00364





# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

Unidad Académica de los Ciclos Profesional y de Posgrado-CCH Posgrado en Ciencias de la Tierra

# ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS EN DOLOMITA ASOCIADA A EMPLAZAMIENTO DE HIDROCARBUROS: PARTE SUR DEL CAMPO CANTARELL, ZONA MARINA-CAMPECHE

TESISQUE PARA OBTENER EL GRADO DE<br/>MAESTRO EN CIENCIAS (GEOLOGIA)<br/>PRESENTA:RICARDOMARTINEZIBARRA

México D.F,



TESIS CON PALLA DE ORIGEN



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.

# **CONTENIDO**

#### RESUMEN

#### **INTRODUCCION** 1

**Objetivos 3 Síntesis geológica del campo Cantarell 4** Modelo estratigráfico 4 Estratigrafía de la brecha K-T 6 Modelo sedimentario 10 Modelo tectónico 12 Modelo estructural 13 Play petrolero 14

#### **METODOLOGIA Y CONSIDERACIONES TEORICAS** 15

# *Muestreo y preparación 16 Técnicas y equipo 17*

Petrografía de dolomitas 17 Petrografía de inclusiones fluidas 18 Catodoluminiscencia 22 Fluorescencia 27 Microtermometría 29

#### **RESULTADOS 42**

Clasificación textural de dolomitas 42 Generaciones de dolomitas 45 Análisis por energía dispersiva (EDAX) 48 Catodoluminiscencia 50 Estudio de inclusiones fluidas 53 Origen y tipo de inclusiones 53

CONTENIDO

Fluorescencia de inclusiones de HC 57 Microtermometría 62 **Mineralogía post dolomitización 65** 

# DISCUSION 69

**Diagénesis durante el emplazamiento de petróleo 65** Dolomita de sepultamiento 65 Emplazamiento de hidrocarburos 77 **Levantamiento 80** 

# CONCLUSIONES 86 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 88 ANEXOS

# LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

	pag
Figura I-1 Localización, configuración de cima de brecha y pozos estudiados del Campo Cantarell.	5
Figura I-2 Columna estratigráfica del Campo Cantartell.	8
Figura I-3 Paleogeografía del Cretácico del SE de México.	10
Figura I-4Unidades estructurales del SE de México	12
Figura I-5 Modelo estructural para el Campo Cantarell	13
Figura II-1 Metodología básica para estudio de inclusiones fluidas en exploración petrolera	15
Figura II-2Clasaificación textural de dolomitas.	18
Figura II-3Tipos de inclusiones por su origen.	20
Figura II-4 Modo de ocurrencia de inclusiones fluidas primarias	22
Figura II-5 Representación esquemática de las energías emitidas	23
por la interacción entre un haz de electrones contra una muestra	
Tabla II-1 Comparación de gravedad API-longitud de onda en	28
fluorescencia emitida por inclusiones de hidrocarburos.	
Figura II-6 Relación entre gravedad API y color de fluorescencia	29
para aceites bajo excitación UV.	
Figura II-7 Comportamiento termodinámico de una inclusión	32
fluida.	
Figura II-8 Proceso de obtención de Th en laboratorio.	33
Figura II-9 Obtención en laboratorio de la temperatura de fusión	35
de hielo (TM).	26
Figura II-10 Variación de sales mayores con respecto a la	36
temperatura de fusión	26
Tabla II-2 Valores de punto eutéctico para los sistemas sal-agua	30
más importantes.	20
Figura II-11 Efecto del stretching en una inclusión fluida.	20
Figura II12 Efecto de rompimiento y relleno de un inclusión	39
fluida.	21
Figura II-13 Diagramas Th-Tm.	51

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura III-1 Relación paragenética entre texturas agrupadas en DI.	46
Figura III-2 Figuras que muestran dos generaciones de	47
dolomitas.	
Tabla III-1 Resultados de EDAX para Calcio y Magnesio.	48
Figura III-3 Gráficas que muestran resultados de EDAX.	49
Figura III-4 Diversos tipos de texturas evidenciados por	51
catodoluminiscencia.	÷-
Figura III-5 Detalle de luminiscencia entre dolomitas DI vDII.	52
Figura III-6 - Fotomicrografías que muestran el modo de	55
ocurrencia de inclusiones fluidas primarias.	
Figura III-7 Modo en que se presentan las inclusiones fluidas de	56
hidrocarburos	00
Tabla III-2 - Ocurrencia en porcentaie de inclusiones de	58
hidrocarburos por mineral y para cada muestra	00
Figura III-8 - Ocurrencia de inclusiones de hidrocarburos	59
Figura III-0, Representación esquemática de abundancia relativa	60
de familias de inclusiones de hidrocarburos definidas por	00
fluorescencia	
Figure III-10 Peloción naragenático ente inclusiones de	61
hidrocorburos	01
Figure III-11 - Histogramas de frequencia de Th	63
Figura III-11 Histogramas de frequencia de salinidad	64
Figura III-12 - Peloción porogenético entre dolomito y onhidrito	66
Figure III 14 Inclusiones fluides en coloite	67
Figura III-14miciusiones nuluas en calcita.	60
rigura III-15 Cuarzo diagenetico.	00
Figure W. 1 Diagraman The colinidad	70
Figure IV Q Fotilalita	70
Figura IV-2 Estilonia Figura IV-2. Estilonia	70
rigura 1v-3 Entrampamiento de inclusiones nuidas de aceite	14
Contemporaneo a la formación de la colomita.	171
rigura IV-4 Obicación de la salinidad de las dolonintas en	74
relación a los rangos de salinidad para diferentes tipos de aguas.	76
Figura IV-5Dolomita originada en presencia de alta saturación	70
de hidrocarburos.	70
Figura IV-6Sección que muestra la distribución de familias de	19
inclusiones iluidas de hidrocarburos en relacion a su emision de	
iluorescencia y correspondiente gavedad API.	0.1
Figura IV-7 Seccion que muestra la distribución de isotermas	81
actuales en relación con isotermas obtenidas por inclusiones	
iluidas.	~~
Figura IV-8 Efecto del necking-down.	83
Figura IV-9 Inclusiones fluidas que han sufrido cambio de forma.	85

# Estudio de inclusiones fluidas en dolomita asociada a emplazamiento de hidrocarburos: Parte Sur del Campo Cantarell, Zona Marina-Campeche

En este trabajo se ha aplicado una metodología de estudio de inclusiones fluidas con el objeto de determinar la temperatura mínima de formación de la dolomita, la salinidad del fluido dolomitizante y establecer la relación diagenética existente entre la dolomitización y emplazamiento de hidrocarburos. Esta metodología consistió en la aplicación de las siguientes técnicas analíticas: pretrografía de inclusiones fluidas, catodoluminiscencia, fluorescencia y microtermometría.

Las muestras para este estudio, pertenecen a núcleos provenientes de la zona productora de cada pozo

Las relaciones texturales entre cristales de dolomita sugieren al menos dos eventos de dolomitización importante. Una dolomita tipo DI que ocurre como cemento espático y reemplazando calizas, con cristales que varían de 50-2000 $\mu$ . Esta dolomita contiene inclusiones fluidas primarias de agua y de hidrocarburos que siguen las líneas de crecimiento de los cristales. Esta evidencia petrográfica muestra un evento temprano de emplazamiento de hidrocarburos sincrónico a la dolomitización. Por otro lado se encontró un evento de dolomitización ( dolomita DII) que paragenéticamente le sigue a la dolomita DI. El tamaño de los cristales es <80 $\mu$  y se caracteriza por presentar en el centro de cristales inclusiones fluidas primarias de gran tamaño (20-30  $\mu$ ). Comunmente se observan estos cristales inmersos en hidrocarburos dando una idea de su cristalización parcialmente inhibida en presencia de una saturación importante de hidrocarburos.

Empleando la técnica de fluorescencia UV se reconocieron y estudiaron las inclusiones fluidas de hidrocarburos que muestran una composición de hidrocarburos predominantemente aromática, inferida por la abundancia de inclusiones de fluorescencia amarilla en todas las muestras. Sin embargo el arreglo paragenético en que ocurren estas inclusiones para la dolomita tipo I muestra que las inclusiones color naranja corresponden a un emplazamiento inicial de HC, seguido de un llenado más abundante por inclusiones amarillas y finalmente un emplazamiento de escasas inclusiones de fluorescencia azul. La dolomita DII presenta abundantes inclusiones amarillas.

Las mediciones de temperaturas de homogeneización (Th) fueron realizadas sobre inclusiones fluidas que petrográficamente no presentaban evidencias de reequilibrio, mismas que mostraban proporción constante entre sus fases líquido-vapor. Se obtuvieron más de 200 lecturas de Th sobre inclusiones primarias. Los resultados varían en un rango de 80° a 115 °C.

Los resultados de salinidad en inclusiones fluidas de los pozos estudiados varía de 2-8%  $P_{eq}$  NaCl, con una salinidad predominante de 4-6 %  $P_{eq}$  NaCl.

Los datos de temperaturas de homogeneización para cada pozo se usaron para configurar isotermas, a su vez para comparación se configuraron las isotermas actuales a partir de la temperatura de fondo obtenida en los pozos. En general las paleo-isotermas definidas por inclusiones fluidas se muestran por encima de su correspondiente isoterma actual, esto significa que ha ocurrido un levantamiento en la zona y el origen de la dolomita estudiada fue previo o contemporáneo a este levantamiento.

Finalmente la gravedad API de hidrocarburos en inclusiones fluidas de la dolomita tipo DII similar a la gravedad API de aceites actuales y la precipitación de dolomita bajo gran saturación de hidrocarburos, sugieren un evento de emplazamiento de hidrocarburos más importante, posiblemente relacionado al yacimiento actual.

INTRODUCCION

Las inclusiones fluidas son pequeñas porciones de fluidos que han quedado atrapadas en imperfecciones cristalinas de minerales formados durante los procesos diagenéticos. Con la utilización de técnicas y metodología adecuadas, de un estudio de inclusiones se puede obtener tres tipos de información básica. Primeramente puede conocerse el tipo de fluidos que representan, pudiendo ser agua, aceite o gas. Por otro lado pueden ofrecer una estimación de la temperatura a la cuál el fluido se entrampó en el mineral contenedor, y así constituir uno de los geotermómetros más importantes. Finalmente, se puede obtener una estimación de la densidad, salinidad y en casos favorables, la química de los fluidos entrampados. Esta información tiene amplia aplicación en exploración petrolera principalmente en los tópicos de diagénesis, modelado de cuencas, migración de petróleo y relleno del yacimiento.

Uno de los aspectos más importantes en exploración petrolera es el conocer las historias diagenéticas de yacimientos potenciales debido a que la diagénesis modifica la calidad del yacimiento creando conservando o destruyendo la porosidad y permeabilidad. La información sobre las condiciones físicas y químicas de estos procesos diagenéticos comúnmente se preserva en inclusiones de aceite y agua que están presentes en cementos de yacimientos petroleros. Las inclusiones fluidas son muestras de los fluidos responsables de la diagénesis, y son un registro directo de los sistemas diagenéticos (McLimans R. K., 1987).

Por medio del modelado de la historia de sepultamiento de una cuenca (ver Allen y Allen, 1990) la temperatura a la cuál un mineral crece puede ser transformada en una edad aproximada. Esto se logra situando el dato de temperatura obtenido por inclusiones fluidas sobre la curva de evolución térmica y mediante el trazado de una línea al eje del tiempo se obtiene la edad. También las paleotemperaturas por inclusiones fluidas pueden ser utilizadas en la calibración de técnicas de modelado de cuencas (Leischner y otros, 1993).

Por otro lado las inclusiones fluidas son la más obvia evidencia de la migración de fluidos. Las rutas de migración pueden ser inferidas a partir de la presencia o ausencia de inclusiones fluidas alojadas en los cementos diagenéticos. Además las inclusiones de petróleo son comunes en ambientes sedimentarios y pueden ser usadas para determinar que tipo de aceite y/o gas estuvo pasando a través de una cuenca y saber aproximadamente cuando ocurrió (Emery D. y Robinson A, 1993).

La historia de llenado de un yacimiento puede ser inferida estableciendo la paragénesis de cementos que hayan registrado los pulsos de arribo temprano de hidrocarburos. La datación de los pulsos de arribo junto con la distribución de heterogeneidades composicionales del petróleo dentro del yacimiento contribuyen a deducir las direcciones de llenado (Karlsen y otros, 1993).

En México se han llevado a cabo algunos estudios de inclusiones fluidas desarrollados por compañías extranjeras. Estos estudios han abarcado los temas de historia de relleno, diagénesis, y migración, en este orden se mencionan títulos de estos trabajos: Arenque: Evidence for petroleum accumulation and conditions of cementation from fluid inclusions por BP

Exploration Mexico (Oxtoby N, 1994); Reconnaissance Fluid inclusion Study of Chicontepec Sanstone por Amoco Production Company (Larese R.E, 1992); Hydrocarbon generation and migration in the Tampico-Misantla Basin and Sierre Madre Oriental, East-Central Mexico: Evidence from an exhumed oil field in the Sierra del Abra, por Exxon Exploration Company (Yurewicz D. y otros, 1997).

En Cantarell este es el primer estudio sobre inclusiones fluidas que se realiza. El estudio está enfocado sobre la dolomitización en la brecha del K-T por ser ésta una de las principales unidades productoras de hidrocarburos en el campo.

#### Objetivos

Existen numerosos ejemplos en la literatura que indican que los eventos de dolomitización tardía están intimamente relacionados al emplazamiento de hidrocarburos en un Yacimiento. Sobre esta base, en este trabajo se ha aplicado una metodología de estudio de inclusiones fluidas que incluyen las técnicas de petrografía, catodoluminiscencia, fluorescencia y microtermometría dirigidas para el logro de los siguientes objetivos:

\*Definir la temperatura mínima de formación de la dolomita y salinidad del fluido dolomitizante.

\*Establecer la relación diagenética existente entre la dolomitización de la brecha y el emplazamiento de hidrocarburos en el yacimiento

\*Contribuir al conocimiento de la historia de llenado del yacimiento.

# Síntesis geológica del campo Cantarell

Se presentan las generalidades del campo haciendo énfasis en la estratirgrafía de la brecha K-T por contener ésta la dolomita relacionada al emplazamiento de hidrocarburos, motivo de estudio en este trabajo.

El Complejo petrolero Cantarell se localiza sobre la plataforma continental del golfo de Mexico (80 km al N de Ciudad del Carmen, Campeche).Estructuralmente se encuentra limitado en su porción occidental por una falla normal y al Norte y Oriente por una falla inversa, hacia el sur su límite se considera el contacto agua-aceite (ver figura 1).

Las características más importantes del Campo son su gran relieve estructural ya que el yacimiento principal se encuentra en la brecha K-T cuya cima se encuentra a profundidades variables entre los 1,100 a 3200 mbnm. Otras características son los potentes espesores impregnados de hidrocarburos (de 300-500 m en la brecha), bajas saturaciones de agua y gran transmiscibilidad debida a porosidad secundaria originada por dolomitización y fracturamiento (Santiago y otros, 1984). Esto hace del Campo Cantarell el yacimiento más importante en México, considerando la producción de aceite y el volumen de reservas (Explotación aproximada de 7000 MB, reservas remanentes 10,000 MB).

# MODELO ESTRATIGRAFICO

Una columna estratigráfica representativa del campo Cantarell, se sintetiza en la figura I-2 y las unidades estratigráficas se describen a continuación:



Figura I-1.- Localización, configuración de cima de brecha K-T y pozos estudiados del Campo Cantarell

#### Jurásico

Las rocas jurásicas están constituidas en su parte superior por rocas arcillosas, calizas, calizas dolomitizadas y dolomías. La porción inferior está compuesta por evaporitas y rocas clásticas. Es importante subrayar que las rocas arcillosas del Titoniano, han sido consideradas las rocas generadoras de hidrocarburos para el yacimiento.

#### Cretácico

El Cretácico está formado por rocas carbonatadas derivadas de material aloquímico de la plataforma de Yucatán, representadas principalmente por wackestones bioclásticos. Presenta dolomitización asociada a la presencia de fracturas.

#### K-T

La brecha K-T es la unidad de mayor interés petrolero. Consiste de una brecha de impacto relacionada al evento catastrófico de Chicxulub (Grajales y otros, 1999). Esta brecha se encuentra ampliamente dolomitizada. El ambiente de depósito es de talud externo hacia la plataforma carbonatada de Yucatán.

#### ESTRATIGRAFIA DE LA BRECHA

Sobre la base de estudios bioestratigráficos y petrográficos a detalle de secciones de campo y de subsuelo, Grajales y otros (1999), definieron el ambiente de depósito, origen y edad de la brecha carbonatada K-T, así como de las unidades litológicas asociadas. Aquí se presenta una síntesis de las unidades estratigráficas principales para el subsuelo de la zona de estudio.

Para la estratigrafía del subsuelo de la zona marina, se han reconocido cuatro unidades principales (ver figura I-2):

#### Unidad 1

Constituida por una caliza micrítica. Estudios micropaleontológicos evidencian edad Campaniano tardío Maastrichtiano. Por microfauna se determinó un ambiente de plataforma externa.

#### Unidad 2

Constituida por brecha dolomitizada. La mayor parte de la dolomitización es de tipo penetrativo aunque se identifican las características texturales de depósito en algunos remanentes.

Esta brecha contiene fragmentos de sulfatos y carbonatos de ambientes someros con porosidad fenestral, móldica, vugular, etc., y fragmentos de dolomía con porosidad intercristalina, además de sistemas de fracturas cementadas y no cementadas. Por micropaleontología los clástos son asignados al Maastrichtiano, aunque contiene algunos fragmentos del Albiano.

La matriz de esta unidad contiene macroforaminiferos y microfósiles que sugieren una edad del Maastrichtiano, por otro lado la posición estratigráfica por debajo de la unidad 4 del Paleoceno, indica una edad K-T para esta unidad. Los estudios bioestratigráficos y petrográficos realizados en los fragmentos que componen la brecha permitieron reconocer que tipos diferentes de roca fueron derivados principalmente de zonas lagunares y de intermarea, los cuales presentan porosidades típicas de

esas zonas someras, como son la porosidad fenestral y móldica (Grajales y otros, 1999).





Por su posición estratigráfica se interpreta que esta unidad se depositó en un ambiente de plataforma externa, que era el ambiente donde se había estado depositando la caliza hemipelágica de la unidad 1.

#### Unidad 3

La unidad tres se subdivide en A y B, la unidad A está compuesta por la capa bentonítica dolomitizada denomina capa de expulsión. La unidad B está constituida por una brecha de carbonatos sin dolomitización. Esta unidad de la brecha no es productora de HC.

La unidad A está constituida por material bentonítico dolomitizado. Compuesto principalmente por arcilla (monmorillonita) agrupada en capas delgadas interestratificadas con abundantes cristales pequeños de dolomita. Esta unidad está ubicada sobre la brecha dolomitizada y se ha interpretado como el sello de las brechas productoras.

A la unidad 3B la constituyen fragmentos de calizas de plataforma y de perimarea, con escasos fragmentos de dolomía. Presenta un evento diagenético somero evidenciado por cemento aragonita-calcita y un evento tardío que formó cristales aislados de dolomita euhedral.

# Unidad 4

Compuesta principalmente por margas y calizas del Paleoceno (Meneses 1990, Santiago y otros, 1980). Se ubica por encima de la capa bentonítica dolomitizada y la brecha de calizas no productora de hidrocarburos. Los

estudios micropaleontológicos indican un ambiente de depósito de plataforma externa.

#### Eoceno

En el Eoceno se presentan secuencias de lutitas bentónicas y en su parte inferior ocasionalmente presenta dolomías. Los flujos turbidíticos (calcarenitas) son la principal característica del Eoceno Medio.

# MODELO SEDIMENTARIO

En el Cretácico se cuenta con una plataforma calcárea en el área de Yucatán, con sedimentación de ambientes de laguna hacia su interior y de borde de plataforma en la periferia, esta sedimentación principia en el Cretácico temprano y continúa durante todo el Cretácico (ver figura I-3). Posterior a ello ocurre el evento catastrófico de Chicxulub, depositándose brechas de impacto hacia los taludes de la plataforma.





Los eventos orogénicos Laramídicos originan cambios radicales en la sedimentación y se inicia el depósito de terrígenos desde el Paleoceno hasta el Reciente. De esta manera disminuye gradualmente la extensión de la plataforma calcárea de Yucatán.

En el área marina de Campeche, las condiciones sedimentológicas del Cretácico continúan hasta la base del Paleoceno, en donde se identifican las brechas de impacto, con fragmentos de rocas cretáceas.

La secuencia terciaria presenta varias interrupciones en su columna, las más importantes existen entre las rocas del Oligoceno y Mioceno. Los fenómenos geológicos que tienen efecto en la secuencia estratigráfica terciaria son:

#### Efectos laramídicos

-Durante el Terciario Temprano, la influencia laramídica propicia el levantamiento de la Sierra de Chiapas; consecuentemente se inicia un sistema fluvial que repercute en la sedimentación marina durante todo el Terciario.

- Los eventos tectónicos miocénicos activan la formación de cuencas terciarias con grandes depósitos de rocas del Mioceno y Pleistoceno.
- Como respuesta a la tectónica del Mioceno, ocurre un evento de intrusión de domos de sal.

#### MODELO TECTONICO

El campo Cantarell se encuentra en el pilar Tectónico Reforma-Akal (ver figura I-4), donde se tienen estructuras con fallas normales, inversas, plegamientos concéntricos pronunciados y discordancias. La tendencia estructural es NO-SE y es similar al alineamiento que presentan los ejes de la sierra de Chiapas. Las estructuras resultantes son para algunos casos de gran extensión como la de Akal-Nohoch que tiene 30 Km de largo por 12 Km de ancho.



Figura I-4.- Unidades estructurales del Sureste de México (Tomado de Santiago y otros, 1984).

El origen de esta deformación estructural está intimamente relacionado con los eventos tectónicos del Cretácico-Terciario temprano y otro evento orogénico del Mioceno-Plioceno.

La acción de fuerzas de compresión o de tensión que determinan el carácter de las estructuras están relacionadas principalmente a movimientos relativos a los elementos tectónicos de la plataforma de Yucatán y Macizo granítico de Chiapas. Influencia similar para los esfuerzos que definen finalmente las estructuras complejas que se tienen en el área.

#### MODELO ESTRUCTURAL

El estilo estructural del campo Cantarell corresponde a un fault-bend-fold donde las rocas sedimentarias fueron plegadas por un evento transpresivo (Rojas et al., 1998). Este evento ha producido un bloque alóctono donde se tiene repetición de la columna estratigráfica lo cual mejora las posibilidades de reservas y producción del campo (Ver figura I-5). El tiempo de la deformación se ha asignado al MiocenoMedio-Tardío.



Figura I-5.- Modelo estructural para el Campo Cantarell (Rojas y otros, 1998)

# PLAY PETROLERO

## Roca Generadora

Las rocas generadoras pertenecen a facies arcillosas distribuidas en el Jurásico, Cretácico y Terciario. Destacando las del Jurásico Tardío, principalmente las del Titoniano.

# Rocas Almacenadoras

Las rocas almacenadoras son las calizas dolomitizadas y dolomías del Kimmeridgiano, las calizas y brechas dolomitizadas y dolomías del Cretácico, así como las brechas calcáreas dolomitizadas del K-T y calcarenitas del Eoceno.

Según información de registros geofísicos y núcleos de pozo, las brechas del K-T constituyen los mejores yacimientos.

#### Rocas Sello

El sello mejor conocido lo constituyen las rocas de expulsión del cráter Chicxulub compuestas por material bentonítico dolomitizado (unidad 3A).

# Trampas

Las mejores acumulaciones petroleras se encuentran en zonas situadas al nivel de la brecha K-T donde el fracturamiento y la diagénesis actuaron favorablemente. El fracturamiento mejoró sustancialmente la permeabilidad de las rocas y la disolución originó la formación de porosidad vugular.

# METODOLOGIA Y CONSIDERACIONES TEORICAS

La metodología empleada reúne las técnicas analíticas básicas para todo estudio de inclusiones fluidas relacionado con la exploración petrolera II-1). técnicas (figura Estas son petrografía, catodoluminiscencia. fluorescencia y microtermometría y su aplicación está dirigida a la obtención de la siguiente información básica: 1) Identificar los tipos de dolomita relacionados al emplazamiento de hidrocarburos 2) distinción entre inclusiones de agua e hidrocarburos, 3) obtención de temperaturas mínimas de formación para la dolomita mediante la obtención de temperaturas de homogeneización y 4) La salinidad del fluido dolomitizante a partir de la temperatura de fusión de hielo.



Figura II-1.- Metodología básica para estudio de inclusiones fluidas en exploración petrolera

# Muestreo y preparación

Las muestras para este estudio, pertenecen a núcleos de pozos obtenidos al nivel de la brecha carbonatada del K-T. Los niveles de proveniencia de los núcleos fluctúan entre 2200 a 2400 mbnm (ubicados en la zona productora de cada pozo). Los pozos que incluye este estudio son: M-1, M-2, M-3, M-4, M-5, M-6, M-7, M-8, M-9, M-10. Su ubicación dentro del campo se muestra en el mapa base (ver Figura I-1).

Para proceder con el estudio de inclusiones fluidas, los núcleos fueron muestreados bajo los siguientes criterios: Se obtuvo una esquirla que contuviera las mejores exposiciones texturales de macroporosidad, ocupada parcial o totalmente por cemento, también se buscó los cementos mejor expuestos considerando cantidad y tamaño de cristal. Esto es debido a que se ha encontrado que la probabilidad de que un mineral contenga inclusiones fluidas con posibilidad de ser analizadas aumenta con el tamaño del cristal. Estas características se encontraron en todos los núcleos considerados en este trabajo lo cual dio pauta para proceder con la preparación de la muestra para su posterior análisis.

La sección pulida por ambos lados fue la preparación que sirvió de base para todos los análisis comprendidos en este estudio. La confección de estas secciones fue manual y se sintetiza en las siguientes etapas:

- Corte de un área de 10cm<sup>2</sup> de muestra que contenga cemento
- Desbaste de una cara hasta dejarla plana con terminado de abrasivo # 1000 (usando abrasivos de carburo de silicio )
- Pulido con alúmina y sobre paño de nylon
- Montaje de la muestra en un vidrio de 40 X 40 X 6 mm, con pegamento no epóxico y sobre la cara pulida
- Desbaste de la segunda cara, hasta lograr un espesor de ~100-120  $\mu$

- Pulido de la segunda cara
- Desmontaje y limpieza de la sección pulida usando acetona

Con este procedimiento se prepararon las secciones pulidas requeridas para los diversos estudios.

# Técnicas y equipo

Se presentan los principales lineamientos teóricos a considerar en la aplicación de cada técnica, así como una breve descripción del equipo usado.

#### Petrografía de la dolomita

La dolomitización es un proceso químico que transforma a una caliza en dolomita. Dentro de este proceso se pueden tener dos variantes, primero se puede precipitar cemento de dolomita directamente en el espacio poroso o la calcita puede ser reemplazada por dolomita mediante un mecanismo de disolución-precipitación. También por su origen la dolomita puede ser formada en ambientes diagenéticos someros o en ambientes profundos. De acuerdo a su génesis las dolomitas pueden presentar rasgos texturales característicos, por lo que es importante adoptar un esquema de clasificación de dolomitas. En este trabajo las dolomitas estudiadas serán referidas a la clasificación de Sibley y Gregg, 1987 (ver figura II-2). Este esquema de clasificación describe las texturas que se producen como resultado de la cinética de nucleación y crecimiento de la dolomita. Las principales divisiones de esta clasificación se basan en las distribuciones del tamaño del cristal, pudiendo ser unimodal o polimodal, y sobre la forma planar o no planar de los bordes de los cristales. La clasificación incluye la descripción de aloquímicos y matriz, los cuales pueden ser reemplazados total o parcialmente. Por otro lado el relleno de fracturas incluye cemento y dolomita que reemplaza cemento preexistente.



Figura II-2.- Clasificación textural de dolomitas (Modificado de Sibley & Gregg, 1987).

# Petrografía de inclusiones fluidas

# Reconocimiento de inclusiones fluidas

Cuando se observan en un microscopio petrográfico, la mayoría de las inclusiones pueden reconocerse por presentar límites contrastantes que marcan el borde de la cavidad de la inclusión. Esto se debe a una diferencia significativa en el índice de refracción entre inclusiones fluidas y el mineral contenedor. Las inclusiones de agua tienen índices de refracción entre 1.33 y 1.45, mientras que los minerales que las incluyen tienen índices de refracción entre 1.43 y hasta de 3.22 (Goldstein y Reynolds, 1994). Los hidrocarburos líquidos sin embargo, tienen índices de

refracción que pueden ser similares a los del mineral contenedor (Burrus, 1981). Una inclusión fluida típica contiene líquido claro brillante que domina en proporción sobre una burbuja pequeña de vapor o gas que es negra debido a reflexiones internas. Aunque la mayoría de los líquidos son incoloros, algunos hidrocarburos líquidos pueden tener colores que varían de café rojizo a amarillo.

En general los minerales diagenéticos de cristalización espática contienen las inclusiones más útiles comparados con los minerales de grano fino. Los tamaños de la mayoría de las inclusiones en este tipo de minerales varía de 2-7  $\mu$ , donde las inclusiones más pequeñas son por lo común más abundantes que las grandes. Las inclusiones menores de 1  $\mu$  no son posibles de estudiar, debido a las limitantes del microscopio óptico.

# Determinación del origen de inclusiones

El objetivo de la petrografía de inclusiones fluidas es determinar el tiempo de entrampamiento relativo a la formación del mineral contenedor. Existen tres opciones para el origen de una inclusión; primario, secundario, y pseudosecundario (ver figura II-3). Las inclusiones primarias se forman durante las etapas de crecimiento del mineral contenedor y representan los fluidos que le dieron origen, las secundarias se entrampan en fracturas la formación del cristal, formadas posteriormente а los fluidos entrampados no tienen relación con el origen del mineral. Finalmente existe otro grupo de inclusiones denominas pseudosecundarias que se atrapan en fracturas que se forman antes de que termine el crecimiento del cristal contenedor, por lo que están relacionadas a él genéticamente.



Figura II-3.- Tipo de inclusiones por su origen : p= primarias, s= secundarias ps= Pseudosecundarias (Tomado de Goldstein y Reynolds, 1994)

Las inclusiones primarias son las de mayor importancia en este estudio, se identifican relacionandolas a las zonas de crecimiento del cristal. Las zonas de crecimiento se evidencian petrográficamente por la distribución de inclusiones fluidas o sólidas que imitan las terminaciones cristalinas, o también pueden ser reconocidas por cambios composicionales revelados por el uso de otras técnicas como son imágenes por electrones electrodispersos, catodoluminiscencia y fluorescencia UV.

#### Ocurrencia de inclusiones primarias en dolomita

En adición a la relación con las zonas de crecimiento, existen otras características para el tipo de mineral contenedor, que son útiles para identificar inclusiones primarias. Goldstein y Reynolds, 1994 hacen una revisión de las ocurrencias más comunes de inclusiones fluidas en dolomita donde identifican 5 tipos principales (ver figura III-4). La dolomita

presenta una variedad de texturas que indican el origen primario de inclusiones fluidas. Como ocurre con todos los minerales, el criterio más importante para identificar inclusiones primarias es la distribución de inclusiones determinada por el crecimiento zonado. La zonación por crecimiento puede distinguirse por líneas cerradas que son paralelas a las caras cristalinas, como se muestran en la figura III-4. La ocurrencia más común de inclusiones fluidas primarias en dolomita son núcleos de inclusiones en forma de nube, barroca o rombohédrica rodeados de anillos más claros (ver figura III-4 a y b). Otras dolomitas pueden tener amplias zonas ricas en inclusiones que son interrumpidas tajantemente por zonas claras (ver figuras III-4 c, d y e). Algunas zonas angostas pueden estar definidas por una sola línea de inclusiones fluidas a lo largo de una zona de crecimiento (figuras III-4 f y g). Los cristales de dolomita pueden estar totalmente cubiertos por nubes de inclusiones fluidas y determinar el origen puede ser imposible debido a la presencia potencial de planos de inclusiones secundarias que no son fácilmente identificados (figura h). En muchos cristales de dolomita, un área interna de inclusiones fluidas elongadas es común y muestra un patrón de divergencia (figura III-4i).

Las inclusiones fluidas en dolomita pueden tener formas que varían de cristal negativo a extremadamente irregular. Algunas pueden ser elongadas en la dirección del crecimiento, o elongadas y divergentes si son atrapadas en una zona de reemplazamiento interno. La mayoría de las inclusiones primarias en dolomita son <5  $\mu$  (Goldstein y Reynolds, 1994).



Figura III-4.- Modo de ocurrencia de inclusiones fluidas primarias en dolomita : a y b) Núcleos ricos en inclusiones rodeados por bandas claras; c, d y e) Bandas ricas en inclusiones delimitadas tajantemente por bandas claras; f y g) Zonas de crecimiento definidas por líneas de inclusiones fluidas; h) Zonas de crecimiento cubiertas; i) Patrón de divergencia de inclusiones fluidas fluidas elongadas. (Tomado de Goldstein y Reynolds, 1994).)

## Catodoluminiscencia (CL)

# Principio físico e instrumentación

El término luminiscencia ha sido empleado para todo efecto de emisión de luz. Muchos minerales presentan este fenómeno al ser excitados por diversos tipos de radiación, entre los que se pueden mencionar haz de (termoluminiscencia), UV iones (ionoluminiscencia), calor luz (fotoluminiscencia/fluorescencia), rayos X (radioluminiscencia) y la denominada medio de haz de electrones excitación por un catodoluminiscencia.

La CL es el término usado para describir la emisión de luz de materiales cristalinos que han sido sometidos a excitación por un haz de electrones. Cuando este haz es enfocado sobre la muestra, una variedad de interacciones entre partículas ocurre, una parte de la energía es absorbida, otra es transmitida y otra es reflejada en forma de ondas o partículas. La figura III-5 es una ilustración esquemática de esta interacción haz de electrones-material sólido. Los electrones secundarios, electrones Auger, los rayos X y la luz son emitidos a partir del volumen excitado del material mientras que los electrones retrodispersos son reflejados como carga de energía producto de la interacción con el estado sólido. La luz emitida por esta interacción entre haz de electrones-muestra es la que constituye la catodoluminiscencia.



Figura II-5.- Representación esquemática de las energías emitidas por la interacción entre un haz de electrones contra una muestra (tomado de Walker y Burley, 1991).

Los requerimientos básicos para excitar CL en materiales cristalinos consisten de una fuente de electrones, una cámara de vacío para colocar la muestra que va a ser excitada y una ventana en esta cámara para observar

la luminiscencia. Sin embargo, la eficiencia con que la CL es producida varía con el diseño del equipo.

# Microscopio de cátodo frío

Este es el equipo usado en este trabajo y es el instrumento básico para análisis de CL. Consta de un microscopio Olympus, platina y luminoscopio marca PATCO, además posee una cámara fotográfica para toma de impresiones . Opera usualmente a un voltaje de 10-15 kV, y corriente de hasta 1A. En ocasiones este sistema no es muy estable y pueden resultar daño en la muestra causado por iones negativos particularmente cuando se trabaja a niveles de corriente alta.

# Microscopio de cátodo caliente

Estos instumentos tienen la capacidad para obtener fotomicrografias a color y análisis espectral de las emisiones de CL. El cañón de electrones la cámara de vacío y la columna del haz operan a alto vacío por medio de una bomba iónica o turbomolecular. El haz es mucho más estable y fácilmente ajustable debido a que el filamento del cañón posee un regulador de corriente. Además debido a las condiciones de alto vacío hay muy poca o nula producción de iones negativos. Por lo tanto las condiciones de excitación son óptimas para producir una luminiscencia de máxima intensidad con un mínimo de daño a la muestra.

# Catodoluminiscencia en el MEB (Microscopio Electrónico de Barrido)

La principal ventaja de estos sistemas sobe los instrumentos ópticos de cátodo frío o caliente es la alta resolución para la observación de zonas de CL y la comparación simultánea que puede lograrse con imágenes de electrones secundarios y retrodispersos en la misma área. La principal desventaja con este sistema es su naturaleza monocromática.

# CL en carbonatos

El efecto de catodoluminiscencia en los minerales puede deberse a dos causas principales; primero a la presencia de tierras raras como elementos activadores en los minerales o debido a distorsiones cristalinas que fungen como centros emisores de CL.

La propiedad de un mineral a ser luminiscente o no, está controlada por cualidades inherentes a los elementos traza que contienen. De esta manera se pueden tener activadores o inhibidores de la CL. Del efecto de uno de ellos o la combinación de varios dependerá la emisión de la CL, pudiendo ser débil, alta o no luminiscente.

Los activadores más comunes en carbonatos son elementos de transición y tierras raras, son comunes los activadores en óxidos binarios: Mn, Mn, Ag, Sn, Sb, Tl, PB, Cr, Fe, Co, Ni y un gran número de tierras raras. El activador más abundante e importane en calcitas y dolomías es el Mn. La emisión provocada por este elemento en carbonatos varía de rojo-naranja a amarillo-naranja en los valores de 570-640nm y 590-620 nm para la calcita y 640-680 nm en dolomita.

Los elementos que actúan como inhibidores en carbonatos y en la mayoría de los minerales dominados por oxígeno son Fe, Co, Ni y otros, donde el principal inhibidor de CL en carbonatos es el Fe, por lo que el color e intensidad de la CL estará básicamente gobernado por Mn y Fe (Walker y Burley, 1991).

La característica emisión de CL de amarillo a rojo es debida a la presencia de manganeso divalente en concentraciones de unas cuantas ppm a cerca de 1%. La precencia de Fe<sup>2+</sup> inhibe esta luminiscencia. La máxima

intensidad de CL parece ser controlada por la razón Fe/Mn, mientras que la intensidad de CL bajo este máximo es controlada por las cantidades absolutas de Mn para una razón dada de Fe/Mn. Las intensidades de Cl son por lo tanto una función de las concentraciones absolutas de Mn y Fe así como de las proporciones de Fe/Mn.

El ion  $Mn^{2+}$  por lo general muestra una fuerte preferencia para el sitio Mg en dolomita resultando en una emisión roja comparado con la calcita donde el  $Mn^{2+}$  está claramente en un sitio Ca. La banda de emisión debida al  $Mn^{2+}$  en los sitios Ca está en longitudes de onda más cortas que aquellas en calcita debido que el sitio Ca en dolomitas es ligeramente más grande que en calcita.

# Zoneamiento en minerales carbonatados

Los patrones de zoneamiento composicional en minerales carbonatados consisten de dos principales tipos que son diferenciados por sus arreglos de crecimientos espaciales e interfases de composición. El zoneamiento concéntrico existe donde la interfase de composición coincide con una superficie de crecimiento cristalino previa o existente, y esto provee de un registro temporal de la morfología cristalina. El zoneamiento concéntrico generalmente resulta de cambios en las propiedades del fluido (Reeder, 1991). Sin embargo el zoneamiento oscilatorio, no necesariamente resultan de cambios en las propiedades del fluido, sino más bien por cambios inherentes al mecanismo de crecimiento.

Con esta técnica se puede evidenciar los cambios en la química de los fluidos por la identificación de crecimientos episódicos evidenciados por bandas de diversa intensidad de luminiscencia en los cristales. Estas zonas muchas veces están acompañadas por inclusiones que siguen el

patrón de crecimiento. De esta manera se asegura que las inclusiones asociadas a las líneas de crecimiento cristalino reflejarán las condiciones del mineral que las aloja. Comúnmente se emplea para determinar el origen de inclusiones cuando no es posible hacerlo por petrografía ordinaria, sin embargo esta técnica no fue usada para este fin en este estudio debido a que las evidencias del origen primario son petrográficamente identificables, pero si se usó para determinar características texturales de las dolomitas.

#### Fluorescencia UV

La fotoluminiscencia está dentro de los procesos de luminiscencia y se origina por la excitación de fotones en lugar de electrones (catodoluminiscencia). Esta incluye la fluorescencia y fosforescencia, que son términos asignados para la emisión de luz inmediata y retardada respectivamente.

El equipo usado para los estudios de fluorescencia consta de un microscopio petrográfico que posee una lámpara de mercurio como fuente de iluminación. La luz incide en la muestra provocando una luminiscencia del material. Para este estudio se usó un filtro ultravioleta debido a que los hidrocarburos poseen la propiedad de fluorescer cuando son expuestos a esta excitación ultravioleta. El espectro de luz emitida puede ser cuantitativamente determinado por un espectrómetro, o cualitativamente determinado por un espectrómetro.

La composición de los hidrocarburos y por lo tanto su fluorescencia dependen del origen, madurez térmica, aspectos de migración y

degradación biológica (Allan y Wiggins, 1993). Además las inclusiones que contienen aceite por lo común fluorescen bajo tal iluminación ultravioleta (a 365 nm) debido a la presencia de hidrocarburos aromáticos y componentes de nitrógeno, azufre y oxígeno

# Fluorescencia y gravedad API

La gravedad API (American Petroleum Institute) es un coeficiente relacionado con la densidad del aceite (Bodnar, 1990; Tsui, 1990) (°API= 14.51/d-131.5) donde d es la densidad en gr/cm<sup>3</sup> a 60°F. El color de fluorescencia emitida varía con la gravedad API del hidrocarburo por lo que los aceites y condensados de alta gravedad API tienen la máxima emisión a longitudes de onda cortas, los de baja y mediana gravedad API tienen su emisión a longitudes de onda mayores, una comparación relativa de gravedad API-longitud de onda de fluorescencia la muestra la tabla de Riecker, 1962 (ver tabla II-1).



Tabla II-1.- Comparación de gavedad API-longitud de onda en fluorescencia emitida por inclusiones de hidrocarburos

Una comparación directa de la gravedad API-Color de fluorescencia se presenta en la figura figura II-6.

°API

METODOLOGIA Y CONSIDERACIONES TEORICAS

10 15 20 25 30 35 40 45 50



Color de fluorescencia

Figura II-6.-Relación entre gravedad API y color de fluorescencia para aceites bajo excitación UV (Tomado de Bodnar 1990).

Consecuentemente las inclusiones de HC emitirán colores de fluorescencia dependiendo de su composición general. Los hidrocarburos de composición más aromática (HC pesados) emiten colores amarillo y naranja, mientras que los de composición más alifática (HC ligeros) se dirigen hacia el extremo del azul o blanco (Guilhamou y otros, 1990).

# Microtermometría

La microtermometría es el método básico para todo estudio de inclusiones fluidas. Consiste en observar y registrar los cambios de fase de inclusiones fluidas cuando se someten a variaciones de temperatura por medio de la platina térmica.

Los análisis microtermométricos se llevaron a cabo en un sistema para estudio de inclusiones fluidas que consiste de una platina de calentamiento-enfriamiento marca Linkam (modelo THMSG-600) instalada
en un microscopio petrográfico convencional marca Nikon justamente en el lugar ocupado por la platina giratoria. Este microscopio tiene la peculiaridad de poseer un condensador especial para optimizar la resolución cuando se usan objetivos de alto aumento (80X o 100X, por ejemplo). La platina está conectada a un controlador de temperaturas por medio del cual se imprime calor a la muestra y a una bomba de enfriamiento que hace circular nitrógeno líquido sobre la muestra. Las temperaturas alcanzadas por ambos dispositivos varían en el rango de – 180 a 700°C. El equipo complementario lo conforman un circuito cerrado de TV, para monitorear los procesos de cambio de fase de las inclusiones, computadora y software especializado que permite el control total del funcionamiento de todo el equipo, así como la programación de ciclos de calentamiento-enfriamiento, almacén y tratamiento de datos, modelado de isocoras, cálculo de densidad y salinidad.

# Obtención y significado de la Temperatura de homogeneización (Th)

La temperatura de homogeneización (Th) es la temperatura a la cual una inclusión fluida de dos fases (líquido-vapor) se convierte en una fase, esto se logra en laboratorio calentando la inclusión por medio de la platina térmica. Si se trata de una inclusión de origen primario provee una estimación de la temperatura mínima de formación para el mineral contenedor.

Las condiciones termodinámicas del entrampamiento de una inclusión pueden ser representadas en un diagrama de fase como el de la figura (II-7a) Para ilustrar el comportamiento termodinámico de una inclusión y el significado de la temperatura de homogeneización se ha dibujado una isocora en el diagrama P-T. La isocora representa las temperaturas y

30

presiones a las que el fluido puede mantener su densidad a volumen constante.

Cuando una muestra de núcleo que contiene esta inclusión fluida es recuperada del pozo (punto A en las figuras II-7 a y b), el fluido viaja a lo largo de la isocora a través de temperaturas sucesivamente mas bajas hasta que este alcance la curva del punto de burbuja en el punto B de las figuras II-7 a y b. En este punto el fluido nuclea una burbuja de vapor. Como la muestra se enfrió con respecto de la posición que ocupaba en el pozo, el líquido se contrae y la burbuja se agranda conforme la inclusión continua sobre la curva del punto de burbuja hasta el punto C que es el estado correspondiente a las condiciones de superficie.

Este proceso se invierte en el laboratorio por medio del calentamiento de la inclusión al punto B, el punto al cual la burbuja desaparece y el fluido se convierte en una sola fase (ver también figura II-8). Este punto es la temperatura de homogeneización (Th), y es registrado como la temperatura mínima de entrampamiento, una aproximación a la temperatura real de entrampamiento.

Debido a que las isocoras son casi verticales en el rango de temperatura de mayor interés en geología petrolera (50-200°C) (Allan y Wiggins, 1993), la Th no subestima en gran medida la verdadera temperatura de entrampamiento. Para determinar con mayor precisión la temperatura de entrampamiento, se requiere de una estimación independiente de la presión de entrampamiento.

31



Figura II-7.- Comportamiento termodinámico de una inclusión fluida: a) Isocora en diagrama P-T; b) Esquema que muestra los cambios de fase en una inclusión fluida al ser movida a superficie. Ver explicación en el texto



Figura II-8.- Proceso de obtención de Th en laboratorio. A) inclusión fluida a temperatura ambiente, b y c) inclusión fluida en proceso de calentamiento, nóterse la disminución de la burbuja de vapor, d) homogeneización de fases líquido-vapor, obtención de Th a 105.8 °C.

# Obtención de la Temperatura de fusión (Tm) y Salinidad

La temperatura de fusión es la temperatura a la cual el último cristal de hielo en una inclusión previamente congelada desaparece (ver figura II-9). Por convención, la salinidad es calculada a partir de la Tm asumiendo que el fluido solo contiene agua y NaCl. Las salinidades son entonces expresadas como %  $P_{eq}$  NaCl equivalentes y pueden ser obtenidas de una gráfica, tablas (ver anexo 1) o calculada a partir de la ecuación de Bodnar, 1992.

Salinidad (%  $P_{eq}$ ) = 1.78 Tm - 0.0442 Tm + 0.000557 Tm

Sin embargo debido a que la mayoría de los fluidos diagenéticos contienen algo más que Na y Cl los valores de Tm no pueden ser convertidos a salinidades verdaderas usando la ecuación. Las curvas que se muestran en la figura II-10 ilustran que la Tm varía tanto con la salinidad de las inclusiones fluidas como con la composición. La composición de las sales mayores dentro de una inclusión fluida pueden ser obtenidas por la medición de la temperatura de la primera fusión, conocida como la temperatura eutéctica, o Te. Los valores para los sistemas sal-agua considerados más relevantes en el estudio de inclusiones fluidas acuosas se presentan en la tabla II-2.



Figura II-9.- Obtención en laboratorio de la temperatura de fusión de hielo (Tm): a) Inclusión fluida a temperatura ambiente; b) Congelamiento de la inclusión donde se observan cristales de hielo; c) Disminución de los cristales de hielo al ganar temperatura en el proceso de descongelamiento; d) Fusión del último cristal de hielo y obtención de Tm.



Figura II-10.- Variación de sales mayores con respecto a la temperatura de fusión (Tm) y salinidad (tomado de Crawford, 1981).





El Te es difícil de observar, puede solo ser medido en inclusiones grandes (que son raras en ambientes diagenéticos). En la literatura el Te es raramente reportado en minerales carbonatados. La práctica más común es convertir los datos de Tm a salinidades para valores de Tm por debajo de -20.8 °C, y por encima de esta temperatura reportar solo Tm.

Finalmente es importante mencionar que los datos de Th y Tm obtenidos deben corregirse usando una curva de calibración para el equipo, construida con estándares de punto de fusión conocido, con la finalidad de tener una base de referencia para el manejo de resultados. Para este trabajo se construyó la curva de calibración que se presenta en el anexo 2. Los estándares utilizados son los de Bodnar para los puntos 100, 200 y 300°C, y para los puntos a bajas temperaturas se usó agua bidestilada para el 0°C y estándares de inclusiones de CO<sub>2</sub> para el punto –56.6°C.

#### **Cambios post-entrampamiento**

Para que los datos de Th y Tm sean útiles para descifrar las condiciones originales de temperatura y salinidad de fluidos atrapados en las inclusiones fluidas se debe cumplir con las siguientes premisas: 1) las inclusiones fluidas deben haberse atrapado inicialmente como una fase única homogénea, 2) deben conservar su densidad y volumen y no haber interactuado con otros fluidos. Esta última solo se cumple si la cavidad de la inclusión no ha sufrido cambios post entrampamiento como son la expansión de la inclusión (stretching) o la fuga del fluido (leaking) (Crawford, 1981).

El stretching es el efecto de incremento de volumen de la cavidad de la inclusión que trae como consecuencia una disminución de la densidad de

37

la inclusión y por lo tanto un incremento en Th. Existen numerosos trabajos que demuestran que este mecanismo ocurre en la naturaleza (Bodnar y Bethke 1984, Reeder y Ward 1985, Ulrich y Bodnar, 1988). La figura II-11 ilustra el proceso de stretching en la naturaleza. Una inclusión fluida es atrapada durante el sepultamiento en el punto A. Si la inclusión sufre sepultamiento adicional la presión de la inclusión se habrá aumentado grandemente. Si la presión interna causa la expansión de la cavidad de la inclusión decrecerá. Si esta inclusión posteriormente fuera levantada y por lo tanto enfriada, intersectaría la curva de líquido/vapor y nuclearía una burbuja de vapor (punto B') y por lo tanto la medición fluida originalmente entrampada (punto C). Así el resultado del incremento de volumen de la inclusión con el sepultamiento será una Th mayor para cada inclusión que ha sufrido stretching.



Figura II-11.- Efecto del stretching en una inclusión fluida (ver explicación en el texto).

# Decrepitación y relleno

Para este caso, la inclusión que ha decrepitado por sobrecalentamiento natural (por ejemplo con el sepultamiento), puede o no conectarse con los fluidos porales de sus alrededores. La figura II-12 muestra para A-B-C una inclusión fluida que no ha sido modificada, y para A´-B´-C´ la inclusión ha sido modificada en su composición y condiciones de P-T. Para este último caso la fractura alcanza el borde de la cavidad de la inclusión en el punto X , la inclusión entonces puede equilibrarse con los fluidos porales y los fluidos dentro de la inclusión posiblemente alcanzarán una composición y densidad idéntica a los fluidos porales de los alrededores (A´).

Bajo este mecanismo, una inclusión puede cambiar totalmente por el relleno de fluidos tardíos de sepultamiento. Este mecanismo de pérdida y relleno de las inclusiones, ha sido identificadio por estudios empíricos (Goldstein 1986<sup>a</sup>, 1988, 1990) y experimentales (Comings y Cercone 1986).



Figura II-12.- Efecto de rompimiento y relleno de una inclusión fluida (leaking). Ver explicación en el texto

# Graficas de Th-Tm

Las gráficas Th-Tm pueden ser usadas para identificar si las inclusiones fluidas han sufrido stretching o leaking durante el sepultamiento. Por lo que las gráficas Th-Tm revelan información concerniente a la historia que ha tenido una inclusión posterior a su entrampamiento. En ambientes sedimentarios es común que las inclusiones sean sepultadas profundamente, llevando con esto cambios en sus condiciones internas de presión y temperatura. Bajo tales circunstancias, las inclusiones fluidas son sobrepresurizadas, y la cavidad del fluido puede sufrir stretching, o aún hridrofracturamiento (Burrrus, 1987).

Como se mencionó anteriormente cuando ocurre stretching el fluido de la inclusión no se escapa, pero las condiciones de P-T cambian debido al incremento de volumen de la cavidad. Esto produce un incremento en la medición de Th. Cuando el hidrofracturamiento toma lugar, el fluido en la inclusión escapa y se intercambia con el fluido del ambiente poral. Esto produce nuevos Th y Tm.

En los diagramas Th-Tm, los datos que no han estado sujetos a stretching o a leaking proyectan un patrón circular (ver figura II-13a). Las muestras que han estado sujetas a stretching muestran gran variación en Th, pero invariable Tm (Goldstein y Reynolds, 1988). Por lo que el conjunto de datos adopta la dirección del eje de la temperatura (ver figura II-13b).

Las inclusiones que han escapado y vuelto a rellenar generalmente trazan un tren linear hacia mayores valores de Th-Tm (ver figura II-13c), debido a que los fluidos diagenéticos comúnmente incrementan su temperatura y salinidad durante sepultamiento progresivo en una cuenca (Allan y Winggs, 1993).

Finalmente, el conjunto de datos de poblaciones compuestas por inclusiones que han sufrido stretching e inclusiones que se han vuelto a llenar por fluidos nuevos, se arreglan de forma triangular entre dos líneas que convergen hacia su parte inferior en un punto que representa las condiciones originales de Th y Tm (ver figura II-13d).



Figura II-13.- Diagramas Th-Tm: a) Representa la población original de inclusiones fluidas; b) Población de inclusiones que han sufrido stretching; c) Población de inclusiones que se han fracturado y vuelto a rellenar y d) Población de inclusiones que han experimentado stretching y fracturamiento-relleno (Modificado de Goldstein y Reynolds, 1994).

Debido a que solo una parte de la población de las inclusiones fluidas sufren reequilibrio (cambio a nuevas condiciones de P-T) durante el sepultamiento, y debido a que el reequilibrio es un proceso por etapas que depende del tamaño y forma de la inclusión, los patrones de datos de inclusiones fluidas pueden registrar varios episodios de la historia de una cuenca reflejados en inferencias tectónicas, diagenéticas y de termicidad.

# RESULTADOS

## PETROGRAFIA DE DOLOMITAS

### Clasificación textural de dolomitas

Las dolomitas estudiadas se muestran como producto de procesos de reemplazamiento de tipo destructivo, selectivo y de dolomitización penetrante que afectan total o parcialmente aloquímicos y matriz, a su vez también ocurren como cemento rellenando de manera parcial vúgulos y fracturas. Los estudios petrográficos fueron realizados considerando los criterios de la clasificación de Sibley y Gregg, 1987 (ver en el capítulo de metodología), a partir de los cuales se reconocieron seis texturas principales que se describen a continuación:

#### Textura 1

Dolomita unimodal muy fina  $(<10\mu)$  planar , previa a la dolomitización asociada a HC. Este tipo de dolomita ha sido observada en la matriz de las muestras M-1, M-2, M-3, M-5, M-6, M-7, M-8 y M-10.



#### Textura 2

Dolomita polimodal gruesa (100µ-1mm), no planar con cristales de bordes claros y núcleos turbios que sobreviven a reemplazamiento intenso asociado a fracturas y vúgulos. Este tipo de dolomita se presenta en las muestras M-2, M-3, M-5 y M-7.



# Textura 3

Mosaico de dolomita polimodal gruesa ( $100\mu a 400\mu$ ) no planar con cristales que aumentan de tamaño hacia zonas de fractura o vúgulos. Las muestras M-2, M-5 y M-7 contienen este tipo de dolomita.



#### Textura 4

Dolomita polimodal de cristalización media a gruesa (300-1000  $\mu$ ), no planar con cristales de núcleos ligeramente turbios y caras curvadas que rellenan parcialmente vúgulos y fracturas, asociada a HC. Esta dolomita está presente en las muestras M-1, M-2, M-3, M-7, M-8 y M-10.



#### Textura 5

Dolomita polimodal fina (30-80µ), no planar en los cristales de mayor tamaño, ocupa espacios intrercristalinos de otras dolomitas, porosidad producida por disolución y fracturas. También ocurre como sobrecrecimientos claros de otras dolomitas, asociada a HC. Ha sido observada en las muestras M-1, M-3, M-6, M-7 y M-8.



RESULTADOS

#### Textura 6

Dolomita polimodal de cristalización muy gruesa (1-2mm), no planar con cristales de caras curvadas y extinción ondulante, asociada a HC. Este tipo de dolomita únicamente fue observada en la muestra M-4.

po de dolomita únicamente fue oservada en la muestra M-4.



## Generaciones de dolomitas

El análisis petrográfico de las muestras permitió reconocer dos eventos principales de dolomitización tomando como base las relaciones texturales entre los diversos tipos de texturas reconocidos:

#### Dolomita I (DI)

Se identifica como evento de dolomitización DI a las texturas 2, 3 y 4, por presentar evidencias petrográficas de continuidad entre su crecimiento pasando gradualmente de una textura a otra con el aumento de tamaño de cristal y la disminución de impurezas en el núcleo como puede ser material calcáreo, arcilloso o de dolomita preexistente (ver figuras III-1a y b). Estas dolomitas presentan las características distintivas de dolomita tipo barroca descrita por Radke y Mathis (1980) como son cristales combados con extinción ondulante, formas que varían de rombohédricas con caras ligeramente curvadas hasta las típicas formas de "silla de montar" representada por la textura 6.

#### Dolomita II (DII)

Posterior al desarrollo de la dolomita I ocurre una dolomita limpia, sin vestigios de material previo en sus núcleos. Esta dolomita corresponde a la textura 5 y sus principales modos de ocurrencia son sobrecrecimientos que ocupan la porosidad producida por superficies de disolución de la DI, precipitación de cemento en forma de cristales pequeños inmersos en hidrocarburos que quedaron atrapados mediante el sello de la porosidad intercristalina y el relleno de fracturas (ver figura III-2).



Figura III-1.- Relación paragenética entre texturas agrupadas en DI. a) Evidencia petrográfica que muestra la relación genética entre las texturas T-1,T-2,T-3 y T-4 asociadas a porosidad vugular. b) Detalle entre texturas donde puede apreciarse el incremento paulatino en el grado de dolomitización desde T-1 hasta T-3. La barra indica 100µ.



Figura III-2.- Figuras que muestran dos generaciones de dolomitas. a) La imagen muestra la relación paragenética entre la dolomita DI y DII, ambas generaciones separadas por una superficie de disolución (sd) ; b) Detalle de la superficie de disolución (sd); c y d) Ocurrencia de DII en porosidad intercristalina de DI; e) La dolomita DII se presenta rellenando una fractura que corta a la dolomita DI.

# ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA (EDAX)

Los análisis por EDAX, fueron realizados con el objeto de corroborar la composición de las fases mineralógicas identificadas por petrografía y por otro lado identificar si existía variación composicional importante entre las generaciones de dolomitas diferenciadas por petrografía.

Debido a que los resultados obtenidos por este tipo de analizador son semicuantitativos no se hizo un análisis detallado de barrido en toda el área de los cristales. El punto de análisis se tomó en un punto intermedio entre el centro y el borde de los cristales, tanto para las dolomitas tipo DI como para DII. Los resultados están dados en valor porcentual por elemento para Ca y Mg en la tabla III-1 (ver en el anexo 3 tabla completa de valores y espectogramas ).

Muestra	Dolomita	% Ca	% Mg	Ca/Mg	Mg/Ca
1.		11.58	9,2	1.2587	0.7945
2	Dl	10.59	8.81	1.2020	0.8319
· <b>3</b> · ' ,	ĎI	10.24	9.12	1.1228	0.8906
3 (1997) 1997 - State St	DI	12.57	12.6	0.9976	1.0024
`, <b>4</b> , `	DI	10.23	9.15	1.1180	0.8945
liciteration <b>5</b> and decision Grand Martin Andreas	de la Distanti	10.52	9.37	1,1227	0.8907
6	DI	9.77	8,78	1.1127	0.8987
	DI	10.58	9.09	1.1639	0.8592
·	DÎI	9.16	9.13	1.0038	0.9962
64.544 <b>8</b> 1.545	DI un	8.55 m	8.66	0.9873	1.0129
10	DI	10.38	9.01	1.1521	0.8679

#### Tabla III-1.- Resultados de EDAX para los elementos calcio y magnesio

Estos resultados se graficaron en la figura III-3 y como se puede observar los resultados del análisis en DII de Ca/Mg ≈1 se separan de los valores determinados para las muestras que contienen DI, los cuales están más enriquecidos en Ca.

**RESULTADOS** 





# Catodoluminiscencia

En general la catodoluminiscencia emitida por las muestras se presentó en tres modalidades:

-Catodoluminiscencia color amarillo producida por material compuesto por calcita que no llegó a ser reemplazado por dolomita (figura III-4a).

-Dolomitas que luminescen en rojo intenso evidenciando alta concentración de la relación Mn para una razón de Fe/Mn (figura III-4b).

-Dolomita zonada, ocurre en sobrecrecimientos donde una banda no luminiscente (presencia de  $Fe^{2+}$ ) se presenta en contacto con superficies de disolución y es seguida por una banda luminiscente (ver figuras III-4c y III-5a-c). También ocurre en cristales zonados concénticamente que contienen una parte central no luminiscente y una parte externa que luminesce en rojo (ver figura III-5d), patrón similar al que se presenta en sobrecrecimientos.

Las dolomitas que luminecen en rojo corresponden a las texturas determinadas petrográficamente 1, 2, 3, 4 y 6 (o sea DI) estas dolomitas presentan luminiscencia uniforme a excepción de la textura 2 que en ocasiones su núcleo luminesce en color amarillo lo cual es muestra de material remanente de composición calcítica. La textura 5 (DII) es la que corresponde al material de luminiscencia concéntrica cuando se presentan cristales completos, o dolomita con una banda no luminiscente seguida por una que luminesce en rojo. Esta dolomita se ocurre como cementante y también en continuidad a la dolomita no zonada, el límite entre ambas está bien definido por una franja no luminiscente que es equivalente con el núcleo de los cristales zonados. A su vez esta franja no luminiscente ha

sido encontrada en otras muestras (muestras 1, 4, 6, 7 y 8) lo que permite dar un seguimiento espacial tanto de esta dolomita como de la que le precede dentro del área que abarcan las muestras estudiadas.



Figura III-4.- Diversos tipos de texturas evidenciadas por catodoluminiscencia. a) Muestra parcialmente dolomitizada donde la dolomita luminece en rojo mientras que material compuesto de calcita luminece en amarillo; b) Dolomitización profunda evidenciada por la luminiscencia roja uniformemente emitida por toda la muestra; c) Tres tipos de luminiscencia se pueden observar en la imagen, una luminiscencia roja intensa la cual es bordeada por luminiscencia opaca, y ésta a su vez es seguida por una banda no luminiscente para terminar con luminiscencia opaca. La barra indica 500µ



Figura III-5.- Detalle de luminiscencia entre dolomitas DI y DII. a, b, y c) Sobrecrecimientos de dolomita que luminecen en rojo seguidos por una banda de dolomita no luminiscente (nl) y terminando con dolomita luminiscente; d) dolomitas zonadas con centros no luminiscentes correspondientes a la generación DII.

#### ESTUDIOS DE INCLUSIONES FLUIDAS

#### Origen y tipo de inclusiones fluidas

La petrografía de inclusiones fluidas se realizó tomando en cuenta las generaciones de dolomitas identificadas. Los cristales de ambos tipos de dolomita contienen inclusiones fluidas de origen primario. En la dolomita DI la mayoría de las inclusiones se atraparon durante episodios correspondientes al crecimiento cristalino (ver figura III-6a y b). Este crecimiento es delineado principalmente por la ocurrencia de inclusiones de arcilla con arreglo concéntrico y en ocasiones también por las mismas inclusiones de agua o aceite. Por otro lado la dolomita tipo II se caracteriza por presentar inclusiones primarias en el centro de cristales (ver figura III-6c-d). Las inclusiones secundarias fueron escasas y se descartó su uso en este trabajo.

Petrográficamente se pudo identificar dos grupos composicionales de las inclusiones presentes en las muestras; inclusiones fluidas que contienen agua e inclusiones con hidrocarburos:

#### Inclusiones de H<sub>2</sub>O

La dolomita DI contiene Inclusiones fluidas bifásicas de forma generalmente rectangular, aunque también ocurren en forma irregular. Las inclusiones en este tipo de dolomita se presentan en dos modalidades; a) inclusiones de 6-10 $\mu$  con proporción variable en sus fases líquido-vapor y b) inclusiones bifásicas <6 $\mu$  con proporción vapor-líquido constante de aproximadamente 1/10. Las primeras son las más abundantes entre las muestras, mientras que las últimas son de ocurrencia escasa a rara. En la dolomita DII las inclusiones identificadas poseen forma de cristal negativo, ocurren como inclusión única en el centro de cristales, son bifásicas con proporción constante entre líquido-vapor. Su tamaño varía entre  $10 y 20\mu$ .

# Inclusiones de hidrocarburos

Las inclusiones de HC se presentan en fase líquido-vapor y en fase líquidogas cuando contienen metano, siguen las líneas de crecimiento de los cristales o bien se presentan en el centro de los mismos (figura III-7). También ocurren inclusiones que se forman en el centro de cristales y continúan hasta el borde de éstos. Hay una clase especial de inclusiones primarias que quedaron atrapadas en los espacios intercristalinos de las dolomitas. También ocurren inclusiones incoloras que contienen hidrocarburos de composición ligera.

En la DI estas inclusiones son bifásicas color café e incoloras con fases líquido-gas de proporción variable, su tamaño varía de 6-30 $\mu$ . Estas inclusiones ocurren en grado moderado a abundante en las texturas 2 y 4. La muestra con mayor contenido de inclusiones de HC es la M-3.

Para la DII las inclusiones son bifásicas color café con fases líquido-gas de proporción variable, su tamaño varía de 10-50µ. La mayor abundancia de estas inclusiones se presenta en las muestras M-3 y M-6.



RESULTADOS

Figura III-6.-. Fotomicrografías que muestran el modo de ocurrencia de inclusiones fluidas primarias: a y b) Inclusiones que siguen líneas de crecimiento en dolomita tipo DI; c,d,e) Inclusiones que ocurren en el centro de cristales en dolomita tipo DII.



Figura III-7.- Modo en que se presentan las inclusiones fluidas de hidrocarburos. a) Siguiendo líneas de crecimiento de los cristales; b) Se presentan en el centro de cristales de la DII; c) fluidas espacios Atrapamiento de inclusiones en los intercristalinos, d) Inclusiones fluidas que ocurren como una fractura rellena de fluido donde han precipitado fases de mayor densidad; e) Inclusiones fluidas bifásicas que contienen hidrocarburos líquidos con burbuja de hidrocarburo en fase vapor; f) Inclusiones fluidas donde la fase dominante es una burbuja de gas (metano) sobre hidrocarburo líquido.

# Fluorescencia de inclusiones de HC

Empleando la técnica de fluorescencia se reconocieron y estudiaron las inclusiones fluidas de hidrocarburos presentes en los cristales de dolomita. La fluorescencia emitida varía en una gama de colores que incluye rojo, naranja, amarillo azul y blanco (figura III-8). De acuerdo al color y por orden de aparición en la relación paragenética de los cristales se pudieron diferenciar diversas familias de inclusiones.

Familia I.- Inclusiones de composición muy pesada que no fluorescen e inclusiones de fluorescencia roja y naranja.

Familia II.- Inclusiones que fluorescen en color amarillo.

Familia III.- Inclusiones que fluorescen en color azul y blanco.

Las inclusiones de los diversos colores de fluorescencia se cuantificaron por cristal y se obtuvo un promedio en porcentaje para cada familia presente en cada muestra (ver tabla III-2). Estos resultados fueron graficados en los diagramas circulares de la figura III-9. Estas gráficas muestran una composición de hidrocarburos predominantemente aromática, por la abundancia de inclusiones de fluorescencia amarilla en todas las muestras (sobre todo en la DII).

El arreglo paragenético en que ocurren estas inclusiones para la dolomita DI muestra que las inclusiones color naranja corresponden a un emplazamiento inicial de HC, seguido de un llenado más abundante por inclusiones amarillas y finalmente un emplazamiento de escasas inclusiones de fluorescencia azul (figura III-10). La dolomita DII presenta abundantes inclusiones color amarillo.

57



Tabla III-2.- Ocurrencia en porcentaje de inclusiones de hidrocarburos por mineral y para cada muestra.

RESULTADOS

Figura III-8.- Ocurrencia de inclusiones de hidrocarburos. Como se observa la variedad de colores de fluorescencia es indicativa de que se presentan inclusiones que abarcan todo el rango de composición y de gravedad API, partiendo desde inclusiones no fluorescentes o que fluorescen en café hasta inclusiones de composición muy ligera que fluorescen en blanco. En ese mismo sentido el grado de madurez de hidrocarburos se incrementa a partir de **a** hasta **i.** En **e** la inclusión posiblemente ha sufrido un "cracking" interno por lo que presenta dos composiciones distintas evidenciadas por los dos colores de fluorescencia.

RESULTADOS





Figura III-9.- Representación esquemática de abundancia relativa de familias de inclusiones de hidrocarburos definidas por fluorescencia para cada muestra. Además se muestra la relación composicional del hidrocarburo con respecto a su gravedad API.



RESULTADOS

Figura III-10.- Imagen que muestra la relación paragenética entre las inclusiones que fluorecen en amarillo hacia el centro del cristal y las inclusiones de fluorescencia azul en el borde del cristal.

# Microtermometría

#### Temperaturas de homogeneización

Las mediciones de Th fueron realizadas sobre inclusiones primarias que petrográficamente no presentaban evidencias de reequilibrio (cambio a nuevas condiciones de P-T), las cuales mostraban proporción constante entre sus fases líquido-vapor. Se empleó una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}$ C/min hasta obtener la homogeneización de fases por observación directa de inclusiones mayores a 6µ. La Th en inclusiones <6µ fue tomada calentando a incrementos de 1°C y registrando el valor medio entre la temperatura más alta donde la burbuja de vapor se observó y la temperatura más baja donde desaparece ésta (aplicación del método de cicleo de Goldstein y Reynolds, 1994). Aplicando estos procedimientos 4 de 5 mediciones fueron reproducidas con una precisión de  $\pm 1^{\circ}$ C. Se obtuvieron más de 200 lecturas de Th sobre inclusiones primarias (ver anexo 4).

Los resultados varían en un rango de 80° a 115 °C. Las temperaturas para cada muestra se graficaron en los histogramas de la figura III-11, donde pueden diferenciarse los eventos térmicos principales de precipitación de dolomita a 80-120°C para la DI y 90-105°C para DII.

#### Salinidad

Los resultados de salinidad se presentan en la figura III-12. La salinidad en inclusiones de los pozos estudiados varía de 2-8 %  $P_{eq}$  NaCl, sin embargo como puede apreciarse en los histogramas individuales de la figura III-12, la salinidad predominante para DI es de 4-7 %  $P_{eq}$  NaCl, y los valores para la DII fluctúan entre 5-8 %  $P_{eq}$  NaCl.

RESULTADOS



Figura III-11.- Histogramas de frecuencia que muestran las temperaturas de homogeneización (Th) medidas en inclusiones fluidas para cada núcleo. Para DI en azul y DII en rojo.

RESULTADOS





# MINERALOGÍA POST DOLOMITIZACIÓN

Siguiendo con la secuencia paragenética de DI y DII, en algunas muestras se encontró precipitación de anhidrita o calcita en porosidad remanente dejada por DI DII entre vúgulos y fracturas

# Anhidrita

La anhidrita se precipita en espacios vugulares a continuación de la dolomitización DI en la muestra M-10. Los cristales varían desde  $300\mu$  a >2mm. Estos cristales contienen inclusiones fluidas de HC de origen secundario que fluorescen en color amarillo (figura III-13). No se obtuvieron resultados microtermométricos.

#### Calcita

Se han reconocido calcita que precipita inmediatamente después de DII y se presenta rellenando fracturas en la muestra M-9. Esta calcita ocurre en grandes cristales de hasta 2cm (figura III-14a). No luminece, contiene inclusiones fluidas de agua y de hidrocarburos. Las inclusiones de agua son de origen primario y se presentan siguiendo líneas de crecimiento como se muestra en la figura III-14b. Por otro lado las inclusiones de hidrocarburos son de origen secundario y se presentan en fracturas (figura III-14c y d). Las temperaturas obtenidas varían de 100-110°C.

#### Cuarzo

El cuarzo ocurre reemplazando a dolomita en la muestra M-8, precipita en vúgulos (figura III-15a y b). Su origen diagenético lo comprueba su no luminiscencia, contiene inclusiones primarias de agua (figura III-15c) con Th de 90 a °100°C. No se obtuvieron resultados de salinidad. Este mineral también presenta inclusiones de hidrocarburos de origen incierto. Algunas
de estas inclusiones conservan forma de gota lo que prueba que no han sufrido "necking-down" (figura III-15d). Las inclusiones de HC fluorescen

RESULTADOS

en color amarillo.





Figura III-13.- Relación paragenética entre dolomita y anhidrita. a) Imagen donde se puede observar que la anhidrita (anh) precipita posterior al dolomita (dol). B) Detalle que muestra corrosión de dolomita por anhidrita; c) presencia de inclusiones fluidas de hidrocarburos (IF-HC) en la anhidrita.



RESULTADOS

Figura III-14.- Inclusiones fluidas en calcita. a) Imagen que muestra la calcita con fracturas que contienen inclusiones fluidas, b) Detalle donde se muestran inclusiones fluidas asociadas a líneas de crecimiento; c) Detalle de inclusiones fluidas de hidrocarburos entrampadas en fracturas; d) la imagen muestra inclusiones que contienen hidrocarburos con agua.



Figura III-15.- Cuarzo diagenético. a) Alteración de la dolomita por cuarzo; b) Cuarzo rellenando espacios porosos donde se pueden apreciar delineamientos del crecimiento cristalino; c) Inclusiones fluidas asociadas a lineas de crecimiento cristalino; d) imagen que muestra detalles de inclusiones fluidas de hidrocarburos que se atraparon con forma de gota.

# DISCUSION

#### DIAGENESIS DURANTE EL EMPLAZAMIENTO DE PETRÓLEO

#### Dolomita de sepultamiento

Los estudios petrográficos, EDAX, de catodoluminiscencia y microtermométricos muestran evidencias de la formación de dos importantes generaciones de dolomitas DI y DII. Las altas temperaturas, salinidades moderadas, e inclusiones fluidas de hidrocarburos en ambos tipos de dolomitas permite clasificarlas por su origen como dolomitas de sepultamiento (ver Allan y Wiggins, 1993)

#### Dolomita tipo DI

Los estudios microtermométricos mostraron para DI un rango de temperaturas mínimas de formación desde 80°C hasta 120°C, este rango de temperaturas puede ser explicado considerando un periodo de tiempo amplio para la dolomitización lo que es apoyado por la formación de las texturas T-2, T-3 y T-4 en las cuales se hicieron las mediciones microtermométricas. El rango de salinidades de 2-7%  $P_{eq}$  NaCl también sugiere que la formación de la dolomita se llevó a cabo a través de una evolución de la química de los fluidos por su paso a ambientes de mayor profundidad

Lo anterior se ve reflejado también en las gráficas Th-salinidad mostradas en la figura IV-1, los datos que proyectan un patrón circular evidencian inclusiones fluidas que no han estado sujetas a reequilibrio y que los

DISCUSION















Figura IV-1.- Diagramas Th-salinidad donde se observa gran concordancia entre los fluidos, excepto para la muestra M-3, donde con el incremento de la temperatura los fluidos se hacen más salinos.

fluidos que representan podrían estar relacionados genéticamente. La gráfica del M-3 muestra un patrón que refleja evolución de los fluidos, convirtiéndose más salinos a medida que se incrementa la temperatura, evidencia posible de las condiciones cambiantes en las etapas de crecimiento de la dolomita. De igual manera Las Th con incremento paulatino hacia los bordes de cristales en DI son evidencia de sepultamiento. También existen otras evidencias de sepultamiento como lo son la presencia de estilolitas afectando dolomitas en la muestra M-7 (figura IV-2).

DISCUSION



Figura IV-2.- Estilolita en cristales de dolomita de la muestra M-7 que evidencia el grado de sepultamiento a que fue sometida la muestra El hecho de que DI contenga inclusiones fluidas de HC de origen primario le asigna una sincronía con el emplazamiento de hidrocarburos (Ver figura IV-3).



Figura IV-3.- Entrampamiento de inclusiones fluidas de aceite contemporáneo a la formación de la dolomita

# Cambios en la química de los fluidos

Después del desarrollo de la DI ocurre un evento de cambio en la química de los fluidos, este cambio se manifiesta primero sobre DI y consecuentemente en la composición de la nueva dolomita que precipita (DII). En el primer caso la primera generación de dolomitas DI es discontinuamente sobrecrecida por dolomita DII. El contacto discontinuo se manifiesta con superficies de disolución. Tal evento de disolución pudo haber generado en parte, la porosidad y el magnesio necesarios para la precipitación de DII.

DISCUSION

En los estudios de catodoluminiscencia, las texturas agrupadas en DI muestran una respuesta luminiscente en rojo indicando que contiene mayores concentraciones de Mn que Fe, y por consiguiente el Mn puede luminiscencia. Esta luminiscencia roja seguida activar esa de luminiscencia roja opaca hasta la no luminiscencia es consistente con un incremento en el contenido de fierro, reflejando el efecto inhibidor del Fe sobre la luminiscencia en las superficies de disolución que provoca el nuevo fluido sobre la dolomita DI. Una marcada zonación química existe comúnmente entre cristales individuales y pueden indicar cambios abruptos en la química de los fluidos porales. Esto es particularmente evidente en cristales que muestran la banda no luminiscente en la transición de dolomita DI a DII, y donde se presentan los cristales zonados. Por todo lo anterior, en general, hay un incremento en la substitución de Fe y Mn durante una dolomitización progresiva. Además los estudios de EDAX muestran que el contenido de calcio de las dolomitas decrece y el Mg se incrementa con el paso de DI a DII.

Este cambio en la química de los fluidos posiblemente está también relacionado a la incursión masiva de hidrocarburos al yacimiento

evidenciados por el incremento drástico en la cantidad y tamaño de inclusiones fluidas de HC.

DISCUSION

#### Dolomita tipo DII

Las temperaturas y salinidades encontradas en DII de 90°C-115°C similares a los valores de más altos de la DI y considerando su origen posterior, sugieren que la DII se formó durante cese de sepultamiento y/o durante el levantamiento de la zona. Así mismo las salinidades de 5-8%  $P_{eq}$  de NaCl entran en concordancia con fluidos más evolucionados o de mayor profundidad encontrados para DI.

Los diagramas de Th-salinidad también muestran el grado de saturación de NaCl del fluido que originó las dolomitas. Como se puede apreciar en la figura IV-1, los valores están distantes a la saturación (25%  $P_{eq}$  NaCl), y más bien corresponden a fluidos salinos que en la mayoría de los casos no alcanzan el doble de la salinidad del agua de mar. La comparación de estos valores con los de otros ambientes (ver figura IV-4) sugiere un origen de fluidos salinos a profundidad.



Figura IV-4.- Ubicación de la salinidad de las dolomitas en relación a los rangos de salinidad para diferentes tipos de aguas.

DISCUSION

#### Saturación de hidrocarburos VS inhibición de cementación

El modo de presentarse y la abundancia de inclusiones fluidas de HC en DII indican que la precipitación de la dolomita ocurrió en presencia de una gran saturación de petróleo (figura IV-5).

La dolomita DII que precipita en fracturas y porosidad intercristalina, muestra cristalización fina que puede ser el resultado de una alta densidad de sitios de nucleación lo que implicaría una sobresaturación de la solución dolomitizante (ver Sibley y Gregg 1987; Amthor y Friedman, 1992), sin embargo el crecimiento de esos cristales es inhibido en un medio que contiene gran cantidad de hidrocarburos. También existen otras evidencias petrográficas que muestran la inhibición del crecimiento de la dolomita DII debida a gran saturación de aceite donde durante el crecimiento cristalino la incursión de inclusiones de HC paulatinamente va incrementándose hasta que cesa la precipitación del cementante, ver figura IV-5c. Otro ejemplo de precipitación durante gran saturación de HC son las inclusiones en porosidad intercristalina como las mostradas en la III-7c, donde películas de fluidos intersticiales remanentes figura pudieron dar origen al sellado de la garganta de poro y consecuente formación de la inclusión fluida. De lo anterior se desprende que aunque hava inhibición de crecimiento de dolomita, la diagénesis no se detuvo al 100% precipitando al menos porciones ínfimas de cementante. Karlsen y otros (1993) opinan que la diagénesis procede utilizando películas de agua residual aún bajo alta saturación de petróleo (por encima del 80%).



Figura IV-5.-Dolomita originada en presencia de alta saturación de hidrocarburos. a) Precipitación de DII frente a una gran saturación de hidrocarburos; b) Inclusión de hidrocarburos en la parte central de un cristal de dolomita DII evidenciando la gran saturación de HC en que precipita ésta; c) Gran cantidad de HC acompañan la precipitación de DII al punto de inhibir la precipitación de la misma en la parte central de la imagen.

#### Emplazamiento de hidrocarburos

#### Composición de hidrocarburos y gravedad API

Las inclusiones de petróleo fluorescen. El componente que produce la fluorescencia en los aceites naturales es el cromóforo y está presente en las fracciones de composición aromática (hidrocarburos de baja gravedad API) (Pironon y Pradier, 1992). La intensidad de la fluorescencia decrece conforme la cantidad de cromóforos se incrementa por lo que las inclusiones de hidrocarburos de composición muy pesada no fluorescen (Oxtoby, 1994) como es el caso con muchas inclusiones encontradas en las dolomitas estudiadas.

El color de fluorescencia es usado como un índice de madurez; Guilhamou y otros (1990) consideran que en la maduración de hidrocarburos la fracción ligera alifática se separará de la fracción aromática pesada y migra subsecuentemente. Los primeros evolucionarán por craqueo a metano y la emisión de fluorescencia en este proceso se dirigirá hacia la región azul. Los últimos se convertirán más aromáticos y la emisión se dirigirá hacia la región del rojo. Algunos otros autores han correlacionado el color de fluorescencia con la gravedad API que es un coeficiente relacionado con la densidad del aceite por lo que aceites de alta gravedad API (aceites ligeros) fluorescen en el extremo azul del espectro, mientras que aceites pesados (baja gravedad API) fluorescen en la región roja.

Para el caso de las inclusiones de hidrocarburos en las dolomitas estudiadas, la amplia gama de colores de fluorescencia muestra HC poco evolucionados hasta hidrocarburos de alta madurez lo cual lleva a pensar que la roca madre entró en toda la ventana de generación, o que son producto de procesos de craqueo durante la migración. La gama de colores presentes también indica que el aceite fue introducido al sistema episódicamente durante el crecimiento cristalino y consecuentemente los diversos colores encontrados indican múltiples migraciones o diferentes fuentes para el aceite.

DISCUSIO

#### Etapas de migración de HC

Los estudios de fluorescencia de inclusiones fluidas de hidrocarburos, permitieron caracterizar las diferentes generaciones de hidrocarburos atrapados en las dos etapas de precipitación de dolomita. Los análisis de fluorescencia en la dolomita DI muestran tres familias que pueden ser relacionadas a diferentes eventos de migración. Cronológicamente primero se emplazaron los hidrocarburos más pesados evidenciados por el color de fluorescencia naranja, seguidos consecutivamente de los hidrocarburos de fluorescencia amarilla y azul. Las mayores abundancias de inclusiones con hidrocarburos pesados distribuidos a lo largo de la sección que muestra la figura IV-6 sugieren que el emplazamiento inicial ocurrió por la parte Oeste del área de estudio.

La ocurrencia de inclusiones fluidas de HC de origen primario ubicadas muy cerca de los núcleos de dolomita DI es evidencia clara que pulsos de migración se emplazaron en las etapas iniciales de la dolomitización. Por lo que es posible que ese petróleo represente una proto-acumulación, sin un gran desarrollo durante la más temprana etapa de llenado del yacimiento.

Por otro lado, la gravedad API de hidrocarburos en inclusiones fluidas de la dolomita tipo DII similar a la gravedad API de aceites actuales (22°API) y la precipitación de esta dolomita bajo gran saturación de hidrocarburos, sugieren un evento de emplazamiento de hidrocarburos más importante que en DI, posiblemente relacionado al yacimiento actual.



Figura IV-6.- Sección que muestra la distribución de familias de inclusiones fluidas de hidrocarburos en relación a su emisión de fluorescencia y correspondiente gravedad API.

#### **LEVANTAMIENTO**

# Comparación de isotermas actuales contra paleoisotermas por inclusiones fluidas

Los datos de temperaturas de homogeneización de DI para cada pozo se usaron para configurar las isotermas que se muestran en la figura IV-7, a su vez para comparación se configuraron las isotermas actuales a partir de la temperatura de fondo obtenida en los pozos. En general las paleoisotermas definidas por inclusiones fluidas se muestran por encima de su correspondiente isoterma actual, esto significa que ha ocurrido un levantamiento en la zona y el origen de la dolomita DI fue previo a este levantamiento. La DII se emplaza con el levantamiento como lo sugieren los valores de Th y salinidad.

# Levantamiento evidenciado en inclusiones con cambio de forma posterior a cambio de fase – efecto del "necking-down"

El "necking down" es un proceso de cambio de forma que puede afectar muchas inclusiones fluidas formadas en ambientes diagenéticos. Por lo tanto es importante tomarlo en cuenta al hacer interpretaciones cuando se practica un estudio de inclusiones fluidas. El efecto que tenga el necking down para hacer una interpretación va a depender de dos factores: a) Si el cambio de forma se llevó a cabo cuando la inclusión fluida se encontraba en una sola fase (monofásica) o b) Si se realizó cuando la inclusión presentaba cambio de fase (bifásica).

a) El "necking down" de una inclusión monofásica no provoca problema alguno para interpretar los datos de inclusiones, debido a que para este caso, el proceso no cambia la densidad de la inclusión fluida en forma





Figura IV-7.- Sección que muestra la distribución de isotermas actuales en relación con isotermas obtenidas por inclusiones fluidas

DISCUSION

significativa, ya que el material de la inclusión solo es movido de un lugar a otro (Goldstein y Reynolds, 1994). El proceso puede cambiar la composición de elementos traza y composición isotópica pero se considera que la composición de los iones principales y salinidad total permanecen sin cambio. Por lo tanto si en una inclusión individual el proceso ocurre a tal grado que originara más de una inclusión, cada una de las nuevas inclusiones registaría las mismas condiciones de temperatura y salinidad que la original (figura IV-8a).

Por ejemplo si una inclusión acuosa (toda líquida) se atrapa durante el sepultamiento a una temperatura en el punto A de la figura IV-8a y entonces la inclusión sufriera necking down formando varias inclusiones (punto B) cada una de las inclusiones nuevas producidas tendrían la misma densidad que la inclusión original. Con el enfriamiento hacia las condiciones de P-T en que la isocora intercepta el límite líquido-vapor C cada inclusión tiene el potencial de nuclear una burbuja de vapor. Bajo enfriamiento continuo a lo largo de la curva líquido-vapor hasta la temperatura ambiente (a 25°C punto D) cada inclusión contendrá una pequeña burbuja de vapor. Si esas inclusiones se calentaran en el laboratorio, homogeneizarían exactamente la misma temperatura de homogeneización que la inclusión original tenía, ya que las inclusiones que sufrieron "necking down" aún contienen fluidos de densidad representativa del fluido que fue inicialmente atrapado.

b) Para este caso, el proceso de cambio de forma origina inclusiones que no son representativas del fluido que inicialmente se entrampó. Por ejemplo se tiene una inclusión que se atrapa en el punto A de la figura IV-8b. El sistema se enfría antes de que el "necking down" se lleve cabo y las condiciones de P-T de la inclusión bajan hasta que la curva de



DISCUSION



Figura IV-8.- Efecto del necking-down: a) En una inclusión que sufre cambio de forma cuando se encuentra en una sola fase; b) En una inclusión que sufre necking-down cuando esta ha cambiado de fase.Ver explicación en el texto.



líquido-vapor es alcanzada en el punto B. Si la inclusión sufriera un cambio de forma, resultando varias inclusiones después de la nucleación de una burbuja de vapor (punto C), entonces una inclusión podría contener la mayor parte de la burbuja y la otra inclusión producida contendría únicamente una porción de vapor y abundante líquido. Si continúa el enfriamiento hasta la temperatura ambiente (punto D) las burbujas podrían nuclear en inclusiones fluidas nuevas. De esta manera, cada una de las inclusiones producida por necking down después de un cambio de fase, podría tener diferente densidad y por consiguiente diferentes temperaturas de homogeneización. Las temperaturas de homogeneización producidas de esta manera serían ampliamente variables. Por ejemplo una mayor proporción de vapor atrapada en alguna de las inclusiones resultantes, tendrá temperaturas mayores con respecto a las dominadas por la fase líquida.

Por lo anterior, lo que es más importante para este estudio es que existen inclusiones que han sufrido "necking down" después del cambio de fase (caso b) lo cual indica un levantamiento de la zona, evidenciado por el enfriamiento de la inclusión fluida antes de que ocurriera el "necking down". Resumiendo este proceso puedo reconocerse en las muestras por la gran variación de proporción de fases y Th muy variables dentro del mismo campo o familia de inclusiones (ver figura IV-9).



DISCUSION

Figura IV-9.-Inclusiones fluidas que han sufrido cambio de forma.

# CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

#### CONCLUSIONES

Se identificaron dos tipos de dolomitización de origen profundo. Una dolomita barroca que se presenta como mineral de reemplazamiento y como cementante, formada a temperaturas del orden de 80-120°C y salinidades de 2-6%  $P_{eq}$  NaCl. Un evento de cementación por dolomita DII posterior a la DI con temperaturas mínimas de formación de 90-105°C y salinidad de 5-8 % $P_{eq}$  NaCl.

La salinidad registrada en inclusiones fluidas sugiere un origen para la dolomita relacionado a fluidos salinos cuya concentración ha sido enriquecida por su paso a ambientes de mayor profundidad.

Los eventos de dolomitización están relacionados a etapas tempranas de arribo de hidrocarburos al yacimiento. La dolomita DII está representada por inclusiones de hidrocarburos cuya gravedad API en la mayoría de los casos es correlacionable con la gravedad API de aceites actuales del yacimiento.

La abundancia de inclusiones de hidrocarburos en la parte occidental del campo y su relación con las etapas incipientes de arribo, sugieren que el yacimiento comenzó a llenarse desde poción Oeste.

La comparación de paleo-isotermas obtenidas por inclusiones fluidas contra isotermas actuales determinadas por temperaturas de fondo de pozo evidencian levantamiento en el área estudiada.

#### TRABAJO A FUTURO

Se requieren estudios similares a este para cubrir el área total del campo y afinar la historia de llenado del yacimiento, conocer el comportamiento térmico del área, así como un mapeo de los tipos de cementantes presentes. También es ampliamente recomendable situar los datos de temperaturas en un esquema de modelado térmico de la Cuenca para datar indirectamente los diversos eventos diagenéticos identificados. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

**Allan**, J.R. and Wiggins, W.D., 1993, Dolomite Reservoirs: Geochemical techniques for evaluating origin and distribution, AAPG Continuing Education Course Note Series #36, 129 p.

**Allen**, P. A & Allen, J. R 1990. Basin Analysis: Principles and applications. Blackwell Scientific Publications, 445 p.

**Bertand**, P., Pittion, J. And Bernard, C., 1985. Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition: Organic geochemistry, V. 10, p. 641-647.

**Bodnar** R. J. 1990. Petroleum migration in the Miocene Monterrey Formation, California, USA: Constrains from fluid-inclusions studies: Mineralogical Magazine, v 54, p. 295-304.

**Bodnar**, R.J 1992. Revised equation and table for freezing point depressions of H2O- salt fluid inclusions (abs): PACROFI IV, Program and abstracts, Lake Arrowhead, CA, v. 14, p.15.

**Bodnar**, R. J., and Bethke, P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions; fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure: Economic Geology, v. 79, p. 141-161.

**Burruss**, R. C., 1987. Paleotemperatures from fluid inclusions: Advances in theory and technique, in Naeser, N. D., and McCulloh, T. H., Thermal History of sedimentary basins, methods an case histories, AAPG spec pub. 41, p. 121-131.

**Comings**, B. D., and Cercone, K. R., 1986. Experimental contamination of fluid inclusions in calcite. SEMP abst., v. 6, p. 24.

**Crawford**, M. L., 1981. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions, in Hollister, L. S., and Crawford, M. L., eds., Fluid inclusions: Applications to petrology: Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 6, p. 75-100.

**Goldstein**, R. H., 1986. Reequilibration of fluid inclusions in low-temperature calcium-carbonate cement: Geology, v. 14, p. 431-436.

**Goldstein**, R. H., 1988. Cement stratigraphy of Pennsylvanian Holder Formation, Sacramento Mountains, New Mexico: AAPG Bulletin, v. 72, p. 425-438.

**Goldstein**, R. H., 1990. Petrographic and geochemical evidence for origin of paleospeleothems, New Mexico: Implications for the application of fluid inclusions to studies of diagenesis : Journal of Sedimentary Petrology, v. 60, p. 282-292.

**Goldstein** R. H. and Reynolds. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEMP Short course 31, 199p.

**Grajales**, J. M., Cedillo, E., Rosales, C., Martínez, R., 1999. Geología y petrofísica de las brechas productoras del Campo Canterell. Reporte interno del proyecto CAA-0402-IMP, 104p.

**Guilhaumou** N., Szydlowskii N, and Pradier B. 1990. Characterization of hidrocarbon fluid inclusions by infra-red and fluorescence microspectrometry. Mineralogical Magzine, v 54, p. 311-324.

**Hagemann**, H. W., and Hollerbach, A., 1985. The fluorescence behavior of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation: Organic Geochemistry, v. 10, p. 473-480.

**Karlsen**, D.A., Nedkvitne, T., Larter, S. R., and Bjorlykke K., 1993. Hydrocarbon composition of authigenic inclusions: Application to elucidation of petroleum reservoir filling history. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, pp. 3641-3659.

Larese R. E., 1992. Reconnaissance fluid inclusions study of Chicontepec sandstone. Reporte interno para PEMEX por AMOCO, Production Company, 8p.

**McLimans** R. K. 1987. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs; Applied Geochemisty, v 2, p. 585-603.

**Oxtoby**, N., 1994. Arenque: Evidence for petroleum accumulation and conditions of cementation from fluid inclusions: a pilot study. Reporte interno para PEMEX por BP, 40p.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

**Pironon,** J. And Pradier, B., 1992, Ultraviolet-fluorescence alteration of hydrocarbon fluid inclusions. Org. Geochem. V. 18, N-4, pp. 501-509.

**Radke**, B.M. and Mathis, R.L., 1980, On the formation and ocurrence of saddle dolomite: Jour. Sed. Petrology, v. 50, p. 1149-1168.

**Reeder**, R. E., 1981 . Electron optical investigation of sedimentary dolomites: Contrib. Miner. Petrol., v. 76, p. 148-157.

**Reeder**, R.J. and Ward, W.B., 1985. Possible stretching mechanisms in fluid inclusions in calcite: GSA abstracts, v. 17, p. 696-697.

**Riecker**, R. E., 1962. Hydrocarbon fluorescence and migration of petroleum. AAPG bull. V. 46, p. 60-75.

**Rojas,** R., Soriano. E., y Durán, J., 1998. Un nuevo modelo estructural del gigante Cantarell. Primera reunión nacional de ciencias de la tierra, libro de resúmenes, p. 158-159.

**Santiago**, J., Carrillo-Bravo, J. y Martell-Andrade, B., 1984, Geología Petrolera de México, en Evaluación de Formaciones en México, editado por Schlumberger, p.1-36.

**Sibley**, D.F. and Gregg, J.M., 1987, Clasification of dolomite rock texture. J.sedim. Petrol., 57, 967-975.

**Ulrich**, m. R. And Bodnar, R. J., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions II: barite at 1 atm confining pressure: Economic Geology, v. 83, p. 1037-1046.

**Walker**, G. And Burley, S.D., 1991. Luminiscence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals, in Barker, C.E., and Kopp, O., eds., Luminiscence microscopy: Quantitative and qualitative aspects: SEMP, Sort course notes, v.11, pp. 83-96.

**Yurewicz**, D., 1997. Hydrocarbon generation and migration in the Tampico-Misantla basin and Sierra Madre Oriental, East-Central Mexico: Evidence from an exhumed oil field in the Sierra de El Abra. Reporte interno para PEMEX por EXXON Exploration Company, 20p.

Tabla de salinidades en % en peso equivalente correspondiente a medidas de punto de fusión de hielo (en °C). Tomada de Bodnar, R. J., 1992.

	Salinidad % en peso NaCl									
Punto	.0		.2	3		వ	.6	7	.8	.9.
de Fusión										
- <del>0</del> .	0.00	0.18	0.35	0,53	0.71	0.88	1.05	1.23	1.40	1.57
	<b>1.74</b>	1.91	2.07	2.24	2.41	2.57	2.74	2.90	3.06	3.23
-2.	3.39	3.85	3.71	3.87	4.03	4.18	4.34	4,49	4.65	4.80
-3.	4.96	5.11	5.26	5.41	5.56	5.71	5.86	6,01	6.16	6.30
-4.	6.45	6.59	6.74	6.88	7.02	7.17	7,31	7.45	7,59	7.73
-5	7.86	8.00	8.14	8.28	8.41	8,55	8,68	8.81	8.95	9.08
-6	9.21	9.34	9.47	9.60	9.73	9,86	9.98	10.11	10.24	10.36
-7.	10.49	10.61	10.73	10.86	10.98	11.10	11.22	11.34	11.46	11.58
-8.	11.70	11.81	11.93	12.05	12,16	12.28	12.39	12.51	12.62	12.73
- 9	12.85	12.96	13.07	13.18	13.29	13.40	13.51	13.62	13.72	13.83
-10	13.94	14.04	14.15	14.25	14.36	14.46	14.57	14.67	14.77	14.87
-11.	14.97	15.07	15.17	15.27	15.37	15.47	15.57	15.67	15.76	15.86
-12	15.96	16.05	16.15	16.24	16.34	16.43	16.53	16.62	16.71	16.80
-13,	16.89	16,99	17.08	17.17	17.26	17.34	17.43	17.52	17.61	17.70
-14,	17.79	17.87	17.96	18.04	18.13	18.22	18.30	18.38	18.47	18.55
-15.	18.63	18,72	18.80	18.88	18.96	19.05	19.13	19.21	19.29	19.37
-16.	19.45	19.53	19.60	19.68	19.76	19.84	19.92	19.99	20.07	20.15
-17.	20.22	20,30	20.37	20.45	20.52	20.60	20.67	20.75	20.82	20.89
-18.	20.97	21.04	21.11	21.19	21.26	21.33	21.40	21.47	21.54	21.61
-19.	21.68	21.75	21.82	21.89	21.96	22.03	22.10	22.17	22.24	22,31
-20.	22.38	22.44	22.51	22.58	22.65	22.71	22.78	22.85	22.91	22.98
-21,	23.05	23.11	23.18							



## Puntos de calibración

- Estandar de  $CO_2$  para el -56.6°C
- Agua bidestilada para el 0°C

Estandares de Bodnar para los puntos:

- 100°C
- 135°C
- 180°C
- 200°C
- 300°C

Resultados por muestra del análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDAX).







	M-1									
Número	Tipo	Clase -	Densidad	Salinidad	Fase	Th	Tm	Forma		
1	V+L	primaria	0.956		líquida	102		irregular		
2 -	V+L	primaria	0.994	4.545	líquida	93,5	-2.8	irregular		
- H 3 - H	V+L	primaria	0.995	4.2321	líquida	88	-2,6	irregular		
4	V+L	primaria	0.987	5.165	líguida	110	-3.2	rectangular		
5	V+L	primaria	0.968		líquida	84.7		rectangular		
6	V+L	primaria	0.988	5.011	líquida	108	-3.1	rectangular		
7	V+L	primaria	0,989	4.545	líquida	102		rectangular		
8	V+L	primaria	0.959		líquida	98.2		irregular		
9	V+L	primaria	0.960		líquida	97.1		irregular		
10	V+L	primaria	1.001	4.857	líquida	85.5	-3.0	irregular		
11	V+L	primaria	0.958		líquida	99.2		rectangular		
12	V+L	primaria	0.956		líquida	102.4		rectangular		
1. 13 .	V+L	primaria	0.956		líquida	102		Irregular		
- 14	V+L	primaria	0.959		líquida	98		irregular		
15	VHL	primaria	0.959	A Refer to the	- líquida -	98.9		irregular		
16	. V+L	primaria	0,958		líquida	99.7		irregular		
17	V+L	primaria	0.989	4.545	líquida	102.2	-2.8	irregular		
18	V+L	primaria	0.956	a statistica (m.	líquida	102		rectangular		
19	V+L	primaria	0.989	4.232	líquida	99	-2.6	irregular		
20	V+L	primaria	0.991	5.165	líquida	105	-3.2	irregular		
21	V+L	primaria	0.956		líquida	102		irregular		
22	V+L	primaria	0.988	4.545	líquida .	103	-2.8	rectangular		
23	V+L	primaria	0.959	the second states of	líquida	98		rectangular		
24	V+L	primaria	0.959		líquida	89	d. orgin all and all all all all all all all all all al	Rectangular		
1.1.1.1.1.1			AND AND ADDRESS AN	12 1-12 100 1						

M-2

Número	Tipo	Clase	Densidad	Salinidad	Fase	Th	Tm	Forma
Secold Secold								
	V+L	primaria	0.957		líquida	100.5		Irregular
2.00	V+L	primaria	1.000	6.225	líquida	102	-3.9	Irregular
13	V+L	primaria	0.956	<b>大学的</b> 的第三人称单数	líquida	103		Irregular
4 -	V+L	primaria	1.000	6.521	líquida	105.5	-4.1	Rectangular
5	V+L	primaria	0.954		líquida	105		Irregular
6	V+L	primaria	0.956		líquida	102		Irregular
7	V+L	primaria	0.956		líquida	103		Rectangular
8	V+L	primaria	0,956		líquida	101.9		Rectangular
9	V+L	primaria	1.000	6.225	líquida	101.9	-3.9	frregular -
10	V+L	primaria	0.958		líquida	100		Irregular
11	V+L	primaria	0.957		líquida	100.6	Contraction of the second	Irregular
12	V+L	primaria	0.956		líquida	102		Irregular

13	V+L	primaria 0.958	a second a second	líquida	100.2	General Probability	Irregular
14	V+L	primaria 1.000	6.225	líquida	102	-3.9	Irregular
15	V+L	primaria 0.955		líquida	103.4		Irregular
- 16	V+L	primaria 0.954		líquida	105		Irregular
17	V+L	primaria 0.958		líquida	100		Irregular
18	V+L	primaria 0.9555		líquida	103.5		Irregular
19	V+L	primaria 0.954		liquida	- 105		hrregular
20	V+L	primaria 0.956	a destruction	líguida	102		Irregular
21	V+L	primaria 1.001	6.225	líquida	100	+3.9	Trregular
- 22	V+L	primaria 1.002	6.373	líquida	100	-4	Irregular
23	V+L	primaria 0.956		líquida	102		Irregular
24	V+L	primaria 0.956		líquida	103		Irregular
- 25	V+L	primaria 0.957		líquida	101		Irregular
26	V+I	primaria 0.958		líquida	100	Sector States and Sector	rregular

M-3

Número	Tipo	Clase	Densidad	Salinidad	Fase	Th .	Τŋ	Forma
	V+I.	nrimaria	1.006	7.249	líonida	- 103.8	-4.6	Rectangular
2	V+L	printaria	1.006	5.165	líquida	81	-3.2	irregular
3	V+L	primaria	0.967		líquida	86	Contract of the second	irregular
	V+L	orimaria	.997	5.165	líquida	95	-3.2	irregular
5	V+L	primaria	1.004	6.668	líquida	101	-3.2	irregular
6	V+L	primaria	0.958		líquida	100		irregular
7	V+L	primaria	0.994	5.165	líquida	100	+3.2	irregular
8	V+L	primaria	1.001		líquida	80		irregular
91	V+L	primaria	.995	5.775	líquida	96	-3.6	irregular
10	V+L	primaria	0.967	4.857	líquida	96	-3.0	irregular
11	V+L	primaria:	0.961		Líquida	86		Irregular
121	V+L	primaria	0.956		Líquida	96		irregular
13	<b>₩+L</b>	primaria	0.958		Líquida	98		Rectangular
14	_ <b>Y+L</b>	primaria	1,000	5.775	Líquida	81	-3.9	Rectangular
15	V+L	primaria	0.955		Líquida	94.5		Irregular
16	V+L	primaria-	0.954		Líquida	95.6		Rectangular
17	V+L	primaria	0.958		Liquida	102		irregular
18	V+L	primaria	0.9555		Liquida	102.4		irregular
19	V+L	primaria_	0.954		Líquida	92.5		Irregular
20	V+L	primaria	0.956		Líquida	81		irregular
21	V+L	primaria	1,001	2,955	Líquida	3-1 <b>81</b> ()-2	-1.8	Rectangular
22	V+L	primaria	1.002	7.535	Líquida	- 81	-4,8	Rectangular
23	V+L	primaria	0.956		Liquida	- 80		urregular
24	V+L	primaria	0.956		Liquida	10.5		nregular
. 25	V+L	primaria	0.957		Liquida	103.2		irregular
26	V+L	primaria	0.958		Liquida	82		trregular
ad 27 a s	V+L	primaria	0.956	anged see	Liquida	81	di sevenadaden	Tregutar
ing <b>∠o</b> n tra	V+L	primaria	0.956		Liquida	94.5		Rectangular
29	V+L	primaria	0.95/	2.143	Liquida	83 -	-1.2	Rectanguiat
30	V+L	primaria	0.958	4.145	ridmaa	107	5.I.J	neguial
31	V+L	primaria				103		primaria
32	V†L NZ I	primaria				10312		primaria
- 25	V+L	primaria		1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1		04		primaria
34	y+L	primaria.		的原因于中国的		01		primaria
35	V+L	primaria	Last Contraction	Register Lands		94.5		Di mana

36 .	V+L	primaria		85	irregular
37	V+L	primaria		80	rectangular
38	V+L	primaria	and the second second second second	80,1	rectangular
39	V+L	primaria		101	Irregular
40	V+L	primaria		100	irregular
41	V+L	primaria		190	irregular
42	V+L	primaria		96.5	irregular
43	V+L	primaria		86	irregular
44	• V+L	primaria		96	irregular
45	V+L	primaria		96	irregular
				98.1	
	an Childhe Anna	and the Hole	Contraction of the period sectors of the	80	
			Contract of the second s	92	

eletter i

ANEXO 4

$\Lambda$	_/	1
		F

Número	Tipo	Clase	Densidad	Salinidad	Fase	Th 1	Tm	Forma
			To Parage and					
Sec. 1	V+L	primaria	0.956		Líguida	103	No. or and the second	irregular
2	V+L	primaria	0.979	4.545	Líquida	116	-2.8	irregular
3	V+L	primaria	0.981	5.165	Líquida	119	-3.2	irregular
- 4	V+L	primaria	0,985	5.165	Líquida	114	-3.2	rectangular
5	V+L	primaria	0.958		Líquida	100		irregular
6	V+L	primaria	0.990	5.011	Líquida	105	-3.1	irregular
7	V+L	primaria	0.982	4.545	Líquida	111,9	-2.8	rectangular
8	<b>V+L</b>	primaria	0.956		Líquida	103		rectangular
9	V+L	primaria	0.953		Líquida	106		Irregular
10	V+L	primaria	0.958		Líquida	100		irregular
11	V+L	primaria	0.943		Líquida	119		irregular
12	V+L	primaria	0.952		Líquida	108		irregular
13	V+L	primaria	0.948		Líquida	113		irregular
.14	V+L	primaria	0.946	NER AL	Líquida	115.2		irregular
15	V+L	primaria	0.947	A States of the	Líquida	114		irregular
16	V+L	primaria	0.947		Líquida	114		irregular
17	V+L	primaria	0.958		Líquida	100		irregular
18	V+L	primaria	0.947		Líquida	115		irregular !
. 19	V+L	primaria	0.950		Líquida	110		irregular
20	<b>V+L</b>	primaria	0,949		Líquida	111.3		irregular
21	V+L	primaria	0.953		Líquida	107		irregular
22	V+L	primaria	0.946		Liquida	116		irregular
23	V+L	primaria	0.946		Líquida	116		irregular
24	V+L	primaria	0,946		Líquida	-115,3		irregular

M-5

Número Tipo	Clase Densidad	Salinidad Fase	Th	Tm Forma
and the second se				
L V+L	primaria 0.947	Liquida	114	1 mregular
	primaria 1.000	0.900 Liquida	<b>4.49</b>	irregular
3 V+L	primaria 0.960	Líquida	97	irregular
4 V+L	primaria 0.965	Líquida	abit <b>90</b> den añ	irregular
5 V+L	primaria 0.994	6.373 Líquida	112	-4.0 rectangular
o V+L	primaria 1.000	0.425 Liquida	102	-3.9 rectangular

;

,

، ۲

7	V+L primaria 0.956	Líquida	. 102	rectangular
8	V+L primaria 0.991	6.225 Líquida	115 -3	9 rectangular
9	V+L primaria 1.000	6.075 Liquida	100 -3	.8 rectangular
10	V+L primaria 0.953	Liquida	106 - 1	irregular
11	V+L primaria 0.947	Líquida	114.6	rectangular
12	V+L primaria 0.947	Líquida	114	irregular
13	V+L primaria 0.947	Líquida	114,1	irregular
- 14	V+L primaria 0.948	Líquida	113	rectangular
15	V+L primaria 0.946	Líquida	115.3	irregular
16	V+L primaria 0.946	Líquida	116	irregular
17	V+L primaria 0.948	Líquida	112.7	irregular
18	V+L primacia 0.947	Líquida	114.2	irregular

eta la la

V = 0	$\vee$	-	6
-------	--------	---	---

Número	Tipo	Clase	Densidad	Salinidad	Fase	Th	- Tm	Forma
		Constant and the						
1	V+L	primaria	1.003	4.857	líquida	82	-3	Irregular
2.44	V+L	primaria	0,999	4.857	líquida	89	-3	Irregular
3	V+L	primaria	0.974		líquida	75.5	and address of	Irregular
4	V+L	primaria	0.988	5,165	líquida	108.6	-3.2	Rectangular
5	V+L	primaria	0,952	166.5	líquida	108		Irregular
6 - 1	V+L	primaria	0.990	5.165	líquida	106	-3.2	Irregular
7	V+L	primaria	0.993	5.623	- líquida -	107	-3.5	rectangular
8	V+L	primaria	1.001	5.165	líquida	89	-3,2	rectangular
9	• <b>V+L</b>	primaria	0.965		líquida	89		Irregular
10	V+L	primaria	0.956	12.	líquida	103		irregular
11.4	V+L	primaria	0.953	Constant of	líquida	106		irregular 👘
12	V+L	primaria	0.952		líquida	102		irregular
13	V+L	primaria	0.952		líquida	108.2		irregular
14	V+L	primaria	0.95		líquida	107,5		irregular
15	V+1.	primaria	0,951		liquida -	109		irregular
16	V+L	primaria	0.950		líquida	110		irregular
17	V+L	primaria	0.950		líquída	110.3		irregular
18 -	V+L	primaria	0.953		liquida	106.6		irregular
19	V+L	primaria	0,950		líquida	111.1		irregular

M-7

Número	Tipo	Clase	Densidad	Salinidad	Fase	Th	Tm	Forma
-1-0-0				e de la sectori				
1.1	V+L	primaria	0.956		Líquida	102		irregular
2	V+L	primaria	0.991	5.165	Líquida	105.3	-3.2	irregular
3	V+L	primaria	0.956	re de tai	Líquida	103		irregular
4	V+L	primaria	0.956	en desiden	Líquida	102.2		rectangular
5	V+L	primaria	0,992	4.857	Líquida	100	-3	irregular
6	V+L	primaria	0.996	5.165	Líquida	- 98	-3.2	irregular
a <b>7</b> - 67	V+L	primaria	0.993	4.857	Líquida	98.6	3	rectangular
8	V+L	primaria	0,958		Líquida	99,1		rectangular
9	V+L	primaria	0,991	4.545	Líquida	98	-2.8	Irregular
10	Y+L	primaria .	0.995	5.623	Liquida	103.2	-3.5	irregular
11	V+L	primaria	0,996	5.623	Líquida	102	-3.5	irregular
. 12	V+L	primaria	0.956		Líquida	102		irregular
13	••• V+L	primaria	0.958	1	Liquida	100		irregular .

	111-0								
Número	Tipo	Clase	Densidad	Fase	Th	Forma			
1	V+L	primaria	1.006	Liquida	95	irregular			
2	V+L	primaria	1.006	Líquida	83	irregular			
3	V+L	primaria	0.967	Líquida	92.8	Irregular			
4	V+L	primaria	0.997	Líquida	98	Irregular			
5	V+L	primaria	0.971	Líquida	99	Irregular			
6	V+L	primaria	1.001	Líquida	94.9	Irregular			
7	V+L	primaria	0.995	Líquida	93.5	— Irregular			

der störrer glate

Λ,	1	()
V		9

Número	Tipo	Clase	Densidad	Fase	Th	Forma
		1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1				
a al conse	V+L	primaria	1.006	líquida star	103	Irregular
2	V+L	primaria	0.991	líquida	105	Irregular
. 3	V+L	primaria	0.954	líquida	105	Irregular
4	V+L	primaria	0.990	líquida	107	irregular
5	V+L	primaria	1.001	líquida 👘 🗄	105	Irregular
6	V+L	primaria	0.956	líquida	102	Irregular
7	V+L	primaria	0.992	líquida	- 103	irregular
8	V+L	primaria	0.954	líquida	105	irregular
9	V+L,	primaria	0.996	líquida 👘	103	Irregular
10	V+L	primaria	0.989	líquida	104	irregular
11 .	V+L	primaria	0.952	líquida	1.08	irregular
12	V+L	primaria	0.956	líquida	103	irregular
13	V+L	primaria	0.955	líquida	104	irregular
-14	<b>V+L</b>	primaria	0.955	líquida	104	irregular
15 .	V+L	primaria	0.953	líquida	107	irregular
16	V+L	primaria	0.954	líquida	105	irregular
17	V+L	primaria	0.955	líquida	104	irregular
18 -	·V+L	primaria	0.991	líquida	111	irregular
19	V+L	primaria	0.950	líquida	110	Irregular
20	V+L	primaria	0,972	líquida	ा मा	Irregular
21	V+L	primaria	0.949	líquida	112	Irregular
22	V+L	primaria	0.973	líquida	102	irregular
23	V+L	primaria	0.973	líquida	103	Irregular
24	V+L	primaria	0.950	iquida	111	Irregular
. 25	V+L	primaria	0.951	líquida	109	irregular
	V+L	primaria	0.949	líquida	112	irregular

M-10

Número Tino	Clase D	ensidad	Fase	Th -	Forma
-1 -V+L	ortmaria	0.956	Líquida	103	irregular
2 V+L	primaria	0.957	Líquida	101	Irregular
3 V+L	primaria	0.958	Líquida	100	irregular
4 V+L	primaria	0.958	Líguida	100	irregular
5 V+L	primaria	0.956	Liquida	102	irregular

						-
6	V+L primaria	0.950	Liquida -	110	Irregular	
7	V+L primaria	0.950	Líguida	.110	Irregular	
8	V+L primaria	0.950	Liquida a see	110	🔆 irregular	
. 9	V+L primaria	0.956	Líquida	103	Irregular	
10	V+L primaria	0,954	Liquida	105	irregular	÷.
- H	V+L primaria	0.956	Líquida	102	irregular	
12	V+L primaria	0.956	Líquida	103	irregular	
13 -	V+L primaria	0.956	Liquida	102	rectangular	
4	V+L primaria	0.956	Liquida	102	irregular	¥

1

ţ

0

1