

MIGRACIÓN PRIMARIA DE BITUMEN DE POROS CERRADOS A POROS ABIERTOS EN LA FORMACIÓN QUERECUAL, ESTADO ANZOÁTEGUI, VENEZUELA

Maria Esther Hernández* & Liliana López**

* Escuela de Petróleo, Facultad de Ingeniería

** Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias

Universidad Central de Venezuela, Apdo. 3895, Caracas, 1010-A, Venezuela

RESUMEN – En este trabajo se aplica la técnica de extracción de Beletskaya (1972) en fragmentos de rocas (poros abiertos) y luego a la roca pulverizada (poros cerrados) a muestras tomadas de base a tope en la sección tipo de la Formación Querecual, roca madre de la mayoría de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela, con el objeto de establecer diferencias en la composición del bitumen en ambos tipos de poros y las posibles implicaciones en estudios de migración primaria. Cada extracto fue analizado por cromatografía líquida en columna y determinada su concentración de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. La distribución molecular de los hidrocarburos saturados fue determinada por cromatografía de gases. Sobre la base del empobrecimiento de los hidrocarburos saturados en relación a los hidrocarburos aromáticos y su distribución en los poros cerrados se propone una primera etapa de migración desde los poros cerrados a los abiertos como una fase orgánica líquida. El empobrecimiento de las fracciones más livianas en los poros abiertos en la base y el tope de la formación indican un proceso de migración hacia las formaciones adyacentes.

ABSTRACT – This study presents an application of the Beletskaya (1972) extraction technique of rock fragments (open pores) and pulverized rock (closed pores), to samples take from base to top of the Querecual Formation, which is the source rock of most of the crudes in the Eastern Venezuelan Basin. This technique was applied in order to establish the compositional differences in the bitumen from both types of pores and the possible implications on primary migration. The analysis of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins and asphaltene were performed through liquid chromatography, while the molecular distribution of saturates was determined by gas chromatography. Based on the depletion of saturated hydrocarbons, with respect to aromatic hydrocarbons, and their distribution in closed pores, a first stage of migration from close to open pores is proposed to occurred as an organic liquid phase, while the depletion of lighter fractions in open pores at the base and top of the formation, suggest a migration process towards adjacent formations.

INTRODUCCIÓN

La migración primaria, proceso de movimiento del bitumen en la roca fuente hasta su expulsión ha sido ampliamente estudiada en los últimos años. Ejemplo de lo anterior es el estudio de los posibles mecanismos que pueden actuar durante la migración primaria (Price, 1976; Mc Auliffe, 1978; Bray & Foster, 1980; Leythaeuser et al., 1982; 1983^a; Thomas & Clouse, 1990^{a,b,c}), las causas de generación de fracturas y la migración del bitumen a través de estas (du Rouchet, 1981; Comer & Hinch, 1987; Littke et al., 1987; Leythaeuser et al., 1987; Leythaeuser et al., 1995; di Primio & Leythaeuser., 1995) y un mejor conocimiento de las causas de fraccionamiento en la composición del bitumen durante la migración

primaria (Leythaeuser et al., 1983^{a,b}; Leythaeuser & Schwarzkopt, 1986; Leythaeuser et al., 1988^{a,b}). Respecto a este último punto se considera que la migración primaria es la causa de cambios considerables entre la composición del bitumen en la roca fuente y el petróleo en yacimiento. Estas variaciones en la composición se explican como consecuencia de la diferencia de polaridad y peso molecular de los distintos constituyentes del bitumen. Se considera que las moléculas más pesadas y polares como los asfaltenos son fuertemente adsorbidas por la roca fuente y por lo tanto, menos expulsados de esta, cuando se les compara con los hidrocarburos saturados y aromáticos de menor polaridad y peso molecular. Por lo tanto, la distribución de los constituyentes del bitumen está relacionada con su capacidad de

adsorción y peso molecular. Así, las moléculas más pesadas y polares como las resinas y asfaltenos son más abundantes en el bitumen y en menor proporción se encuentran con respecto a los hidrocarburos saturados y aromáticos, cuando se les compara con el petróleo en el yacimiento (Tissot & Welte, 1984).

Leythaeuser et al. (1987) consideran el efecto del fraccionamiento en la composición del bitumen producido durante la migración primaria en rocas fuentes maduras con diferentes tipos de kerógeno (Tipo II y III). Los autores proponen que el efecto de fraccionamiento depende del tipo de kerógeno y del grado de madurez alcanzado por la roca. Para rocas fuentes maduras con kerógeno tipo II, donde la cantidad de gases generados es bajo, la migración debería ocurrir en fase continua. Para el caso de kerógeno tipo III, donde se genera una mayor cantidad de gases, la migración debería ocurrir mediante el mecanismo de disolución de los hidrocarburos en gas.

Otra explicación a las variaciones en la composición durante la migración primaria ha sido propuesta por Sajgo et al. (1983). Estos autores consideran que el tamaño, forma y la polaridad de las moléculas son los factores responsables de los cambios en la composición del bitumen durante la migración primaria. Esto es propuesto por los autores sobre la base de los ensayos realizados utilizando la metodología desarrollada por Beletskaya (1972), basada en el análisis de la composición de las fracciones del bitumen (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) en extractos obtenidos en fragmentos de roca fuente entre 2 a 3 cm, que consideran contienen los poros abiertos (de mayor tamaño) de la roca fuente y un segundo extracto luego de pulverizar estos fragmentos, que correspondería a los poros cerrados (de menor tamaño) de la roca. Los extractos de los fragmentos contienen una mayor proporción de hidrocarburos saturados y aromáticos, mientras que los de la roca pulverizada están enriquecidos en resinas y asfaltenos. Lo anterior es interpretado por Beletskaya (1972) como una migración de las fracciones de menor peso molecular y polaridad, correspondiente a los hidrocarburos saturados y aromáticos, de los poros cerrados a los abiertos de la roca fuente.

Brukner & Veto (1983) analizaron los extractos de los poros abiertos (poros de mayor tamaño) y cerrados (poros de menor tamaño) para calizas y margas del Triásico Superior de Hungría. Sus resultados indicaron que los extractos de los

poros abiertos están enriquecidos en los componentes de menor polaridad y peso molecular, lo que les permite concluir, al igual que Beletskaya (1972) y Sajgo et al. (1983), que las variaciones en la composición son producidas por el fraccionamiento en los componentes del bitumen cuando este es expulsado de los poros cerrados a los abiertos dentro de la roca fuente.

Price & Clayton (1992) realizaron la extracción secuencial del bitumen de fragmentos para rocas fuentes de diferentes madurez, encontrando, mediante el análisis de la fracción de n-alcanos por cromatografía de gases, diferencia entre los cromatogramas de cada extracto que no permite correlacionarlos. Estos autores exponen las implicaciones que estos resultados pueden tener en estudios de correlación crudo-roca fuente y proponen que el extracto de bitumen de los fragmentos de mayor tamaño (2-3 cm) de la roca representan el material con una composición más parecida al crudo en el yacimiento y por lo tanto este tipo de extracto debe ser utilizado en estudios de correlación crudo-roca fuente.

Schwark et al. (1997) presentan otro procedimiento de extracción secuencial aplicado en núcleos de areniscas donde el petróleo libre que está en los poros más accesibles (poros grandes) es recuperado separadamente del petróleo adsorbido en aquellos poros menos accesibles (poros de menor tamaño) y donde esta última fracción estará caracterizada por un mayor contenido de los compuestos de mayor peso molecular comparado a la fracción de petróleo libre.

Los trabajos de Beletskaya (1972), Brukner & Veto (1983), Sajgo et al. (1983), Price & Clayton (1992) y Schwark et al. (1997) representan una forma de estudiar los procesos de migración mediante el uso de técnicas de extracción por etapas. Este tipo de estudio realizado principalmente en rocas inmaduras a maduras (Beletskaya, 1972; Brukner & Veto, 1983; Sajgo et al., 1983) y escasamente en sobremaduras (Price & Clayton, 1992) ha contribuido al conocimiento del efecto de la migración primaria sobre el fraccionamiento composicional del bitumen.

En el presente trabajo se aplica la técnica desarrollada por Beletskaya (1972) a un grupo de muestras tomadas en la sección tipo de la Formación Querecual (río Querecual, estado Anzoátegui, Fig. 1) considerada la roca fuente más importante de la Cuenca Oriental de Venezuela (Talukdar et al., 1985; 1988). Los resultados obtenidos se comparan con trabajos previos donde se estudio la variación en la composición del

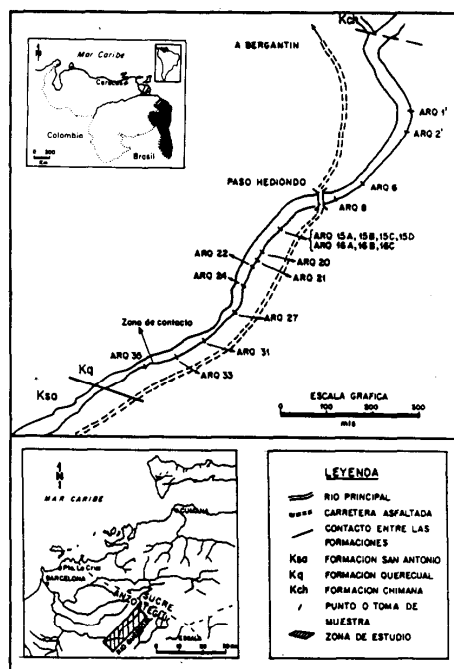


Figura 1. Ubicación de la zona de estudio y de las muestras analizadas

bitumen y sus fracciones y la tendencia de migración para la misma sección, realizada en los extractos de la roca pulverizada (60 μ m), para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de migración primaria en esta formación. La Formación Querecual presenta un predominio de materia orgánica del tipo marina (kerógeno tipo II) que en la sección tipo se encuentra en etapa post-madura (Talukdar et al., 1985).

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas en este estudio fueron tomadas en forma vertical de base a tope en la sección tipo de la Formación Querecual (Fig. 1). Las muestras seleccionadas (lavadas y secas) fueron fragmentadas hasta obtener fragmentos de 2 a 3 cm. Estos fragmentos, aproximadamente 140 g fueron sometidos a extracción en un sistema Soxhlet (40 h) con CH_2Cl_2 . Después de pulverizados se llevó a cabo una nueva extracción bajo las mismas condiciones. Estos extractos se denominarán en adelante extracto I proveniente de los poros abiertos (fragmentos) y extracto II provenientes de los poros cerrados (pulverizado).

Los asfaltenos en cada extracto fueron

precipitados con n-heptano en frío y separados de la fracción soluble que contiene los maltenos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) por centrifugación. La fracción de maltenos fueron separados en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas por cromatografía líquida de adsorción en columna, utilizando alúmina como fase estacionaria. Los hidrocarburos saturados fueron eluidos con n-hexano, los hidrocarburos aromáticos con tolueno y una mezcla tolueno/metanol (70:30) fue utilizada para eluir las resinas.

Los hidrocarburos saturados fueron analizados por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer (modelo 8500), equipado con una columna capilar SE-30 de sílice fundida de 25 m de largo y 0,25 μ de espesor. Las condiciones de análisis fueron las siguientes: temperatura inicial 100 °C, durante 1 min, con un gradiente de temperatura de 4 °C/min y una temperatura final de 290 °C por 40 min.

Los experimentos de pirólisis fueron realizados en un equipo Delsi Rock-Eval rev., utilizando las siguientes condiciones: temperatura inicial 250 °C, durante 5 min, con un gradiente de temperatura de 5 °C/min y una temperatura final de 390 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se realizan estudios de migración primaria es difícil obtener nuestras apropiadas donde las variaciones en la composición del bitumen y sus fracciones puedan ser atribuidas enteramente a los efectos de migración. Para ello es necesario establecer una cierta homogeneidad en parámetros como el tipo de materia orgánica y la madurez de la roca fuente. Respecto al tipo de materia orgánica la Formación Querecual en su sección tipo está constituida principalmente por kerógeno tipo II (Talukdar et al., 1985). Basado en el estudio de biomarcadores, específicamente en la mayor abundancia del esterano C_{27} respecto al C_{29} , se considera un origen principalmente marino para la materia orgánica de la Formación Querecual (Ailloud et al., 1980; Janezic et al., 1982; Talukdar et al., 1987). En cuanto a la madurez de esta sección, T_{max} presenta valores entre 500 a 580 °C y R_o entre 1,6 a 2,0 (López, 1992), lo que permite clasificarla como una roca sobremadura, aunque con la cantidad y calidad de extracto residual suficiente para obtener información importante. Por otra parte, este pequeño intervalo de variación en la madurez permite

Muestra.	Bitumen ± 8		Saturados ± 3		Aromáticos ± 3		Resinas ± 3		Asfaltenos ± 3		Sat/Arom		C ₁₆₋₂₂ /C ₂₃₋₂₉	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1'	66	60	7	14	8	17	67	42	17	27	0.88	0.82	1.24	2.7
2'	33	61	22	17	22	24	53	35	3	23	1.00	0.71	0.44	0.9
6	66	36	33	14	9	25	57	38	2	24	3.67	0.56	1.75	
8	170	83	30	22	9	29	49	42	12	7	3.33	0.76	0.85	1.14
15	103	99	9	26	16	27	73	41	2	6	0.56	0.96	0.95	1.07
16	183	89	42	24	10	30	36	41	12	5	4.20	0.80	0.45	1.07
20	39	95	12	15	15	39	64	44	10	1	0.80	0.38	0.90	3.44
21	92	55	26	24	15	33	57	39	2	4	1.73	0.73	1.83	5.65
22	13	71	27	18	21	40	37	40	15	3	1.29	0.45	0.86	2.60
24	21	82	7	14	10	43	74	43	9	1	0.70	0.33	0.76	
27	90	86	26	24	33	37	38	37	2	2	0.79	0.65		
31	42	132	15	24	10	39	65	39	10	7	1.50	0.62	0.97	2.60
33	48	184	7	24	18	43	70	43	6	2	0.39	0.56	1.11	3.43
35	59	52	5	24	19	44	67	44	9	3	0.26	0.55		

Tabla 1. Concentraciones de bitumen (ppm), hidrocarburos saturados (% p/p), hidrocarburos aromáticos (% p/p), resinas (% p/p), asfaltenos (% p/p), relaciones hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos y $n-C_{16}$, $n-C_{22}$, $n-C_{23}$ a $n-C_{29}$ para los extractos de bitumen I y II en la sección tipo de la Formación Querecual

considerar que los cambios composicionales observados en el bitumen y sus fracciones puedan ser consecuencia de la migración primaria.

Los resultados obtenidos de las extracciones de bitumen expresadas en ppm de los fragmentos de roca (I) y del segundo extracto luego de pulverizar los fragmentos (II), así como sus porcentajes de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (% p/p), desde la base al tope de la sección tipo de la Formación Querecual se presentan en la tabla 1. Estas determinaciones se realizaron cinco veces en cada una de las muestras encontrándose una desviación estándar que se presenta en dicha tabla.

Las concentraciones de bitumen, hidrocarburos saturados y asfaltenos no presentan diferencias sistemáticas para ambos tipos de extractos (Tabla 1), aunque se observa una disminución en la concentración de bitumen e hidrocarburos saturados hacia la base y el tope de la sección en los extractos de los poros abiertos. Esta tendencia se atribuye a los procesos de migración del bitumen, preferencialmente de la fracción de hidrocarburos saturados desde los poros abiertos hacia las rocas adyacentes. Lo anterior coincide con lo encontrado por López (1992) para esta misma sección en extractos de bitumen obtenidos en roca pulverizada, donde el autor observa una disminución en las concentraciones de bitumen e hidrocarburos saturados y un incremento en la concentración de asfaltenos hacia la base y el tope de la sección, lo que se atribuye a una expulsión mas eficiente de la fracción mas liviana, correspondiente a los hidrocarburos saturados hacia las rocas adyacentes (Fig. 1)

Otra característica observada a partir de los datos de la tabla 1 es la mayor concentración de hidrocarburos aromáticos en los poros cerrados (II) respecto a los poros abiertos (I), mientras que para la fracción de resinas la tendencia es contraria. Una explicación a esta tendencia es considerar que en una primera etapa de migración, la fracción aromática de menos polaridad y peso molecular migró preferencialmente sobre las resinas desde los poros cerrados a los poros abiertos, tendencia contraria a la que se observa en los datos de la tabla 1. Pero si consideramos que posteriormente a la expulsión de los poros cerrados a los abiertos, continuó la migración a través de los poros abiertos, la fracción de hidrocarburos aromáticos debió presentar una tendencia de migración relativamente mayor a la fracción de resinas, dando como resultado una mayor concentración de resinas (fracción relativamente menos móvil en los poros abiertos) en los poros abiertos respecto a la fracción de hidrocarburos aromáticos (fracción relativamente mas móvil en los poros abiertos).

Con el objeto de observar la tendencia de migración de los hidrocarburos saturados y aromáticos en ambos extractos a lo largo de la sección bajo estudio, se calculó la relación hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos (Tabla 1). Esta relación ha sido utilizada como indicadora de migración de poros cerrados a poros abiertos en los trabajos de Brukner & Veto (1983) y Sajgo et al. (1983), encontrándose en ambos casos que generalmente la relación es mas alta en los extractos provenientes de los granos gruesos (poros abiertos) en relación a los extractos del grano fino (poros cerrados), como consecuencia de una migración y expulsión mas eficiente de los

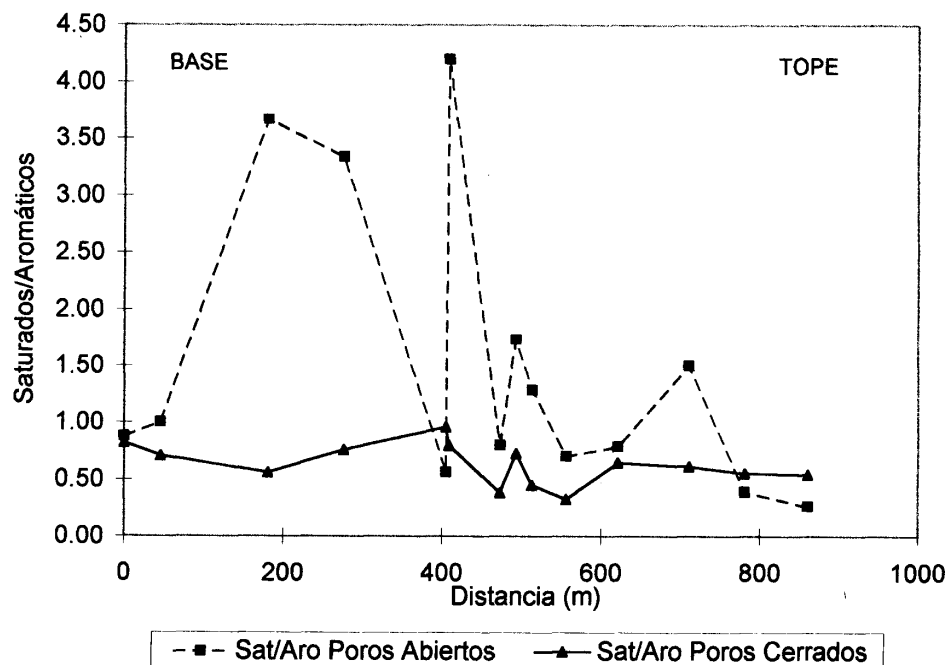


Figura 2. Variación de la relación hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos en los poros abiertos y cerrados en función de la distancia de base a tope para la sección tipo de la Formación Querecual.

hidrocarburos saturados respecto a los hidrocarburos aromáticos de los poros cerrados a los abiertos. La variación de esta relación para la sección tipo de la Formación Querecual se presenta en la figura 2, en ella se observa que dicha relación es generalmente mayor en los extractos de los fragmentos gruesos que en los pulverizados, a excepción de los extremos, correspondiente al base y el tope de la sección, donde se hacen aproximadamente iguales. Se puede considerar que hacia la base y el tope la relación disminuye como consecuencia de la expulsión preferencial de los hidrocarburos saturados hacia las formaciones adyacentes.

Para los granos gruesos la tendencia observada en la relación hidrocarburos saturados/hidrocarburos aromáticos a lo largo de la sección bajo estudio (Fig. 2) apoya lo propuesto por López (1992) de una migración vertical del centro y hacia los extremos de la sección, que se refleja en la concentración de hidrocarburos saturados, ya que el autor observa una disminución en la concentración de dicha fracción hacia la base y el tope de la sección, atribuido a una expulsión de esta hacia las formaciones adyacentes. Se observa además en

la figura 2 una tendencia diferente en la relación saturados/aromáticos entre la base y el tope. En los poros abiertos se encuentra un mayor y más extenso agotamiento de los saturados con respecto a los aromáticos hacia el tope que hacia la base demostrando un proceso de migración más intenso hacia el tope.

Los cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados de los extractos de bitumen I y II se presentan en la figura 3. Al comparar estos cromatogramas se observa una distribución unimodal con máximos hacia los n-alcenos de bajo peso molecular ($n-C_{18}$ a $n-C_{20}$) para los extractos de grano fino. En los extractos de los granos gruesos se observa también un comportamiento unimodal pero con máximos centrados hacia los n-alcenos de mayor peso molecular ($n-C_{24}$ a $n-C_{26}$), que podría estar indicando un empobrecimiento en los n-alcenos livianos como consecuencia de la migración.

El efecto agotamiento/enriquecimiento por la mayor movilidad de los n-alcenos livianos respecto a los pesados puede estimarse con relaciones del tipo $n-C_{16}$ a $n-C_{22}$ / $n-C_{23}$ a $n-C_{29}$ (Leythaeuser et al., 1983^a; Sajjo et al., 1983;

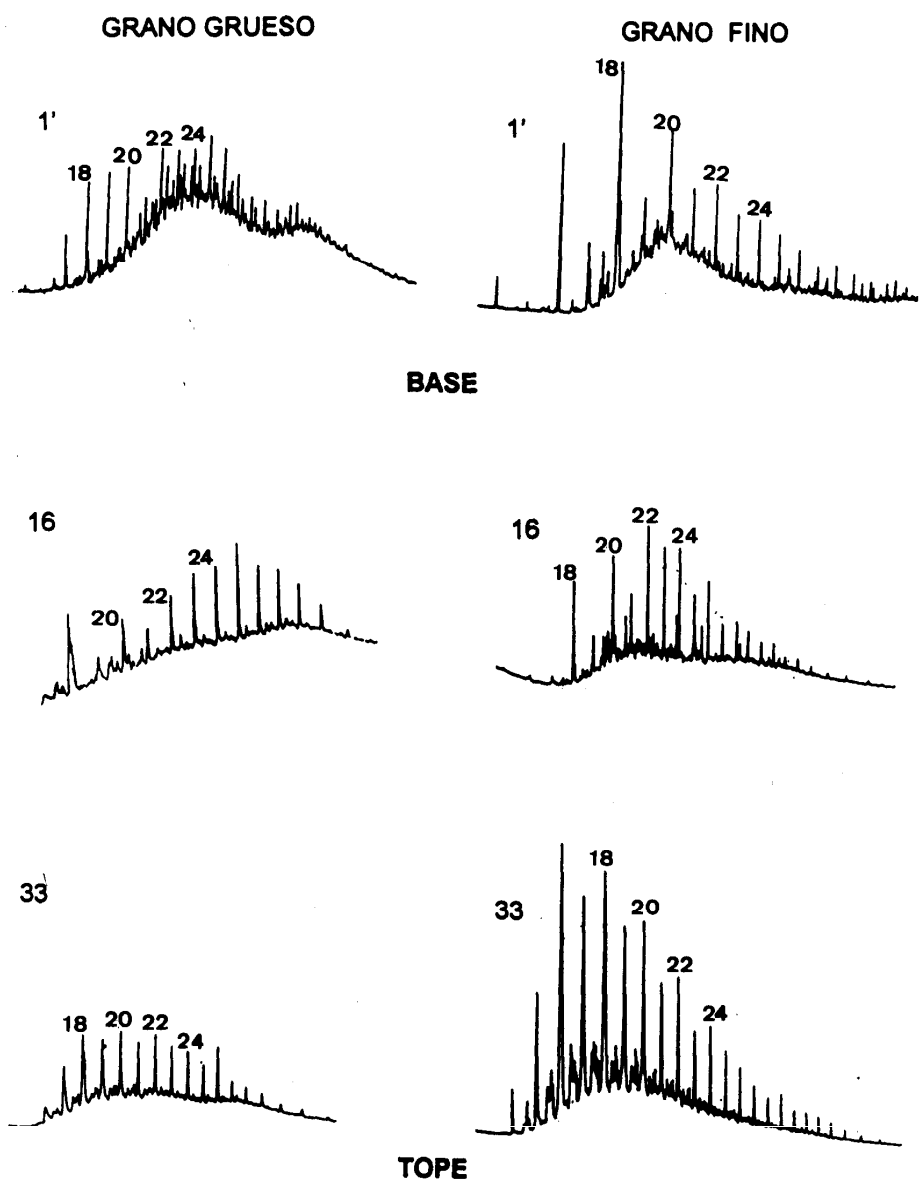


Figura 3. Distribución de n-alcenos en muestras representativas de los bitúmenes extraídos de los poros cerrados y abiertos de la base al tope de la sección tipo de la Formación Querecual.

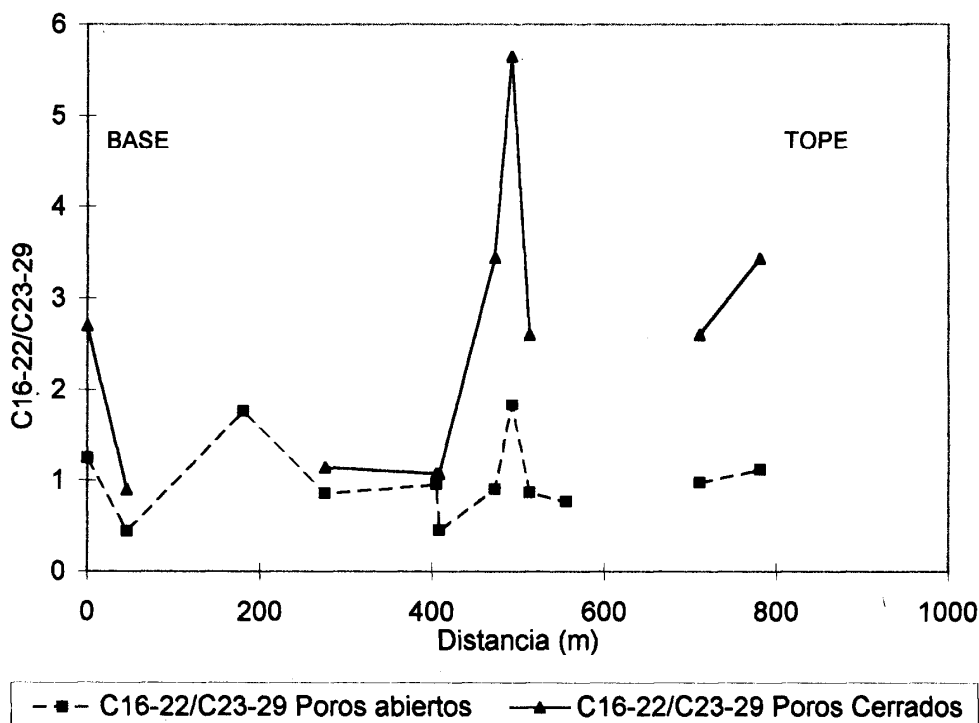


Figura 4. Variación en la relación $n-C_{16}$ a $n-C_{22}/n-C_{23}$ a $n-C_{29}$ de los bitúmenes extraídos de los poros cerrados y abiertos de la base al tope de la sección tipo de la Formación Querecual.

López, 1992). Esta relación se presenta en la figura 4, a lo largo de la sección bajo estudio, en ella se observa que la tendencia es de un enriquecimiento de los n -alcanos más livianos en los poros cerrados. Este es un comportamiento contrario al encontrado en los trabajos de Beletskaya (1972), Sajgo et al. (1983) y Brukner & Veto (1983), donde se reporta un enriquecimiento de los n -alcanos livianos en los poros abiertos, causados por la migración desde de los poros cerrados. El comportamiento contrario observado para la sección tipo de la Formación Querecual puede ser consecuencia de la diferencia en el grado de madurez de las rocas fuentes estudiadas por Beletskaya (1972), Sajgo et al. (1983) y Brukner & Veto (1983), las cuales corresponden a rocas fuentes de bajo grado de madurez, mientras que la Formación Querecual se encuentra en una etapa de madurez avanzada y es probable que en esta hayan ocurrido diferentes etapas de migración relacionadas al avance en la madurez de la roca fuente. Estas diferentes etapas de migración-expulsión con el avance de la madurez pueden

enmascarar el efecto de fraccionamiento composicional de las fracciones del bitumen de los poros cerrados a los abiertos de la roca fuente. En la etapa de madurez actual de la Formación Querecual, se evidencia mediante estudios por petrografía orgánica la presencia de fracturas rellenas de materia orgánica y se propone una migración en fase continua a través de estas fracturas (López, 1992). Es probable por lo tanto, que algunas de las evidencias de migración primaria de los poros cerrados a los abiertos que ocurrieron en una etapa de menor madurez de la Formación Querecual hayan sido borradas con el avance de la madurez de la roca fuente.

Por último las tendencias observadas para las diferentes fracciones y sus relaciones en los extractos de los poros abiertos, para la sección tipo de la Formación Querecual reflejan una tendencia de migración del centro y hacia la base y tope de la sección semejante al propuesto por López (1992) a partir de los extractos obtenidos en muestras pulverizadas en una sola etapa.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para la Formación Querecual evidencian una primera etapa de migración desde los poros cerrados a los abiertos. El comportamiento de las fracciones en los poros abiertos indican un proceso de migración del centro y hacia el tope y base de la sección, similar al propuesto por López (1992) a partir de los extractos obtenidos en muestras pulverizadas en una sola etapa.

Algunas de las tendencias observadas en la literatura que indican el efecto de fraccionamiento composicional del bitumen por migración de los poros cerrados a los abiertos no se observan en la sección tipo de la Formación Querecual, probablemente como consecuencia del mayor grado de madurez de esta formación en comparación a las formaciones estudiadas por otros autores.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento otorgado (proyectos N° 03.1846/87 y 03.322523/910 y al Convenio MEM-UCV-PDVSA.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento otorgado para presentar este trabajo en el V Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica.

REFERENCIAS

- AILLOUD, P.; AROZENA, J.; BAUMANN, P.; CASSANI, F.; DEROO, G.; EURIBE, A.; HERBIN, J.; LAMBERTINI, R. & ROUCA-CHE, J. 1980 Estudio geoquímico de la Cuenca Oriental de Venezuela y de la Faja Petrolífera del Orinoco. Internal Report, *INTEVEP*, 70 p.
- BELETSKAYA, S.N. 1972 A study of distribution of the disseminated bitumens in the pore system of rocks related to the assessment of the state of migration processes. A comparative study of the gaseous extracts from non-crushed rock. *Geol. Nefti i Gaza*. 16: 39-45 (in Russian).
- BRAY, E. & FOSTER, W.R. 1980 A process for primary migration of petroleum. *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 64:107-114.
- BRUCKNER, A. & VETO, I. 1983 Extracts from the open and closed pores of Upper Triassic sequences from W. Hungary: A contribution to studies of primary migration. In: BJOROY, M. et al. Eds., *Adv. in Org. Geochem.*, Wiley, Chichester, 6: 175-182.
- COMER, J.B. & HINCH, H.H. 1987 Recognizing and quantifying expulsion of oil from the Woodford Formation and age-equivalent rocks in Oklahoma and Arkansas. *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 71: 844-858.
- DI PRIMIO, R. & LEYTHAEUSER, D. 1995 Quantification of the effect of carbonate redistribution by pressure solution in organic-rich carbonates. *Marine and Petrol. Geol.*, 12: 735-739.
- DU ROUCHET, J. 1981 Stress fields, a key to oil migration. *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 65: 74-85.
- JANEZIC, G.G.; TOTH, D. & SCHRAYER, G.J. 1982 Integrated geological study Eastern Venezuela basin. Part I: Organic Geochemistry. Gulf-Meneven, 120 p.
- LEYTHAEUSER, D.; SCHAEFER, R.G. & YUKLER, A. 1982 Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons. *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 66: 408-429.
- LEYTHAEUSER, D.; SCHEAEFER, R.G. & POOCH, H. 1983^a Diffusion of light hydrocarbons in subsurface sedimentary rocks. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, 67: 889-895.
- LEYTHAEUSER, D.; MACKENZIE, A.S.; SCHAEFER, R.G.; ALTEBAUMER, F.J. & BJOROY, M. 1983^b Recognition of migration and its effects within two core holes in shale/sandstone sequences from Svalbard, Norway. In: BJOROY, M. et.al. Eds., *Adv. in Org. Geochem.*, Wiley, Chichester. 6:136-146.
- LEYTHAEUSER, D. & SCHWARZOPF, T.H. 1986 The pristane/n-heptadecane ratio as indicator for recognition of hydrocarbons migration effects. In:LEYTHAEUSER, D. & RULLKÖTTER, J. Eds., *Adv. in Org. Geochem.*, 10: 191-197.
- LEYTHAEUSER, D.; SCHAEFER, R.G. & RADKE, M. 1987 On the primary migration of petroleum. In: *Proceedings 12th World. Petrol. Congr.*. Houston. John Wiley & Sons, London, 227-236.
- LEYTHAEUSER, D.; SCHAEFER, R.G. & RADKE, M. 1988^a Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea I: Gross composition of C₁₅₊-soluble organic matter and molecular composition of C₁₅₊-saturated hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 52: 701-713.
- LEYTHAEUSER, D.; RADKE, M. & WILLSCH,

- H. 1988^b Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea II: Molecular composition of alkylated naphthalenes, phenantrenes, benzo- and dibenzothiophenes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52: 2879-2891.
- LEYTHAEUSER, D.; BORROMEO, O.; MOSCA, F.; DI PRIMIO, R.; RADKE, M. & SCHAEFER, R.G. 1995 Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration. *Mar. and Pet. Geol.* 12: 717-733.
- LITTKER, R.; BAKER, D.R. & LEYTHAEUSER, D. 1987 Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities. In: MATTAVELLI, L. & NOVELLI, I. Eds. *Adv. in Org. Geochem.*, 13: 549-559.
- LÓPEZ, L. 1992 Migración primaria del bitumen en la Formación Querecual, Estados Anzoátegui y Monagas: Caracas, U. C. V. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra, Tesis Doctoral, 218 p.
- Mc AULIFFE, C.D. 1978 Chemical and physical constraints on petroleum migration with emphasis on hydrocarbons solubilities in water. *Am. Ass. Pet. Geol.*, Short Course, p. 1-23.
- PRICE, L.C. 1976 Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 60: 213-224.
- PRICE, L.C. & CLAYTON, J.L. 1992 Extraction of whole versus ground source rocks: Fundamental petroleum geochemical applications including oil-source rock correlation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 3:1213-1222.
- SAJGO, C.S.; MAXWELL, J.R. & MACKENZIE, A.S. 1983 Evaluation of fractionation effects during early stages of primary migration. *Org. Geochem.*, 5: 65-73.
- SCHWARK, L.; STODDART, D.; KEUSER, C.; SPITTHOFF, B. & LEYTHAEUSER, D. 1997 A novel sequential extraction system for whole core plug extraction in a solvent flow-through cell- application to extraction of residual petroleum from intact pore -system in secondary migration studies. *Org. Geochem.*, 26: 19-31.
- TALUKDAR, S.; GALLANGO, O.Y. & RUGGERO, A. 1985 Formaciones La Luna y Querecual de Venezuela: Rocas madres de petróleo. *Memorias VI Cong. Geol. Venezolano*, III, 3606-3619.
- TALUKDAR, S.; GALLANGO, O.Y. & RUGGERO, A. 1988 Generation and migration of oil in the Maturín subbasin, Eastern Venezuelan basin., 537-547. In: MATTAVELLI, L. & NOVELLI, I., Eds., *Adv. in Org. Geochem.* 13: 537:547.
- THOMAS, M.T. & CLOUSE, J.A. 1990^a Primary migration by diffusion through kerogen: I. Model experiments with organic-coated rocks: *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 54: 2775-2779.
- THOMAS, M.T. & CLOUSE, J.A. 1990^b Primary migration by diffusion through kerogen: II. Hydrocarbon diffusivities in kerogen. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54: 2781-2792.
- THOMAS, M.T. & CLOUSE, J.A. 1990^c Primary migration by diffusion through kerogen: III. Calculation of geologic fluxes. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54: 2793-2797.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. 1984 *Petroleum Formation and Occurrence*. New York, Springer Verlag, 699p.