de digestiones ácidas.
- Separar el residuo insoluble por flotación en líquidos pesados.
- Montar en un porta objetos el material acumulado por flotación.
- Determinar el grado de oscurecimiento y la cantidad de este material, por medio de un microscopio de luz transmitida.

Una vez hecho esto se revisa el grado de oscurecimiento, o de colores; según algunos autores, es cuantificado en una escala de 0 a 5 (+) llamada Índice de

Alteración Térmica (figura 18), donde cada valor o color significa un determinado estado de madurez.

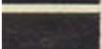
COLOR	TAI= 1-5
	1
	1+
	2-
	2
	2+
	3-
	3
	3+
	4-
	4
	(5)

Figura 18. Índice de alteración térmica de la MO (IAT).

Los índices del 1 al 5 representan los cambios de color del kerógeno desde amarillo claro a amarillo oscuro, marrón claro a marrón fuerte, y negro. El amarillo es inmaduro; el marrón claro y marrón es maduro y el marrón oscuro y negro es sobremaduro.

Sólo el gas biogénico seco y posiblemente el aceite pesado, se pueden encontrar en las facies inmaduras, el aceite y gas seco en las facies maduras y principalmente gas seco en la sobremadura.

El IAT es usado ampliamente como un indicador de maduración barato y aproximado. Sin embargo, la interpretación del nivel de madurez es difícil en algunas muestras, esto se debe a las diferentes tasas de madurez de las diferentes especies y organismos. Las interpretaciones por el color son más precisas cuando se limitan a la especie individual de la exinita. Por tanto la

experiencia es necesaria en todas las técnicas de microscopio para entender el problema.

Índice de alteración térmica, colores y grado de madurez.

<i>Grado</i>	Color	Grado de Madurez
0-2	Amarillo claro	Inmaduro
2-4	Pardo	Maduro
4-5	Pardooscuro	Sobremadurado
5 (+)	Negro	Metamorfizado

En los valores 2 a 4 se tendría un buen punto de presencia de hidrocarburos a explotar.

### **Índice de alteración del color de los Conodontos (CAI).**

Epstein & Harris, establecieron un índice de color denominado como CAI y una escala de color y temperatura, que refleja el grado de maduración de la materia orgánica que corresponde a aminoácidos y que está entre las láminas de apatito de los “dientes” de los conodontos.

Los conodontos son organismos marinos (atribuidos del grupo de los cordados) que vivieron y evolucionaron a lo largo del Paleozoico y se extinguieron a finales del Triásico. Su cuerpo era de tamaño muy pequeño (unos 40 mm de largo por 2 mm de ancho), con forma de pequeña anguila y constituido totalmente por tejidos blandos, con la excepción de unas pequeñas piezas de apatita (y/o fluorapatita) que formaban parte de un aparato que tenía como función atrapar alimentos, situado en la región cefálica.

Estos investigadores observaron que conforme se sometía a un incremento de temperatura, por proceso de sepultamiento, los “dientes” provenientes de los conodontos experimentaban un cambio de color.

Determinaron las temperaturas en la que se realizan estos cambios de color y establecieron las etapas de maduración de los conodontos observados (figura 19).

De tal forma que CAI 5, indica una temperatura de 300°.

Los conodontos de nivel 7 son blancos e indican una temperatura aproximada de 500°C.

En un nivel 8, que indica una temperatura de 800°, ya no existe maduración de la materia orgánica sino pérdida de materia orgánica y recristalización del apatito.

A este nivel, los conodontos presentan un aspecto acebrado, asociados a filitas donde existe metamorfismo y componente tectónica.

El índice CAI por estar relacionado con el grado de maduración de la materia orgánica y con ello indicador de la temperatura resultó ser un dato muy útil en la determinación de la presencia de petróleo:

CAI < 3 corresponde a hidrocarburos

CAI > 3 gas seco

CAI > 4 residuo asfáltico

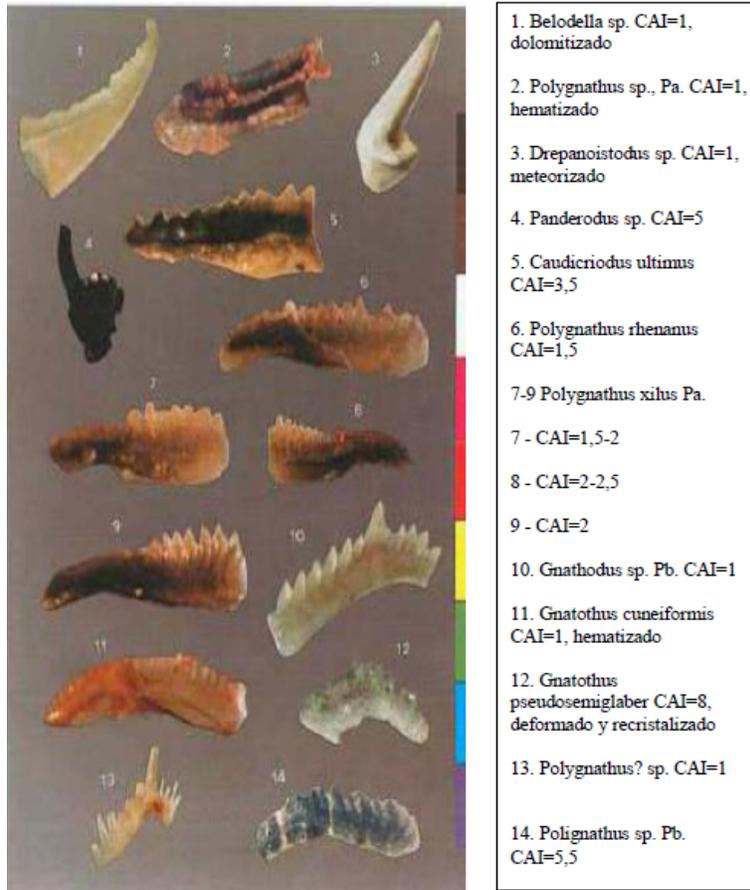


Figura 19. Índice de alteración del color de los Conodontos (CAI).

### Índice de Coloración de Esporas (ICE O SCI)

Otra escala de madurez que se refiere a la coloración de las esporas, toma valores que van de 1 a 10 y se llama índice de coloración de esporas (ICE O SCI en inglés), figura 20.

El valor 1 corresponde a un color amarillo pálido hasta 10 que es negro.

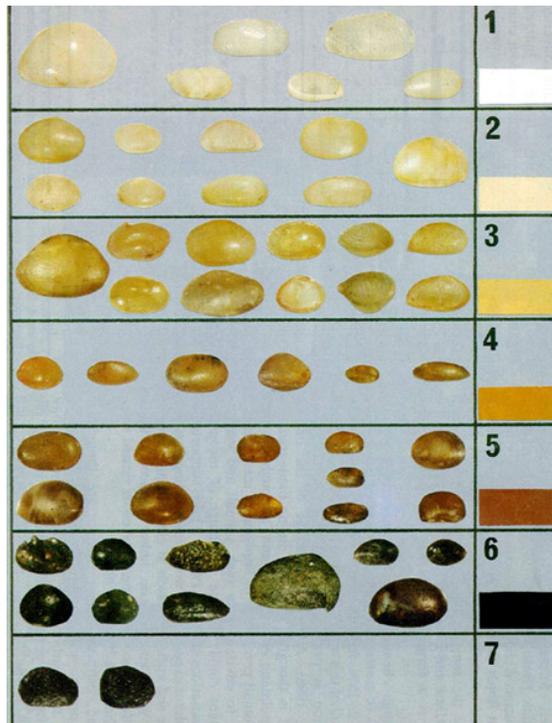
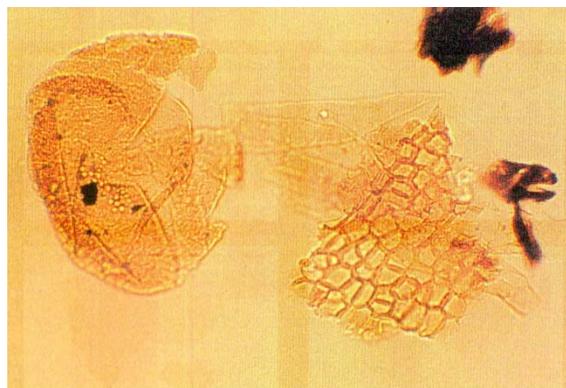


Figura 20. Índice de Coloración de Esporas (ICE O SCI).

Los palinólogos separan las esporas y granos de polen de los sedimentos (fotomicrografía 10), disolviendo los minerales con ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico, los especialistas observaron que el color de las esporas y polen cambian con el sepultamiento, de colores claros a oscuros, estos cambios observados bajo un microscopio de luz transmitida.



Fotomicrografía 10. Esporas y polen en sedimentos.

Staplin en 1969, asoció el índice de alteración térmica (IAT) con el índice de color de las esporas, en una técnica simple y rápida para evaluar la maduración del kerógeno en núcleos (figura 21).

El color desarrollado se puede aplicar a esporas, polen, cutículas de plantas, algas y materia orgánica amorfa.

Las zonas de generación de petróleo y su destrucción basados en el SCI, se muestran en la tabla 2

Índice de color	Etapas	Temperatura °C
1 - 3,5	Generación incipiente de hidrocarburos.	22 – 76
3,5 - 7	Fase principal de generación de petróleo.	76 - 137
5,5	Pico de generación de petróleo.	111
7	Generación mayoritaria de gas y destrucción del petróleo.	137
10	Pico de generación de gas seco por unidad de peso del kerógeno.	190

Tabla 2. Zona de generación del petróleo y su destrucción.

Al utilizar esta técnica es necesario tener en cuenta que los valores pueden variar de una a otra cuenca, por ejemplo la recristalización en los carbonatos, causa una aparente maduración del kerógeno.

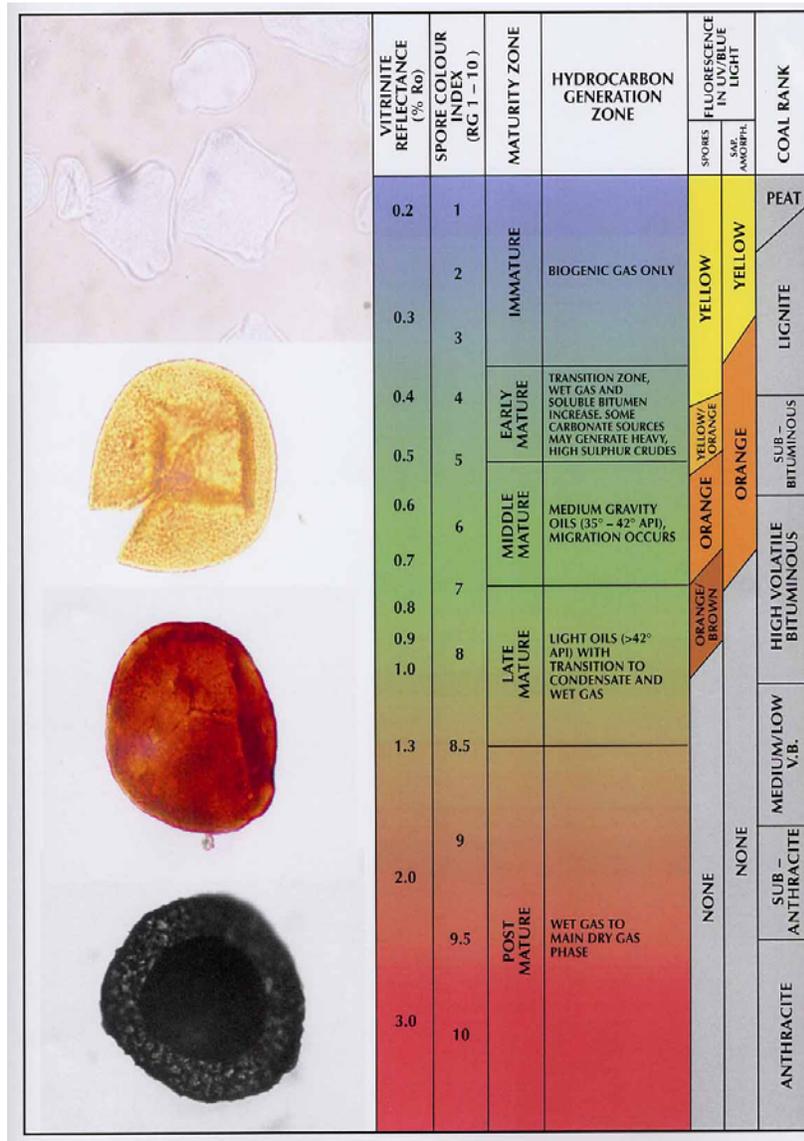


Figura 21. Coloración de las esporas, etapas y temperatura.

## **Fluorescencia.**

La microscopía fluorescente es usada para diferenciar las rocas generadoras de las no generadoras y estimar su nivel de madurez en función del color de fluorescencia.

La fluorescencia es la propiedad de la materia de emitir luz cuando es excitada por un haz de luz.

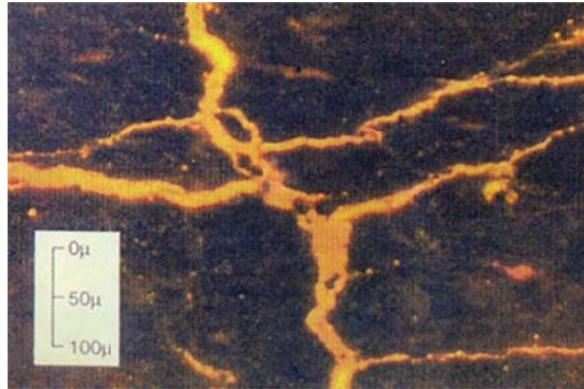
Con el método de la microscopía fluorescente para evaluar la madurez de una roca generadora, se utiliza comúnmente luz azul (477nm), ya que la intensidad de la fluorescencia en la mayoría de las sustancias orgánicas es mucho más fuerte bajo la luz azul que en la luz ultravioleta. Una lámpara de xenón equipada con un filtro de 495 nm hasta un filtro de 520 nm puede ser usado para realizar las observaciones con esta técnica.

Teichmüller (1974), al emplear la luz azul incidente en macerales como la liptinita observó un aceite amarillo verdoso en las microfracturas y huecos del maceral (fotomicrografías 11 y 12), el cual se observaba fuertemente fluorescente, lo que constituyó su primera evidencia que el aceite se formaba a partir de los macerales del carbón.

El orden de fluorescencia depende de la estructura interna del maceral, de tal forma que los que más fluorescen son aquellos que presentan estructuras aromáticas (esteranos), posteriormente aquellos con ligaduras dobles o triples, mientras que las parafinas y cicloparafinas no fluorescen.

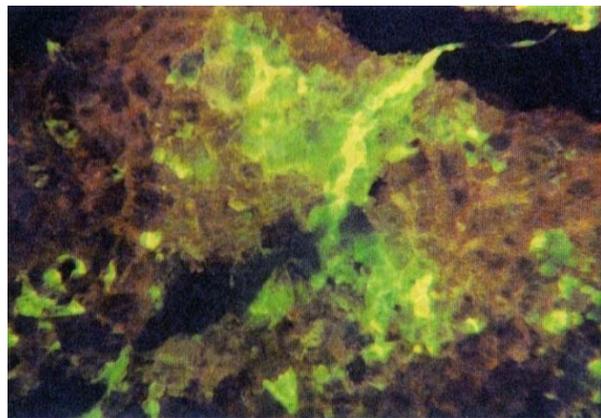
Teichmüller describió los cambios más significativos en los parámetros de la fluorescencia de la liptinita, los cuales asoció a los valores de reflectancia de la vitrinita en: menor a 0.5, de 0.8 a 0.9, y de 1.2 a 1.6% de  $R_o$ , que a su vez corresponden al grado de carbonización (incremento de C y decremento de H) de la MO.

También describe que el kerógeno es potencialmente generador de aceite sólo si éste fluoresce, por lo cual fue capaz de correlacionar el grado de fluorescencia de la liptinita con su grado de madurez, de tal forma que según el grado de fluorescencia de la liptinita se puede deducir si la materia orgánica está en el principio, pico o fin de la formación del hidrocarburos a partir de su grado de madurez.

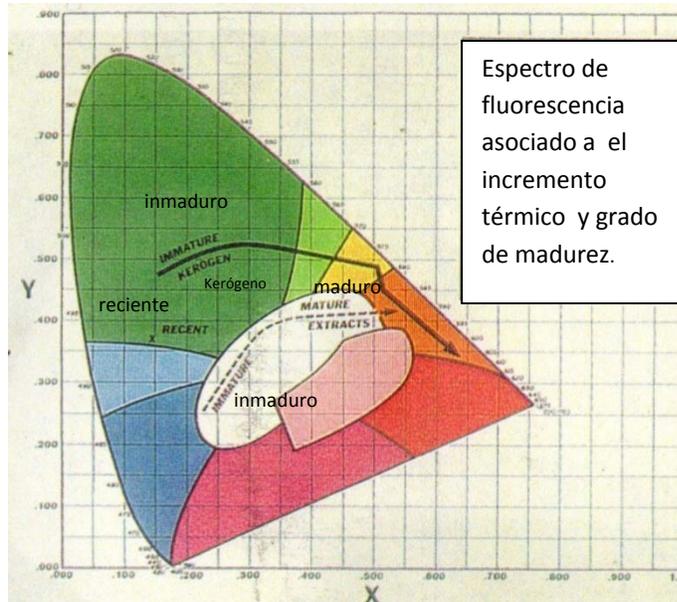


Fotomicrografía 11. Aceite observado con luz fluorescente.

Actualmente, la esporinita es el maceral más ampliamente usado para estimar los intervalos de fluorescencia del carbón y del kerógeno. El cambio de color va desde verde, pasa de amarillo a naranja y finalmente a rojo con el incremento del grado de madurez (figura 22).



Fotomicrografía 12. Aceite observado con luz fluorescente.



Fotomicrografía 22. Evolución de la madurez de la MO y color de respuesta con luz fluorescente.

### **Cristalinidad de la Illita o Índice de Kübler (IK).**

Uno de los métodos más utilizados para determinar el grado de diagénesis/metamorfismo incipiente que ha afectado a los sedimentos es la cristalinidad de la illita o índice de Kübler (IK).

El IK se define como la anchura a mitad de altura de la reflexión a 10 Å de la illita ( $^{\circ} 2\theta$ ), calculando en el diagrama de DRX obtenida a partir del agregado orientado sin tratar (figura 23).

Con base en el valor de IK se distingue entre zona diagenética (estadio pre-metamórfico), anquizona (estadio de transición y de metamorfismo de muy bajo grado) y epizona (estadio del metamorfismo de bajo grado en facies de esquistos verdes).

Los límites para la zona diagenética/anquizona y para la anquizona/epizona son  $0.42^{\circ} 2\theta$  y  $0.25^{\circ} 2\theta$  respectivamente.

Este método de cálculo de temperaturas se aplica sobretodo a metasedimentos de grado muy bajo (equivalente a la facies de subesquistos verdes o anquizona) y se basa en el incremento de la cristalinidad de la illita conforme aumenta la temperatura o el grado metamórfico.

El aumento de la cristalinidad puede detectarse mediante difracción de rayos X.

En el difractograma se aprecia como el pico (001) a 10 Å de la illita se hace más agudo al aumentar la temperatura (figura 24), la anchura del pico, medida a mitad de altura, (conocida en inglés como FWHM: full width at halfmaximum) se expresa en  $2^\circ\theta$  (medida angular) y ha sido correlacionada con la temperatura por diversos autores.

Sin embargo, se sabe que la cristalinidad de la illita también depende de la duración del evento térmico, de modo que una roca metamorfizada durante un corto periodo a una temperatura T1 puede tener la misma cristalinidad (es decir, el mismo valor de  $2^\circ\theta$ ) que otra metamorfizada durante un periodo mayor a una temperatura T2 inferior (tabla 3).

Por tanto, la cristalinidad de la Illita se aplica mejor a rocas de una misma área metamórfica y sirve entonces para indicar la dirección en la que la temperatura aumenta, pero no puede usarse normalmente para conocer el valor absoluto de esa temperatura (tabla 4).

Índice de cristalinidad de la illita ( $\Delta 2\theta$ )	0.25		0.30		0.36		0.42	
Zona metamórfica	epizona	alta	med	baja	diagénesis			
Facies metamórfica	pumpellyita-actinolita	prehnita-pumpellyita			ceolitas			
Temperatura (°C)	~300			~200		~100		
Reflectividad de la vitrinita (R <sub>0</sub> %)	4		3		2		1.35	
CAI (Índice de alteración de color de los conodontos)	5.5		5. negro		4. marrón osc.		1. amarillo	

Figura 23. Índice de kübler y su relación con las facies metamórficas en el límite de la diagénesis.

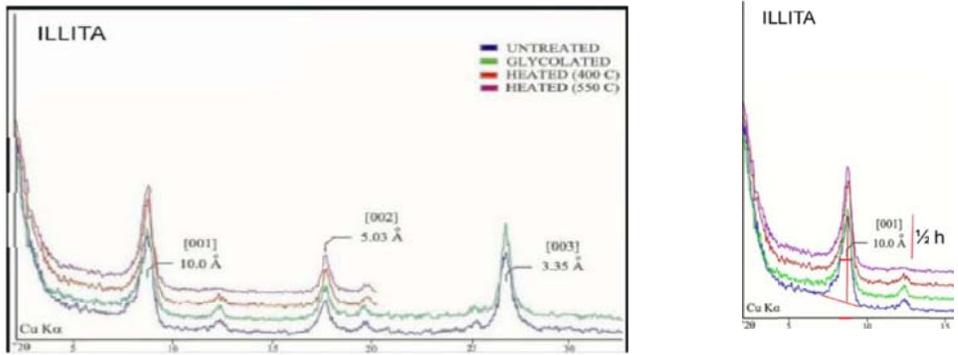


Figura 24. Incremento de la cristalinidad de la Illita en un difractograma.

Diagénesis de baja profundidad Temperatura menor a 60°C	
Diagénesis de mediana profundidad Temperatura entre 60°C a 100°C	
Diagénesis de alta profundidad Temperatura mayor a 100°C	
Metamorfismo de epizona Esquistos verdes	

Tabla 3.- Cristalinidad de la illita

Eodiagénesis	< 25%	Alto contenido de esmectita Expulsión de agua atrapada en los poros Incipiente generación de HC'S
60°C		
Mesodiagénesis temprana	25 - 50%	Cambio marcado en la relación I/S Deshidratación de esmectita Cracking catalítico y generación de HC'S Ventana del petróleo
110°C		
Mesodiagénesis tardía	50 – 75%	Segunda deshidratación de esmectita Fase principal y flujo de HC'S líquidos Continúa la ventana del petróleo
>175°C		
Telodiagénesis	>75%	Capas de I muy abundantes en los I/S Producción de HC'S gaseosos Materia orgánica sobremadura

Tabla 4. Estadios diagenéticos y % de capas de Illita (I/S) (Foscolos 1976).

Como se ya se comentó es necesario aplicar y correlacionar diferentes métodos para determinar la madurez de una roca generadora (tabla 5)

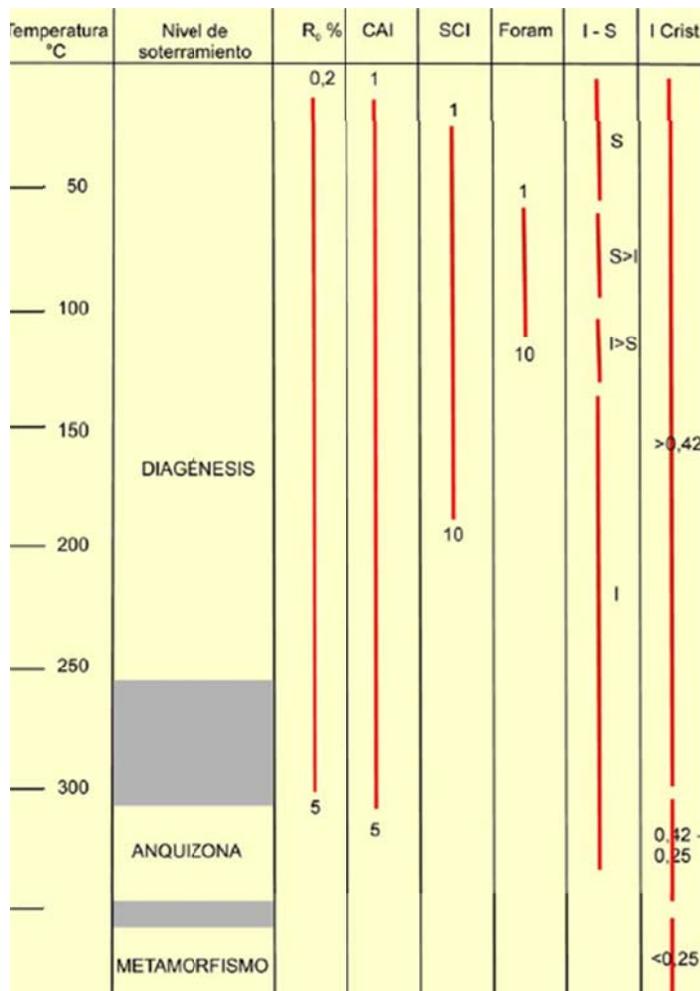


Tabla 5. Diferentes métodos para determinar la madurez de una roca generadora.

### **Pirólisis (Rock Eval).**

El petróleo proviene de la transformación de la materia orgánica que se encuentra atrapada en las rocas generadoras. Para simular la formación del petróleo en laboratorio y sus reacciones químicas, se han realizado diversos experimentos de pirólisis en sus distintas modalidades.

Antes de la pirólisis, algunos laboratorios analizaban cerca de 300 muestras de corte al mes para el carbón, hidrógeno y oxígeno en el kerógeno. Consecuentemente, se necesitó una técnica que pudiera proveer información inmediata en el potencial de la roca generadora cuando se estuviera perforando

La pirólisis, fue desarrollada en la primera mitad de la década de los sesentas del siglo pasado, como herramienta de exploración, para estimar el potencial de muestra de una roca, al medir la diferencia entre el carbono total ( $C_T$  o COT) y el carbono residual ( $C_R$ ) después de la pirólisis.

El método Rock-Eval es descrito y ampliamente empleado en la industria del petróleo, se desarrolló en el Institut Francais Pétrole en asociación con Petrofina en la década de 1970. Los análisis caracterizan el tipo de materia orgánica, se calcula el potencial residual de la muestra y su COT, para evaluar la evolución térmica.

Se ha convertido en un estándar industrial para las pruebas geoquímicas de las rocas generadoras, requiere sólo 50 a 100 mg [0.00011 a 0.00022 lb m] de roca pulverizada y puede llevarse a cabo en unos 20 minutos.

En el análisis se incrementa la temperatura de una manera programada y los hidrocarburos producidos son detectados por un Detector de Flama Ionizado (en inglés FID) fotografía 13.

Sin embargo, las temperaturas y presiones de los experimentos son siempre diferentes a las que ocurren en la naturaleza y, por ende, se deben hacer los ajustes o calibraciones necesarios para estimar la temperatura real a la que ocurrió la generación de los hidrocarburos.

Las rocas bituminosas, son rocas sedimentarias enriquecidas en materia orgánica (kerógeno) y por tanto mas o menos combustibles, capaces de liberar hidrocarburos gaseosos y líquidos por pirólisis (400-600° C).

En este proceso los materiales sólidos, líquidos o gaseosos son térmicamente degradados (en ausencia de oxígeno), en fragmentos moleculares más pequeños.

La pirólisis se realiza en un intervalo de temperaturas que evita la liberación de compuestos oxigenados desde la materia mineral, especialmente la liberación del dióxido de carbono a partir de carbonatos. Mediante este método se obtiene el tipo de kerógeno, el grado de maduración y el potencial petrolífero.

Una pequeña cantidad (100 mg) de roca es calentada bajo una atmósfera de Helio a unos 300°C por tres minutos, luego la temperatura incrementa a unos 25°C/min hasta los 600°C. Tan pronto se generan los productos de la pirólisis, éstos son llevados al detector por el flujo de helio.

Durante el calentamiento, los siguientes eventos tienen lugar:

Hidrocarburos libres, aceite y gas, contenidos en la materia orgánica son vaporizados alrededor de los 300°C. Esta vaporización térmica por un periodo de tres minutos da un pico, llamado **pico S<sub>1</sub>** expresado en mg HC/g de roca (fig 25).

Entre los 300 y los 600°C, el oxígeno y los hidrocarburos contienen compuestos que son expulsados de la roca durante el cracking tanto del kerógeno como de los compuestos pesados extraíbles como son las resinas y los asfaltenos. Los

hidrocarburos del **pico S<sub>2</sub>**, los cuales corresponden al potencial actual de la muestra de la roca, es expresado en mg HC/g de roca (fig 25).

El CO<sub>2</sub> resultante es medido en el **pico S<sub>3</sub>**, expresado en mg CO<sub>2</sub>/g de roca (fig 25).

Cuando el **pico S<sub>2</sub>** presenta su mayor desarrollo, se realiza la lectura de la temperatura, la cual se denomina como Temperatura máxima (T<sub>max</sub>) expresada en °C, esta temperatura varía con la evolución térmica.

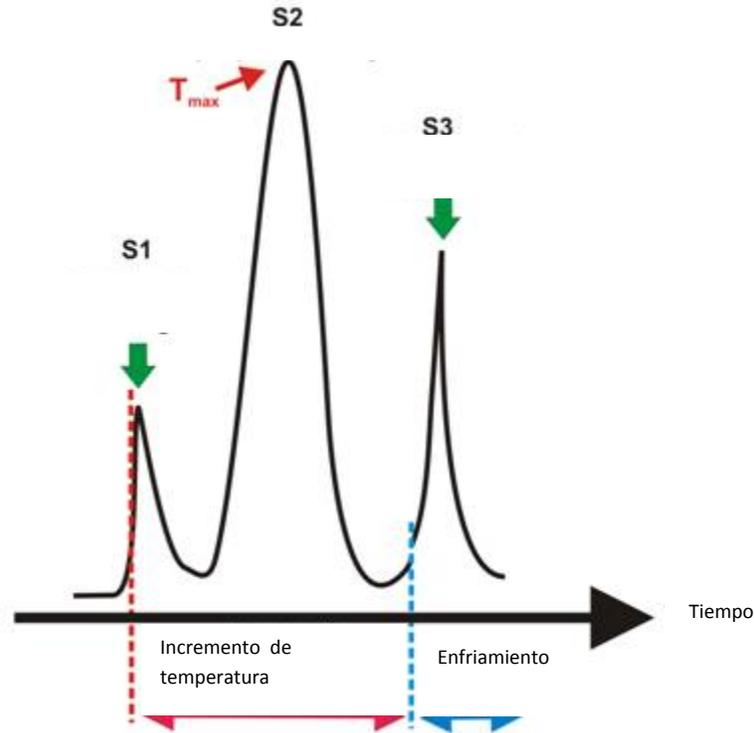


Figura 25. Gráfica en que se observan los picos S1, S2 y S3 en un estudio de pirólisis.

El pico S1 representa los hidrocarburos generados a baja temperatura (~300 °C), es decir los hidrocarburos libres; estos hidrocarburos existían en la roca antes de la pirólisis.

El pico S2 se produce a alta temperatura, por rompimiento térmico del *kerógeno*; esta temperatura indica la madurez de la roca madre (potencial de generación de la roca).

El pico S3 registra los compuestos oxigenados volátiles ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) mediante otro detector.



Fotografía 13. Diferentes modelos de equipos para realizar estudios de pirólisis.

## **Significados de los parámetros medidos por el Rock-Eval.**

### Pico $S_1$

Se encontró que el pico  $S_1$  está formado por hidrocarburos que varían de  $C_1$  a  $C_{33}$ , mientras que los hidrocarburos pesados como las resinas y asfaltenos contribuyen en menor proporción al pico  $S_2$ .

El pico  $S_1$  puede mostrar la contaminación por los aditivos del lodo de perforación como lo es la grasa o el combustible. Si es el caso, la proporción de  $S_1/S_2$  es anormal o alta para el contexto geológico.

Dos puntos importantes se deben de mencionar; esto es debido al mismo proceso de la pirólisis:

La matriz del mineral, especialmente minerales arcillosos, tienen la capacidad de retener hidrocarburos pesados. La retención es principalmente notable cuando el contenido orgánico es bajo. El efecto de la matriz puede ser evaluado con los análisis del Rock-Eval en el cual la materia orgánica ya ha sido separada de la matriz por tratamientos ácidos.

Para sedimentos recientes, el primer cracking de algunos enlaces químicos débiles sucede a temperaturas bajas como a  $300^\circ\text{C}$  y un pseudo pico  $S_1$  se puede formar, el tercer ciclo Rock-Eval permite separar el pico  $S_1$  del pseudo pico  $S_1$ , que aparece después.

### Pico $S_2$ .

Los hidrocarburos que construyen el pico  $S_2$  representan la cantidad total de aceite y gas de una RG que aún puede producir durante la completa maduración térmica subsecuente en un sistema abierto.

Por tanto la composición inicial elemental del kerógeno determina su posibilidad de generar hidrocarburos.

El valor de  $S_2$  depende del tipo de materia orgánica, el COT de los sedimentos y la evolución térmica.

La mayoría de los sedimentos tiene valores de  $S_2$  muy bajos de 2 mg HC/g roca.

Para sedimentos ricos en materia orgánica inmadura, los valores que se encontraron son de 10 a 500 mg de HC/g de roca: de 10 a 50 en lutitas Toarcianas de la cuenca de Paris de tipo II, arriba de 250 para el tipo I de las lutitas del Green River, y hasta 500 para concreciones de carbón. El carbón reporta un intervalo de 50 a 250.

Por experiencia se sabe que RG inmaduras dan picos  $S_2$  más altos que 5 mg HC/g roca y pueden considerarse como una RG con un buen potencial.

La pirólisis de materia orgánica inmadura ha mostrado que el 70-80% del kerógeno tipo I, 45-50% del tipo II y sólo un 10-25% del tipo III son transformados en hidrocarburos principalmente como un pico  $S_2$ .

Pico  $S_3$ .

Durante la pirólisis, los compuestos que tienen oxígeno son rápidamente descompuestos en hidrocarburos, agua y una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>. El agua que se libera de la materia orgánica no puede ser medida en una muestra, ya que la descomposición térmica de algunos minerales (arcillas, hidróxidos, yeso) también genera agua. El pico  $S_3$  es registrado por debajo de los 400°C, esto se debe a la descomposición inicial de algunos carbonatos como la siderita y algunas otras especies pobremente cristalizados. La calcita y la dolomita se descomponen por arriba de los 600°C.

$S_3$  depende tanto del tipo de materia orgánica y su madurez térmica. Es muy alto para rocas inmaduras húmicas de tipo III, pero disminuye rápidamente con una

evolución térmica como los grupos funcionales oxigenados (carbonilo, hidroxilo, etc.) que son fácilmente descompuestos.

La exactitud del pico  $S_3$  es bajo para las rocas que contienen bajo contenido orgánico ( $COT < 0.5\%$ ), especialmente aquellos que contienen grandes cantidades de siderita como es común en el caso de rocas sedimentarias de ambiente deltaico.

$T_{max}$

$T_{max}$ , es la temperatura máxima que registra las variaciones del pico  $S_2$  como una función de la madurez térmica de la materia orgánica.

La materia orgánica madura, la cual es más condensada, es más difícil de pirolizar y requiere una alta energía de activación, por ejemplo a altas temperaturas. En realidad, los enlaces químicos que sobrevivieron en la mayoría de los kerógenos altamente maduros, son aquellos que requieren las concentraciones de energía mucho más altas para que se rompan.

$T_{max}$  está ligado a la cinética del cracking de la materia orgánica. Los kerógenos tipo I y II se conocen por tener una estructura molecular mas simple que los de tipo III. Implica una distribución de la energía de activación del cracking más apretado e intervalos de temperatura más pequeños.

Las variaciones de  $T_{max}$  han sido estudiadas para cada tipo de materia orgánica como función de su evolución térmica, tomado como referencia la reflectancia de la vitrinita  $R_o$ .

Es de particular interés la determinación para cada tipo de materia orgánica la  $T_{max}$  la cual correspondería al inicio de la ventana de generación del gas y aceite.

Para el tipo I (Lutitas Green River) la génesis del aceite empieza para un  $R_o$  cerca del 0.70% (medido en capas de carbón) y a una  $T_{max}$  de 440°C. El cracking es repentino y todo el kerógeno es transformado cuando el  $R_o$  alcanza 1.0% cuando  $T_{max}$  permanece constante.

Para tipo II. El principio de la génesis parece ocurrir alrededor de 0.60% de  $R_o$ , aunque algunas muestras podrían mostrar que el valor de 0.65 es más realista. Este valor corresponde con una  $T_{max}$  de 435°C. La mayoría del kerógeno se transforma para una  $R_o = 1.0$ , el cual corresponde a una  $T_{max}$  de 455°C. El gas y el condensado corresponde a una  $T_{max}$  de 455-470°C.

Para el tipo III. Los hidrocarburos que se formaron de un  $R_o = 0.60\%$  o incluso de 0.70% para una  $T_{max}$  más alta que 435°C la transición de la zona condensada corresponde a un  $R_o = 1.30\%$  y una  $T_{max} = 470^\circ\text{C}$ . Para una materia orgánica del tipo III, la degradación térmica no se ha completado a un  $R_o = 1.60\%$ , el cual correspondería a valores más altos a 600°C. El gas seco es producido para valores de  $T_{max}$  más altos que 540°C.

Otra versión del Rock-Eval, fue desarrollada para usarse en el sitio de la perforación conocida como Analizador de Aceite (OSA en inglés). Aquí el pico  $S_1$  se divide en el pico  $S_0$ ; registra los hidrocarburos gaseosos atrapados en la matriz de la roca los cuales son volatizados a unos 90°C por unos 2 minutos, y los hidrocarburos líquidos libres: pico  $S_1$ . Por el contrario el pico  $S_3$  no se registra.

El diagrama atómico H/C – O/C de van Krevelen es todavía el mejor método para evaluar correctamente el estado de la maduración y cualidad del kerógeno en el subsuelo. No obstante no se recomienda en las primeras etapas de la exploración, ya que el uso de HCL y HF para eliminar carbonatos y silicatos para aislar el kerógeno es un proceso que consume mucho tiempo.

### **Carbono Orgánico Total (COT).**

Se denomina Carbono Orgánico Total (COT; a veces TOC por su nombre en inglés, Total Organic Carbon) al carbón que forma parte de las sustancias orgánicas en las rocas o sedimentos.

Es un indicador de los compuestos orgánicos, fijos o volátiles, naturales o sintéticos, presentes en las rocas (celulosa, azúcares, aceites, etc.).

El carbono puede estar presente tanto en forma inorgánica como orgánica. Sólo el COT es de relevancia.

El Carbono Orgánico Total (COT), se determina mediante la oxidación del carbono orgánico que está presente en la muestra.

Bajo las condiciones del ensayo el carbono forma dióxido de carbono, el cual se difunde a través de una membrana para llegar a una solución indicadora.

Su medida facilita la estimación de la demanda de oxígeno ligada a los vertidos y establece una correlación con la DBO (demanda bioquímica de oxígeno) y la DQO (demanda química de oxígeno).

En presencia de sustancias nitrogenadas, la medida del COT está menos sujeta a interferencias por dichas sustancias que la medida de la DTO (demanda total de oxígeno)

En el laboratorio se puede calcular directamente la cantidad de carbono orgánico total en una muestra a través de la medición de la cantidad del dióxido de carbono que se libera después del tratamiento con oxidantes químicos.

Un análisis típico del COT mide tanto el carbono total (CT) figura 27, presente como el carbono inorgánico total (CIT). Restando el carbono inorgánico total del carbono total se obtiene el carbono orgánico total.

$$COT(\text{Carbono Orgánico Total}) = CT(\text{Carbono Total}) - CIT(\text{Carbono Inorgánico Total})$$

o bien, con la terminología inglesa

$$TOC(\text{Total Organic Carbon}) = TC(\text{Total Carbon}) - TIC(\text{Total Inorganic Carbon})$$

Otra variante común de los análisis de COT implica eliminar la fracción de carbono inorgánico en primer lugar y luego medir el carbono restante que será el COT.

Este método implica purgar una muestra acidificada con aire libre de carbono o con nitrógeno antes de la medida, y así el valor obtenido es llamado con propiedad Carbono Orgánico No Purgable (CONP, o NPCO en inglés).

### Fracciones en el Carbono Total (CT)

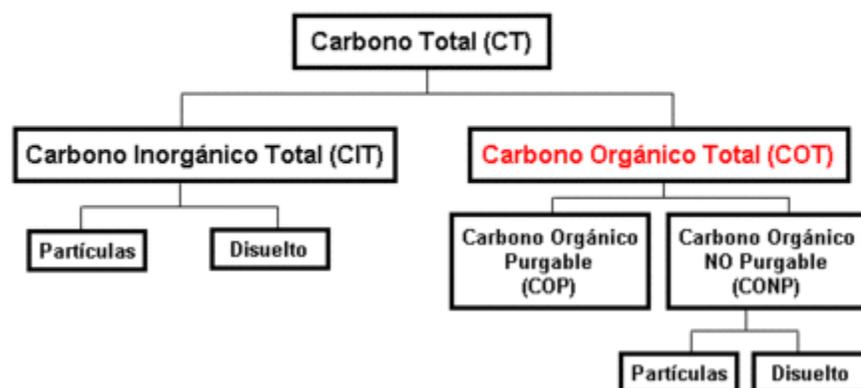


Figura 27. Fracciones del Carbono Total (CT), que muestran los componentes del Carbono Orgánico Total (COT).

Para comprender mejor el análisis, es necesario conocer algunos términos básicos y su relación con los demás

Carbono Total (CT); en inglés, Total Carbon-TC. Todo el carbono contenido en la muestra, tanto inorgánico como orgánico.

Carbono Inorgánico Total (CIT); en inglés, Total Inorganic Carbon-TIC. A menudo llamado Carbono inorgánico (CI) (en inglés IC- Inorganic Carbon), carbonato, bicarbonato, y dióxido de carbono disuelto (CO<sub>2</sub>). Es el material derivado de fuentes no ligadas a los seres vivos.

Carbono Orgánico Total (COT); en inglés, Total Organic Carbon-TOC. Es el material derivado de la descomposición de las plantas, el crecimiento bacteriano y las actividades metabólicas de los organismos vivos, o de compuestos químicos.

Carbono Orgánico No Purgable (CONP); en inglés, Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC). Habitualmente denominado COT (TOC en inglés); es el carbono orgánico remanente en una muestra acidificada con ácido fosfórico después de purgar la muestra con gas.

Carbono Orgánico Purgable (volátil) (COP); en inglés, Purgeable Organic Carbon (POC). Es el carbono orgánico que ha sido eliminado de una muestra neutra o acidificada, tras el purgado con un gas inerte. Esta fracción contiene los compuestos llamados Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y habitualmente determinados por cromatografía de gases, método de purga y trampa.

Carbono Orgánico Disuelto (COD); en inglés, Dissolved Organic Carbon (DOC). Es el carbono orgánico remanente en una muestra después de filtrar la misma, típicamente usando un filtro de 0,45 micrómetros.

Carbono Orgánico Suspendido, también llamado particulado y en inglés, Particulate Organic Carbon (PtOC). Es el carbono orgánico en forma de partículas suspendidas demasiado grandes para atravesar el filtro.

### **Fracciones del carbono total.**

Los métodos e instrumentos utilizados para medir el COT analizan fracciones de carbono total (CT) mediante dos o más determinaciones. Estas fracciones de carbono total se definen como carbono inorgánico (CI) (el carbonato, el bicarbonato, y el CO<sub>2</sub> disuelto); carbono orgánico total (COT) (todos los átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en moléculas orgánicas); carbono orgánico disuelto (COD) (la fracción de COT que atraviesa un filtro de diámetro de poro de 0.45 mm); carbono orgánico no disuelto (COND) (al que también se hace referencia como carbono orgánico en partículas, la fracción del COT retenida en un filtro de 0.45 mm); carbono orgánico purgable (COP) (al que se hace referencia también como carbono orgánico volátil, la fracción del COT extraído de una solución acuosa por eliminación de gases bajo condiciones específicas); y carbono orgánico de COT no extraído por eliminación de gases).

En la mayoría de las muestras, la fracción de CI es muchas veces superior a la fracción de COT, la eliminación o compensación de las interferencias del CI requiere múltiples determinaciones para medir el COT verdadero. Las interferencias del CI pueden ser eliminadas acidificando las muestras a un pH = 2 o inferior para convertir las especies de CI en CO<sub>2</sub>. Subsecuentemente, la purga de la muestra con un gas purificado elimina el CO<sub>2</sub> por volatilización. La purga de la muestra elimina también el COP, de forma que la determinación de carbono orgánica hecha después de eliminar interferencias del CI es en realidad una determinación del CONP es sustituida por la del COT.

Como alternativa, es posible compensar la interferencia del CI si se mide por separado el carbono total (CT) y el carbono inorgánico. La diferencia entre el CT y el CI es el COT.

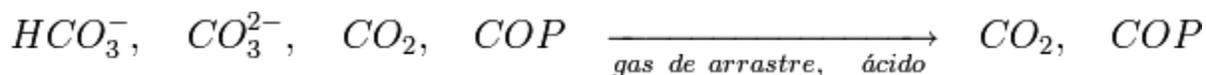
La fracción purgable del COT es una función de las condiciones específicas y del equipo empleado. La temperatura de la muestra, la salinidad, la velocidad del flujo gaseoso, el tipo de difusor de gases, las dimensiones del vaso de purga, el volumen purgado, y el tiempo de purga afectan a la división del COT en las fracciones purgable y no purgable. Cuando se midan por separado el COP y el CONP en la misma muestra, deben usarse condiciones idénticas de purga durante la determinación del COP a las utilizadas para la purga durante la preparación de la fracción de CONP para el análisis. Deben considerarse las condiciones de purga cuando se comparan los datos del COP o el CONP de diferentes laboratorios o diferentes instrumentos.

Si el análisis de COT se hace por alguno de los métodos CT-CIT o CIT-CONP, puede descomponerse en tres fases:

1. Acidificación
2. Oxidación
3. Detección y cuantificación

#### 1. Acidificación

La eliminación y descarga de los gases del CIT y del Carbono orgánico purgable a partir de la muestra líquida por acidificación y borboteo se lleva a cabo del siguiente modo.



#### 2. Oxidación

La segunda etapa es la oxidación del carbono presente en la muestra restante hasta formar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y otros gases. Los modernos analizadores de COT realizan esta oxidación por medio de uno o varios procesos:

### Oxidación catalítica a alta temperatura

Un proceso manual o automatizado inyecta la muestra sobre un catalizador de platino a 680°C en atmósfera, rica en oxígeno. La concentración del dióxido de carbono generado se mide con un detector de Infrarrojo No Dispersivo.

La oxidación de la muestra se completa después de su inyección en un horno; se convierte todo el material oxidable de la muestra en forma gaseosa. Un gas de arrastre transporta el CO<sub>2</sub>, a través de una trampa de humedad y tubos lavadores de haluro para eliminar el vapor de agua y los haluros de la corriente de gas antes de que alcance el detector. Estas sustancias pueden interferir la detección del CO<sub>2</sub> gas. El método HTOCO puede ser útil en esas aplicaciones en las que es difícil oxidar los compuestos, o cuando están presentes los orgánicos de gran masa molecular, porque ello proporciona la oxidación casi completa de los compuestos orgánicos, incluidos los sólidos y las partículas suficientemente pequeñas para ser introducidos en el horno. La principal desventaja del análisis HTOCO es su línea base inestable resultado de la acumulación gradual de residuos no volátiles dentro del tubo de combustión. Estos residuos cambian continuamente los niveles de fondo de COT requieren una continua corrección del fondo. Debido a que las muestras en solución acuosa son inyectadas directamente en un horno muy caliente, habitualmente de cuarzo, sólo pueden manejarse pequeñas cantidades alícuotas de muestra (menos de 2 mililitros y habitualmente menos de 400 microlitros) por lo que estos métodos son menos sensibles que los métodos de oxidación química capaces de digerir muestras hasta 10 veces mayores. Por otra parte, el contenido en sales de las muestras no sufren la combustión, y así, se genera gradualmente un residuo dentro del tubo de combustión que eventualmente obstruyen o saturan los catalizadores y originan pobres resultados y pérdida de precisión y exactitud.

### 3. Detección y cuantificación

El principio básico para la cuantificación de carbono orgánico total se basa en la destrucción de la materia orgánica presente en el suelo o los sedimentos, aunque

hay algunas técnicas no destructivas identificadas en la literatura que se encuentran actualmente en fase de desarrollo.

La destrucción de la materia orgánica se puede realizar a través de medios químicos o calor a temperaturas elevadas. Todas las formas de carbono en la muestra son convertidas en  $\text{CO}_2$  que se mide directa o indirectamente y se convierte en carbono orgánico total o contenido total de carbono, basado en la presencia de carbonatos inorgánicos.

Estos métodos pueden ser cuantitativos o semi-cuantitativos sobre el proceso utilizado para destruir la materia orgánica y los medios utilizados para la detección / cuantificación del carbono presente.

En conjunto con el cuantitativo o semi- cuantitativos, también hay métodos que son de carácter cualitativo y puede identificar con precisión el tipo de compuestos de carbono (por ejemplo, azúcares, carbohidratos, la lignina, etc) en la muestra, pero no son lo suficientes a lo largo de su desarrollo para cuantificar el contenido de carbono de la muestra.

Hay varios factores que se deben considerar al seleccionar un método para la determinación de carbono orgánico total. Estos factores incluyen la facilidad de uso, se refiere a la salud y la seguridad, el costo de la muestra rendimiento y la comparabilidad de los métodos estándar de referencia. Estos factores son una preocupación tanto para la preparación de muestras, las fases de la muestra y la cuantificación de las determinaciones de COT.

Para medir el TOC se emplean aparatos que usan la oxidación en fase gaseosa (figura 26).

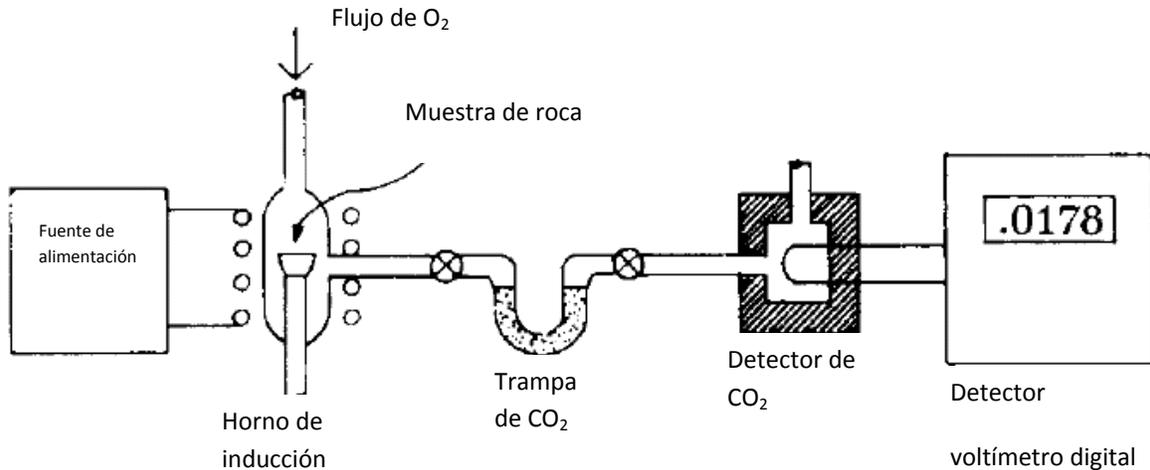


Figura 26. Diagrama que representa el estudio del COT en un analizador tipo LECO.

Se inyecta una cantidad conocida de muestra en un horno de alta temperatura. En presencia de un catalizador, el carbono orgánico se oxida a anhídrido carbonico, la producción de la cual se mide cuantitativamente con un analizador de infrarrojos. La aireación y la acidificación de la muestra antes del análisis eliminan los posibles errores debidos a la presencia de carbono inorgánico. Si se conoce la presencia de compuestos orgánicos volátiles en la muestra, se suprime la aireación para evitar su separación. El ensayo puede realizarse en muy poco tiempo y su uso se está extendiendo muy rápidamente. No obstante, algunos compuestos orgánicos presentes pueden no oxidarse, lo cual conducirá a valores medidos del TOC ligeramente inferiores a las cantidades realmente presentes en la muestra.

La cantidad de materia orgánica es expresada normalmente como carbono orgánico total (COT).

COT %	Implicaciones como roca generadora
<0.5	Capacidad despreciable (pobre)
0.5 – 1.0	Capacidad regular
1.0 -2.0	Capacidad moderada (buena)
> 2.0	Capacidad muy buena (excelente)

La cantidad del COT está cercanamente relacionada con el tamaño de las partículas en los sedimentos.

En una muestra de lutitas de Alberta, Canadá, el contenido de COT para el tamaño de limolitas fue de 1.47%; para el tamaño de la arcilla de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , 1.7%; y menor a la arcilla, 5.32%.

La alta cantidad de COT en sedimentos se debe a la preservación y transporte de la materia orgánica, no por producción orgánica. Lo más bajo de la preservación son las partes de alta energía en áreas costeras y mares interiores donde la productividad de la columna de agua es adecuada, pero las fuertes corrientes y el alto contenido de oxígeno intensifican la degradación química, así como biológica del COT.

La preservación del COT se incrementa generalmente en sedimentos de alta a baja energía.

Las cuencas sedimentarias interiores y las áreas costeras de baja energía, donde los carbonatos y arcillas de granos finos son depositados, generalmente contienen 0.5% a 5% de COT, está en el grupo de la mayoría de las rocas formadoras de aceite.

Los ambientes de depósito típicos para capas generadoras de petróleo son los mares epicontinentales y vías marítimas estrechas entre continentales. Incluso, grandes cantidades de materia orgánica son preservadas en áreas donde el oxígeno es eliminado y los organismos bentónicos son suprimidos. La falta de oxígeno restringe la descomposición a un proceso de reducción y el efecto venenoso del sulfuro de hidrógeno mata a toda la biota del área.

La eficiencia total de convertir carbono orgánico en acumulaciones comerciales de petróleo es baja generalmente menos del 15 wt%.

Existen sistemas petroleros que representan menos del 5% de hidrocarburos generados por la roca generadora. Ya que el sistema en totalidad es ineficiente, es importante determinar la cantidad mínima de COT que se observa en rocas de varias litologías que puedan generar y expulsar aceite y gas.

### Índice de tiempo y temperatura.

El índice tiempo-temperatura (ITT) de la madurez térmica está basado en la idea de que la generación de hidrocarburos depende tanto de la temperatura como de la duración del calentamiento.

Lopatin (1971), primero describió un modelado de maduración para calcular los índices de tiempo-temperatura para el carbón, apoyando sus cálculos en la conversión cinética de la vitrinita.

El proceso de la maduración simulado integra las temperaturas a través de tiempo por las unidades estratigráficas de interés.

La madurez acumulada dada por una unidad de roca sobre un periodo de tiempo  $t_1$  a  $t_2$  se suma de acuerdo con la ecuación:

$$TTI = \sum_{i=t_1}^{t_2} 2 \left[ \left( \frac{T_i}{10} \right) - 10.5 \right]$$

Donde el tiempo es medido en incremento de millones de años y  $\frac{T_i}{-}$  es la temperatura de formación (°C) durante el intervalo  $i^{th}$  de tiempo. Para facilitar el cálculo, Waples (1980), redondeó la temperatura cercana a los 10°C ( $\frac{T_i}{-} = 95$ ,

105, 115, etc.); con esto el exponente de la ecuación se convierte en un número entero.

El cálculo de ITT de acuerdo con la ecuación es engañosamente sencilla: la madurez térmica se acumula linealmente con el tiempo y se duplica con cada incremento de temperatura de 10°C.

La complejidad de los cálculos computacionales del ITT recae en la definición de las historias térmicas y de sepultamiento de las cuales las temperaturas de formación son estimadas.

A continuación se presenta una tabla comparativa (tabla 5) entre los límites de varios métodos aquí expuestos con sus valores representativos, representado por Waples en 1981.

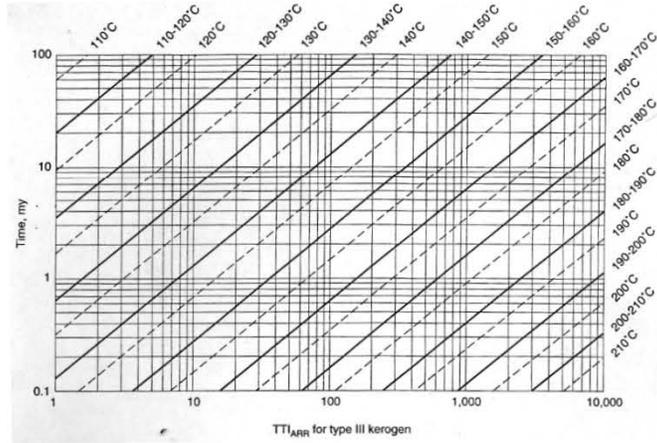
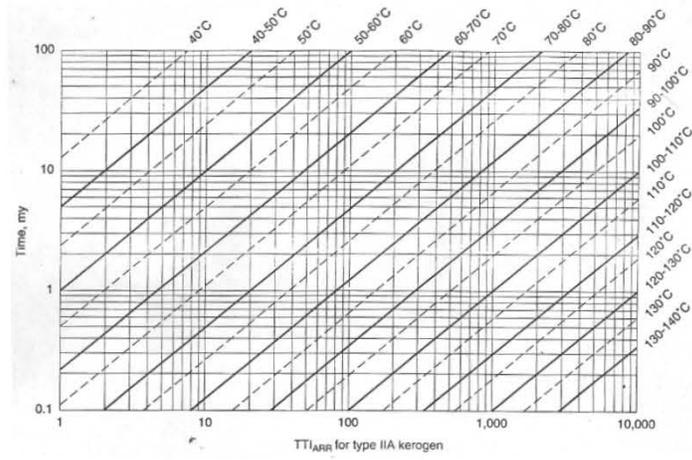
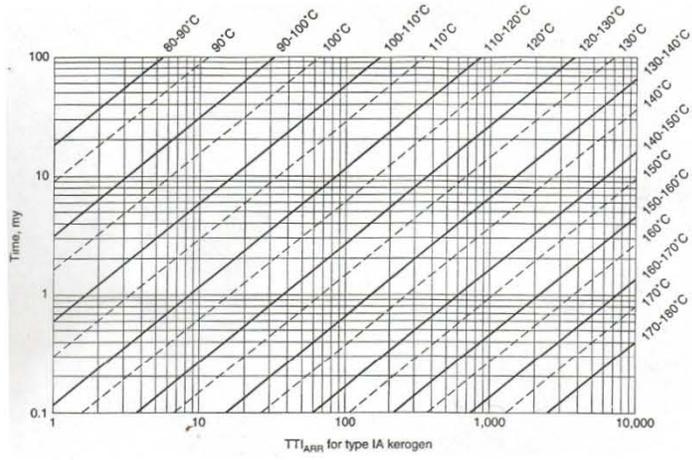
Waples (1985), modificó el método propuesto por Lopatin, hizo ajustes que toman en cuenta algunas de las variaciones cinéticas en la materia orgánica, no considerado en los estudios de carbón; introdujo la cinética basada en la pirolización de la MO, que determina la energía de activación (cantidad de energía requerida para que una reacción química se lleve a cabo) para generar aceite a partir de la materia orgánica acumulada.

ETAPA	ITT	Ro	IAT
Inicio de la fase de generación del petróleo	15	0.65	2.65
Máxima generación del petróleo	75	1.00	2.90
Fin de la generación del petróleo	160	1.30	3.20

Ro	ITT	Ro	ITT
0.30	1	1.36	180
0.40	1	1.39	200
0.50	3	1.46	260
0.55	7	1.50	300
0.60	10	1.62	370
0.65	15	1.75	500
0.70	20	1.87	650
0.77	30	2.00	900
0.85	40	2.25	1,600
0.93	56	2.50	2,700
1.00	75	2.75	4,000
1.07	92	3.00	6,000
1.15	110	3.25	9,000
1.19	120	3.50	12,000
1.22	130	4.00	23,000
1.26	140	4.50	42,000
1.30	150	5.00	85,000

Tabla 5. Correlación del índice de tiempo-temperatura (ITT) con reflectancia de vitrinita (R0)

De acuerdo a los datos de la energía de activación y tipo de kerógeno, se pueden utilizar los gráficos correspondientes, como los siguientes:



## **Capítulo IV**

### ***Ejemplo de aplicación***

Como es sabido, existe por parte de PEMEX una política de restricción de información de datos de sus activos, por lo cual sólo se abordan datos generales que se obtuvieron a través de la consulta de tesis a nivel licenciatura y maestría.

El objetivo de este ejemplo es el de identificar las rocas generadoras de aceite y gas y determinar sus importancias relativas, para lo cual se utilizó una base de datos que posee la siguiente información:

Composiciones molecular e isotópica de 121 muestras de gas de 120 pozos del área continental (20 pozos de la parte oriental, 68 de la parte central y 32 de la parte más occidental).

Carbono orgánico total (COT) y datos de pirólisis Rock-Eval en muestras de roca del Terciario de 4 pozos.

Datos de reflectancia de vitrinita (Ro) de 11 pozos.

#### **Evaluación de las Rocas Generadoras.**

En el ejemplo que se desarrolla existen datos disponibles de COT (carbono orgánico total) y de pirólisis Rock-Eval sólo para las lutitas del Oligoceno y del Mioceno que fueron penetradas por los pozos.

Los datos geoquímicos de las lutitas del Oligoceno provienen de 12 pozos del área terrestre.

Los datos de las lutitas del Mioceno provienen de cuatro pozos del área terrestre y de un pozo del área marina.

Los intervalos estratigráficos más profundos y más antiguos, que incluyen el Jurásico Superior, el Cretácico, el Paleoceno y el Eoceno, no fueron penetrados por los pozos del área de estudio. Sin embargo, de acuerdo con la geología, la interpretación sísmica, los datos geoquímicos de cuencas adyacentes y la interpretación de manifestaciones de hidrocarburos y la presencia de hidrocarburos en los pozos del área terrestre, es evidente que las formaciones del Mesozoico y del Paleoceno-Oligoceno se extienden hasta el área de estudio.

### **Criterios de evaluación.**

En términos de riqueza orgánica se considera que las muestras con COT de menos del 0,5 por ciento no son rocas generadoras.

COT del 0,5 al 1,0 por ciento, del 1,0 al 2,0 por ciento y de más del 2,0 por ciento son característicos de rocas generadoras que son, respectivamente, regulares, buenas y excelentes.

El potencial de hidrocarburos de la roca generadora se clasifica como pobre ( $S_2 < 2,5$  mg HC/g roca), regular ( $S_2$  entre 2,5 y 5), bueno ( $S_2$  entre 5 y 10) y excelente ( $S_2 > 10$ ).

La relación IH-IO (índice de hidrógeno-oxígeno) describe los tipos de kerógeno (I, II, III, IV).

El kerógeno Tipo I con IH de más de 700 mg HC/g TOC tiende a producir aceite.

El kerógeno Tipo II con IH entre 400 y 700 puede producir aceite.

El kerógeno Tipo II/III con IH entre 200 y 400 puede producir aceite y gas.

El kerógeno Tipo III con IH entre 50 y 200 es tiende a producir gas.

El kerógeno Tipo IV (IH < 50) tiene potencial casi nulo para la generación de hidrocarburos.

En lo que respecta a su madurez térmica, de acuerdo con  $T_{max}$ , las muestras se clasifican en:

Inmaduras ( $T_{max} < 435^{\circ}C$ ), maduras ( $T_{max}$  de 435 a 465), y sobremaduras ( $T_{max} > 465$ ).

Las rocas generadoras que son inmaduras no han generado una cantidad apreciable de hidrocarburos y son rocas potencialmente generadoras.

Las rocas generadoras maduras están en la ventana de generación de aceite y han generado aceite o aceite y gas según el tipo de kerógeno.

Las rocas generadoras sobremaduras están en la zona de gas o han sobrepasado la etapa de generación de gas y han generado aceite y gas.

El  $S_2$  y el  $I_H$  de las rocas generadoras disminuyen a medida que aumenta la madurez térmica (figura 28).

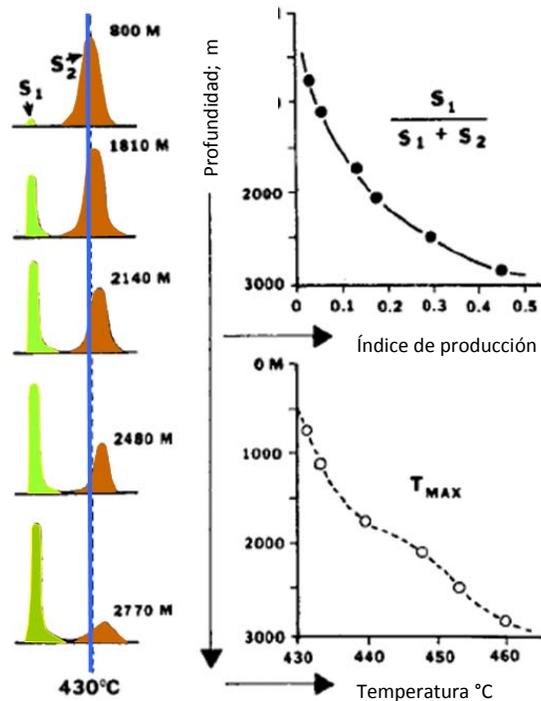


Figura 28. Correlación del pico S2 con respecto al estadio de madurez de la roca generadora.

## **Madurez Térmica.**

### **Rocas Generadoras del Mesozoico.**

Las rocas generadoras del Mesozoico no han sido penetradas en pozos del área de estudio.

El intervalo generador más importante del Mesozoico, que aportó aceite y gas en las cuencas mexicanas del margen del Golfo de México, existe en la Formación Pimienta de edad Jurásico Tardío (*Thitoniano*), la cual tiene una amplia distribución geográfica.

Se sabe que los otros intervalos del Jurásico Superior (Oxfordiano y *Kimmeridgiano*) tienen calidad para generar aceite y gas, pero son menos importantes en comparación con el *Thitoniano* debido a sus distribuciones localizadas (Goldhammer y Johnson, 2001) y como un resultado de su menor espesor y volumen.

El intervalo del Cretácico Superior tiene una distribución regional como la del *Thitoniano* y también se sabe que tiene calidad para generar aceite y de gas, pero es menos importante debido probablemente a que su espesor neto generador es relativamente menor.

Los intervalos del Mesozoico son secuencias de carbonatos marinos. Las rocas generadoras de las secuencias de carbonatos están constituidas por mudstone oscuros de estratificación delgada, calizas arcillosas y lutitas calcáreas.

La unidad del *Thitoniano* contiene rocas generadoras que tienden a producir aceite y aceite y gas (González y Holguín, 1992; Román-Ramos y Holguín, 2001; Jordan y Wilson, 2003). Se piensa que ha aportado gas a los yacimientos del Paleoceno en la parte occidental del área terrestre de la cuenca de Burgos (Ziga, 2000; Ziga y otros, 2001).

El intervalo generador del *Thitoniano* probablemente se extiende hacia el este, hasta el área de estudio, y sería más rico en materia orgánica, tendría mejor calidad y más espesor y estaría a una mayor profundidad.

La tabla 6 muestra un resumen de la riqueza orgánica (COT) y de la calidad del kerógeno (IH) de las rocas del área.

Edad de la formación	Intervalo de COT (wt%)	COT promedio	Tipo de kerógeno	Comentarios
Thitoniano sup.	2.21 – 4.87	3- 4		
Thitoniano sup	< 1		II	S2> 5 mg/g
Thitoniano sup	1.0 – 4.0			
Thitoniano sup		2.6	II - III	Madura – sobremadura Ro >1.15%
Thitoniano sup	0.5 -1.9	1.72	II - III	Inmadura a madura
Paleoceno -Eoceno	0.9 – 1.8		III	Tmax 437 – 445 ; Ro 0.8-1%
Paleoceno -Eoceno	1.0 -1.5		III - IV	Ro 0.5 – 1.9%
Paleoceno -Eoceno	0.5 – 2.0		III - IV	
Paleoceno -Eoceno		0.5 – 1.0	III - IV	S2 < 2 mgHC/g
Oligoceno	0.5 -1.0		II - III	Inmadura - madura

Tabla 6. Resumen de las características de las rocas generadoras del Jurásico Sup, Paleoceno – Eoceno.

Se logró determinar que las rocas generadoras del Jurásico Superior (*Thitoniano*) son ricas en material orgánico y que tienden a producir aceite, y que predominantemente contienen kerógeno Tipo II.

Las muestras contienen kerógeno de los Tipos II y III.

La madurez de las muestras varía entre inmadura y sobremadura.

Se interpretó que la calidad del kerógeno (IH) y el potencial de hidrocarburos (S2) de las muestras maduras y sobremaduras ha disminuido debido a la generación de hidrocarburos.

Los tipos de kerógeno original en las rocas generadoras del *Thitoniano* están en la etapa inmadura y por eso se estima que son predominantemente del Tipo II (con tendencia a producir aceite).

El COT también se redujo en las muestras maduras debido a la maduración y a la generación de hidrocarburos.

Como resultado de la evaluación, se obtuvieron las características promedio de las rocas generadoras del *Thitoniano* en el área de estudio.

COT original promedio (promedio de las muestras inmaduras): 3.0 por ciento.

Tipo de kerógeno: Tipo II, proclive a generar aceite.

IH original promedio: 650 mgHC/g COT

### **Rocas Generadoras del Paleógeno.**

Holguín y otros (1994, 1996), Román-Ramos y otros (1996), Serrano-Bello y otros (1996a), Ziga (2000) y Román-Ramos y Holguín (2001) discuten las características de las rocas generadoras de lutitas del Paleoceno, Eoceno y Oligoceno. Estos autores concluyeron que la Formación del Paleoceno-Eoceno y el intervalo del Oligoceno son intervalos generadores importantes en los estratos del Paleógeno.

Se logra interpretar que estas mismas formaciones son intervalos generadores.

El potencial de generación de las lutitas del Oligoceno se determinó de acuerdo con la interpretación de muestras de canal del área de estudio.

De acuerdo con trabajos anteriores, el COT de las lutitas del Paleoceno – Eoceno varía entre el 0,5 y el 2,0 por ciento, con un promedio del 0,5 al 1,0 por ciento.

El kerógeno presente es Tipo III, tendiente a producir gas y Tipo IV con poco o ningún potencial de gas.

Los kerógenos comprenden mezclas de materia orgánica terrestre y marina.

El intervalo del IH del kerógeno Tipo III está entre 50 y 150 mgHC/g COT.

La madurez de las muestras varía entre inmadura y sobremadura.

El IH original de las muestras maduras y sobremaduras pudiera ser un poco más alto que los valores medidos.

En la caracterización de rocas generadoras se evaluaron lutitas del Oligoceno (543 muestras) de 12 pozos del área de estudio.

La tabla 7 muestra la evaluación geoquímica de las formaciones del Oligoceno.

Prof. (m)	Intervalo de COT wt%	COT prom. wt%	S2 (mgHC/g)	HI (mgHC/gTOC)	Kerógeno	Madurez térmica
2560 - 3210	0.16 – 0.35	0.23	0.01 – 0.19	0-54	IV	Temprana
3260 - 3460	0.24 – 3.0	0.27	0.10 – 0.13	13-34	IV	Media
2560 - 3460	0.16 – 0.35	0.24	0.01 – 0.19	0-54	IV	Temprana a media
2835 - 4340	0.18 – 0.23	0.20	0.00 – 0.15	0-79	III, IV	Temprana a media
3680 - 3990	0.17 – 0.27	0.23	0.02 – 0.07	5-27	IV	Media
2935 - 2945	0.13 – 0.16	0.14	0.03 – 0.10	23-75	III,IV	Temprana
1900 - 2365	0.13 – 0.17	0.15	0.03 - 0.11	23-72	III,IV	Inmadura a temprana
2550 - 3480	0.14 – 0.66	0.23	0.05 – 0.24	35-195	III,IV	Temprana a media
1900 - 3480	0.13 – 0.66	0.22	0.03 – 0.24	23-195	III,IV	Inmadura a media
2928 - 3150	0.15 – 0.27	0.19	0.01 – 0.31	4-130	III,IV	Temprana
4055 - 4745	0.31 – 0.88	0.46	0.01 – 0.50	2-91	III,IV	Mediana
4765 - 5000	0.27 – 0.47	0.35	0.02 – 0.19	4-49	IV	Mediana a tardía
4055 - 5000	0.27 – 0.88	0.43	0.01 –	2-91	III,IV	Temprana a media

			0.50			
2875 - 3975	0.39 – 0.61	0.45	0.06 – 0.46	17-90	III,IV	Temprana a media
3220 - 3450	0.25 – 0.33	0.29	0.01 – 0.03	3-9	IV	Media
3115 - 3360	0.43 – 0.61	0.51	0.07 – 0.12	13-24	IV	Media
3380 - 4435	0.30 – 0.64	0.51	0.01 – 0.12	3-20	IV	Media
3115 - 4435	0.30 – 0.64	0.51	0.01 – 0.12	3-24	IV	Media
2400 - 4435	0.22 – 0.43	0.32	0.02 – 0.18	3-48	IV	Temprana a media
4445 - 5485	0.31 – 2.89	0.51	0.07 – 0.90	22-503	II,III,IV	Media a tardía
2400 - 4435	0.22 – 2.89	0.40	0.02 – 0.90	3-503	II,III,IV	Temprana a tardía
1640 - 2380	0.17 – 0.48	0.26	0.01 – 0.28	6-62	IV	Inmadura a temprana
2820 - 3800	0.20 – 0.50	0.37	0.07 – 0.47	15-141	III,IV	Temprana a media
1640 - 3800	0.17 – 0.50	0.33	0.01 – 0.47	6-141	III,IV	Inmadura a Media

Tabla 7. Datos de interpretación de las rocas generadoras del Oligoceno.

La siguiente tabla (8) es un resumen de la evaluación del Oligoceno por pozo.

Profundidad	COT promedio	Tipo de kerógeno	Madurez térmica
2560-3460	0.24	IV	Temprana a media
2835-4340	0.20	III,IV	Temprana a media
3680-3990	0.23	IV	Media
2935-2945	0.14	III,IV	Temprana
1900-3480	0.22	III,IV	Inmadura a media
2928-3150	0.19	III,IV	Temprana
4055-5000	0.42	III,IV	Mediana a Madura
2875-3975	0.45	III,IV	Temprana a media
3220-3450	0.29	IV	Media
3115-4335	0.51	IV	Media
2400-4435	0.40	II,III,IV	Temprana a media
1640-3800	0.33	III,IV	Temprana a media

Tabla 8. Resumen de datos de las rocas generadoras del Oligoceno.

Las muestras del Oligoceno son lutitas de muestras de canal y son pobres en materia orgánica.

Los valores corregidos de COT en 540 muestras del Oligoceno varían entre 0,13 y 0,88 por ciento.

Entre estas muestras, unas pocas de tienen valores de COT entre el 0,5 y el 0,88 por ciento, lo que las califica como rocas generadoras regulares.

Sólo tres muestras tienen valores más altos de COT, entre el 1,0 y el 2,89 por ciento, los que se excluyen del grupo representativo de valores de COT.

El valor promedio de COT en 543 muestras del Oligoceno es 0,36 por ciento.

En estas formaciones, el promedio de COT es 0,39 por ciento.

La mayoría de las muestras con COT menor de 0,5 por ciento contienen kerógenos Tipo IV y Tipo III.

Las muestras con COT de más del 0,5 por ciento contienen kerógenos Tipo III y Tipo II/III y en raras ocasiones Tipo II.

Las muestras son inmaduras o con madurez mediana.

De acuerdo con la estimación realizada, las características de la generación del Paleógeno son las siguientes:

COT original promedio: 1,0 por ciento

Tipo de kerógeno: III con tendencia a producir gas

IH original promedio: 200 mgHC/g COT

## Rocas Generadoras del Mioceno.

Para caracterizar la fuente se evaluaron lutitas del Mioceno de 5 pozos en el área de estudio (517 muestras),

La tabla 9, muestra la evaluación geoquímica de las formaciones del Mioceno por pozo una a una.

Prof. (m)	COT wt%	COT prom. wt%	S2 (mgHC/g)	HI (mgHC/gTOC)	Kerógeno	Madurez térmica
1455-1855	0.13-0.15	0.14	0.05-0.11	338-77	III,IV	Inmadura
710-1400	0.44-3.49	0.94	0.02-0.81	4-44	IV	Inmadura
1440-2840	0.38-1.24	0.62	0.02-0.74	4-60	III,IV	Inmadura a media
2850-4030	0.24-0.76	0.39	0.01-2.39	0-313	II,III, IV	Media a madura
710-4030	0.24-3.49	0.56	0.01-2.39	0-313	II,III,IV	Inmadura a media
825-1096	0.56-0.97	0.76	0.07-0.16	8-24	IV	Inmadura
1135-2265	0.30-0.87	0.58	0.02-0.56	3-63	III,IV	Inmadura a media
2275-2845	0.22-1.10	0.48	0.14-0.59	31-46	III,IV	Temprana
825-2845	0.22-1.10	0.57	0.02-0.59	31-46	III,IV	Inmadura a media
1510-2890	0.55-0.87	0.73	0.14-0.37	22-48	IV	Inmadura
2900-3590	0.67-0.98	0.82	0.02-0.57	3-59	IV	Temprana
3600-3990	0.77-.093	0.82	0.28-0.49	34-58	IV	Temprana
1510-3990	0.55-0.98	0.78	0.02-0.57	3-59	IV	Inmadura a temprana
470-570	0.13-.037	0.28	0.03-0.15	12-40	IV	Inmadura
630-780	0.26-0.51	0.32	0.10-0.24	31-54	IV	Inmadura
810-1620	0.13-0.56	0.26	0.01-0.34	4-62	III,IV	Inmadura
470-1620	0.13-0.56	0.27	0.01-0.34	4-62	III,IV	Inmadura

Tabla 9. Datos e interpretación de las rocas generadoras del Mioceno

La siguiente tabla (10) es un resumen de la evaluación del Mioceno por pozo.

Profundidad	COT promedio	Tipo de kerógeno	Madurez térmica
1455-1855	0.14	III,IV	Inmadura
710-4030	0.56	II,III,IV	Inmadura a media
825-2845	0.57	III,IV	Inmadura a media
1510-3990	0.78	IV	Inmadura a media
470-1620	0.27	III,IV	Inmadura

Tabla 10. Resumen de las rocas generadoras del Mioceno

Las características de la fuente del Mioceno (COT promedio, tipo de kerógeno y madurez térmica) en los sitios de los pozos se presentan gráficamente en la lámina.

Las muestras son lutitas de muestras de canal y son pobres en material orgánico, y el COT se midió por medio de pirolisis Rock-Eval.

La mayoría de estas muestras tienen COT entre el 0,5 y el 1,0 por ciento, y unas pocas de ellas entre el 1,0 y el 3,5 por ciento.

El COT promedio en 517 muestras del Mioceno es 0,36 por ciento.

Los gráficos de la mayoría de las muestras con COT son de kerógenos Tipo IV y Tipo III.

Los gráficos de muy pocas muestras caen en los campos del Tipo II/III y del Tipo II.

Las muestras son de inmaduras a de madurez temprana.

Las lutitas del Mioceno contribuyeron gas biogénico principalmente.

Algunas lutitas del nivel del Mioceno inferior pudieran haber generado cantidades poco importantes de gas termogénico de madurez baja.

Con los resultados obtenidos se pueden generar mapas (figuras 29 y 30) que muestran las características de contenido de carbono orgánico total (TOC), grado de madurez y evolución del kerógeno de las características de las rocas generadoras del área de estudio.

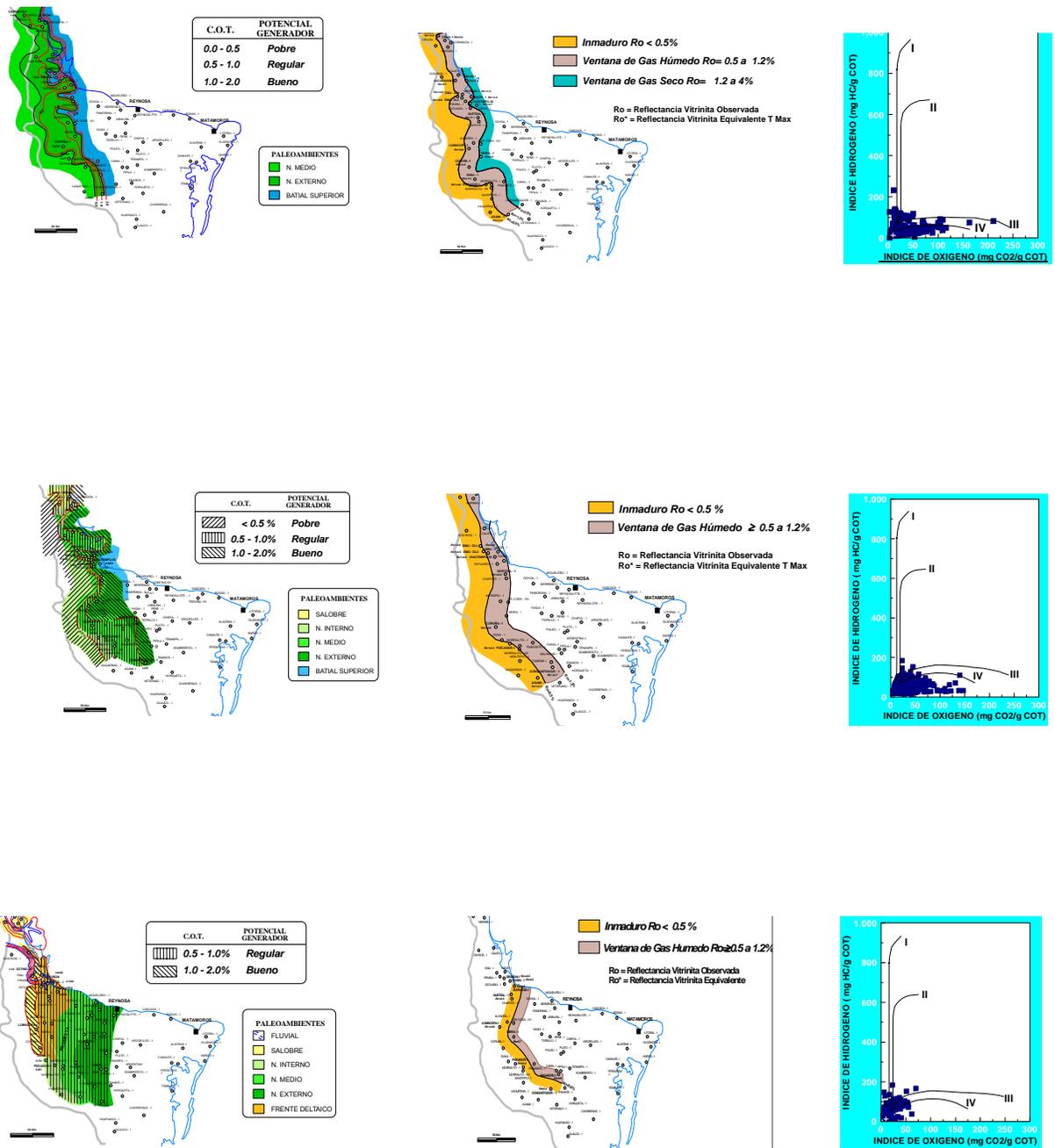


Figura 29. Características de TOC, grado de madurez y evolución del kerógeno en diferentes intervalos de tiempo geológico.

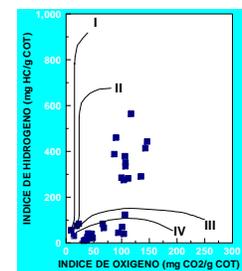
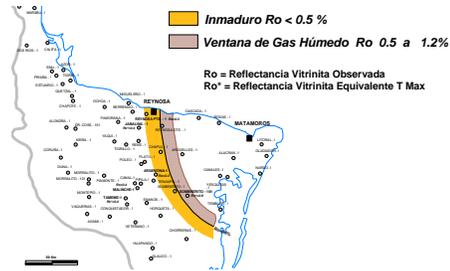
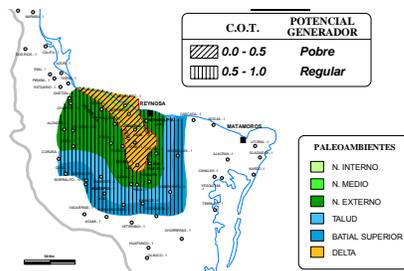
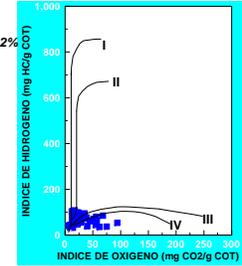
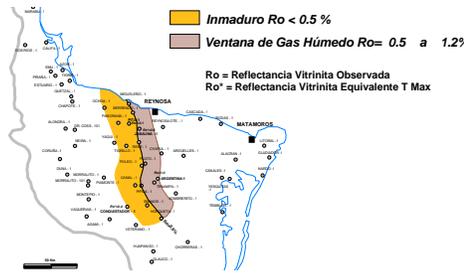
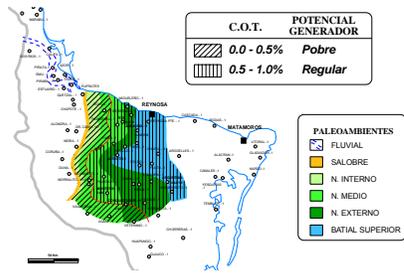
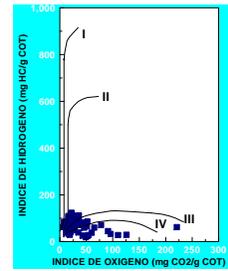
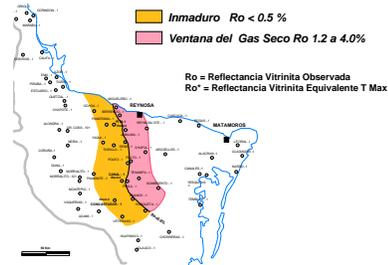
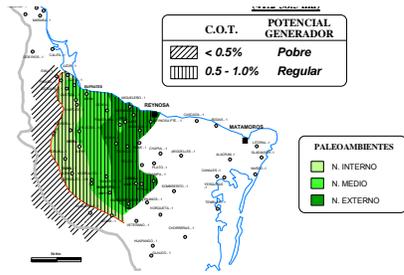


Figura 30. Continuación de las Características de TOC, grado de madurez y evolución del kerógeno en diferentes intervalos de tiempo geológico.

## **Conclusiones**

- Es importante para los estudiantes de la carrera de ingeniería geológica, conocer los métodos más simples, comunes y económicos que se emplean en la industria petrolera para evaluar la madurez y poder establecer la evolución térmica del área en estudio.
- Los métodos de pirólisis, carbono orgánico total (COT) e índice de refracción de la vitrinita (Ro), son indispensables y complementarios para establecer los criterios de madurez térmica de las rocas generadoras de petróleo.
- El método de índice de alteración de conodontos (CAI) es difícil de aplicar puesto que son relativamente pocas las muestras que presentan conodontos en su contenido mineralógico y fosilífero.
- La aplicación de los biomarcadores es una técnica que requiere de mayores conocimientos de geoquímica orgánica, por lo que es difícil encontrar especialistas que dominen este método, lo cual abre un gran campo de trabajo para los estudiantes de la carrera de ingeniería geológica, que incursionen en la geoquímica del petróleo.
- La Facultad de Ingeniería cuenta con equipo e infraestructura adecuada para aplicar los métodos de índice de refracción de la vitrinita (Ro), índice de alteración termal (IAT), índice de alteración de conodontos (CAI), índice de coloración de esporas (ICE) y de fluorescencia.
- Se deben establecer convenios de colaboración con la industria petrolera, para poder tener acceso a muestras e información, para que los alumnos de la carrera de ingeniería geológica, adquieran la capacidad de aplicar de los métodos de evaluación de la madurez térmica de rocas generadoras de petróleo.

## Bibliografía.

Dow, W.G., 1978, Petroleum source-beds on Continental Slopes and Rises: The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 62.

Hernández J. M. 1990, La Formación la Peña como roca generadora potencial en el área de Piedras Negras, UNAM, Facultad de ingeniería.

Hunt John M., 1996, Petroleum Geochemistry and Geology, Freeman and Company New York.

Jarvie, D. M., 1991, Total Organic Carbon (TOC) Analysis in Foster, N.H., and Beaumont E. A., Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, in Treatise of Petroleum Geology, The American Association of Petroleum Geologists.

Lynch, F. L., III, 1994, The effects of depositional environment and formation water chemistry on the diagenesis of Frio Formation (Oligocene) sandstones and shales, Aransas, Nueces, and San Patricio Counties, Texas: The University of Texas at Austin, Ph.D. dissertation.

Ortuño A.F., 2002, Análisis de cuencas, enfoque multidisciplinario para la exploración económica de cuencas sedimentarias y la caracterización de sistemas petroleros. Exploración IMP.

Ostermeier, R. M., 2001, Compaction effects on porosity and permeability—deepwater Gulf of Mexico turbidites, SPE-66479: Journal of Petroleum Technology, v. 53, no. 2.

Peters K. E., 1986 Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rocks Using Programmed Pyrolysis, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V. 70, No. 3 (March 1986).

Pfeiffer, D. S. and J. M. Sharp, 1989, Subsurface temperature Distributions in South Texas, Transactions-Gulf Coast Association of Geological Societies, vol. XXXIX.

Philp R. P., and A. Galvez-Sinibaldi, 1991, Characterization of Organic Matter by Various Techniques. in Foster, N.H.; and Beaumont E. A., Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, in Treatise of Petroleum Geology, The American Association of Petroleum Geologists.

Prilliman, J., Bean, C. L., Hashem, M., Bratton, T., Fredette, M. A. y Lovell, J. R., 1997, A comparison of wireline and LWD resistivity images in the Gulf of Mexico, *in* Transactions of the SPWLA 38th Annual Logging Symposium, Houston, Texas, Paper DDD.

Sneider Robert., Exploration, Inc., 2000, Estudio de caracterización de propiedades de rocas, un catálogo de litofacies yacimiento y sellos: informe confidencial para Pemex Exploración y Producción.

Schoell, M. 1983 Genetic Characterization of Natural Gases, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin.

Schomeker J W., 1986, Oil Generation in the Anadarko Basin, Oklahoma and Texas: Modeling Using Lopatin's Method, Oklahoma Geological Survey , Special Publication.

Tejeda H. Ma. G., 2000, Madurez de aceites crudos en el campo Jujo-Tecominoaca, Instituto Politécnico Nacional ESIA Ticomán.

Direcciones electrónicas

[http://es.wikipedia.org/wiki/Carbono\\_org%C3%A1nico\\_total](http://es.wikipedia.org/wiki/Carbono_org%C3%A1nico_total)

<http://ciq.museo.unlp.edu.ar/docencia/sed/paleogeotermometria.pdf>

<http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/657/1/TESIS%20TRUEBA.pdf>