



# Fisicoquímica de salmueras e hidrocarburos en cuencas petroleras y en depósitos minerales tipo *Mississippi Valley* y asociados

## Parte I: temperatura, presión y composición de inclusiones fluidas

Eduardo González-Partida<sup>1,\*</sup>, Antoni Camprubí<sup>2</sup>, Carles Canet<sup>3</sup> y Francisco González-Sánchez<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Geofluidos, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México; Campus Juriquilla, Carretera 57 km. 15.5, 76230 Santiago de Querétaro, Qro.

<sup>2</sup> Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México; Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

<sup>3</sup> Departamento de Recursos Naturales, Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México; Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

\* [egp@geociencias.unam.mx](mailto:egp@geociencias.unam.mx)

### Resumen

Este trabajo consiste en una revisión de los fundamentos para la interpretación de los datos microtermométricos obtenidos a partir del estudio de inclusiones fluidas con salmueras e hidrocarburos. Asimismo, se expone una novedosa metodología de análisis que permite determinar la composición de los gases disueltos en la salmuera, así como determinar el tipo de hidrocarburo atrapado en las inclusiones fluidas, su densidad y, a partir de estos datos, reconstruir su isocora y su isopleta. Estos datos, de difícil obtención hasta el momento, permiten mediante el cruce de las isocoras, calculadas para dos líquidos insolubles (salmuera y aceite), y estimar con poco grado de error las condiciones iniciales de presión y temperatura que imperaban durante el atrapamiento de las inclusiones fluidas. Estos resultados son imprescindibles para (1) la reconstrucción precisa de las condiciones de migración de los hidrocarburos, (2) para dilucidar qué mecanismos son los responsables de los cambios de porosidad en un tipo dado de roca y de llenado de reservorios, (3) para entender la hidrodinámica de los paleofluidos en cuencas relacionados con la generación de yacimientos estratoligados, y (4) en general, para entender mejor los procesos diagenéticos.

Palabras clave: inclusiones fluidas, salmueras, hidrocarburos, cuencas petroleras, MVT.

### Abstract

*This paper is a review on the principles for the interpretation of microthermometric data from brine- and hydrocarbon-bearing fluid inclusions. Furthermore, a state-of-the-art analytical methodology is described, that allows to determine the composition of dissolved gas in brines, as well as to determine the type of trapped hydrocarbon, its density and, from such data, to reconstruct its isochore and isopleth. These data cannot be easily obtained to date but allow the crossing of isochores calculated for two insoluble liquids (brine and oil), and to estimate with precision the initial pressure and temperature during the trapping of fluid inclusions. Such results are necessary (1) to precisely reconstruct the conditions for hydrocarbon migration, (2) to determine the responsible mechanisms for porosity changes in a certain rock type and for the filling of reservoirs, (3) to understand the hydrodynamics of paleofluids in basins with associate formation of stratabound deposits, and (4) to better understand diagenetic processes.*

Key words: fluid inclusions, brines, hydrocarbons, petroliferous basins, MVT.

## 1. Introducción

Las inclusiones fluidas son los únicos testigos directos de los fluidos que han circulado e interactuado con la corteza, pero su interpretación es posible siempre y cuando se hayan comportado como un sistema cerrado desde su atrapamiento, sin que su volumen y/o su composición hayan sufrido cambios con el tiempo.

En la corteza terrestre, una gran parte de las reacciones que producen cambios mineralógicos y/o texturales se producen en presencia de fases fluidas. Éstas son típicamente salmueras con composiciones y concentraciones diversas en sales, gases y, en ocasiones, hidrocarburos (HC). Algunos de estos gases, como el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$ , pueden ser miscibles en la fase acuosa, al contrario de la gran mayoría de HC. La presencia de fases inmiscibles en la misma asociación de inclusiones fluidas, y con claras evidencias de tener un origen común, puede ser utilizada para poder determinar de forma muy precisa (1) las condiciones bajo las cuales dichos fluidos coexistían, y (2) las condiciones de atrapamiento de las inclusiones fluidas en el “espacio” presión-volumen-temperatura-composición (PVTX). La estimación de las condiciones presión-temperatura (P-T) se ha llevado a cabo tanto en yacimientos petroleros (Pironon y Barrès, 1990a; Pironon, 1991; Thiery *et al.*, 2000; Goldstein, 2001; Muñiz, 2001; Teinturier *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2003) como en yacimientos minerales relacionados con la migración de salmueras en cuencas sedimentarias (Sverjensky, 1989; Touray, 1989; Misra, 1995; Goldstein, 2001; González-Partida *et al.*, 2002, 2003; Tritlla *et al.*, 2004).

En este trabajo se presenta una revisión sobre el comportamiento termodinámico del agua, incluyendo las salmueras, y de los HC, considerándolos como dos sistemas independientes, y se utiliza un caso de evolución de fluidos común en la naturaleza para ejemplificar los cambios de fase. La presencia de estos dos fluidos inmiscibles, salmueras acuosas e HC, en un espacio discreto, las inclusiones fluidas, se puede utilizar como un instrumento para la reconstrucción de la variación de las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se dieron cambios mineralógicos, geoquímicos o texturales durante la historia geológica de la zona en estudio. Asimismo, se presenta una metodología analítica recientemente desarrollada llamada “metodología Pironon” (Pironon y Barrès, 1990a; Pironon *et al.*, 1991; Thiery *et al.*, 2000), mediante la cual es posible determinar los parámetros termodinámicos necesarios para lograr una buena estimación de presión y temperatura.

## 2. Condiciones de presión, volumen, temperatura y composición (PVTX) de fluidos acuosos

Los fluidos corticales pueden estar constituidos por compuestos puros ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc.), pueden ser mezclas de diversos fluidos, miscibles entre sí total o parcialmente (*p.e.*,  $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_4$ ) y, en el caso de fluidos acuosos, pueden

presentar sales en solución (*p.e.*,  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{NaCl}$ ). Los sistemas naturales suelen ser químicamente muy complejos, aunque en general su comportamiento puede ser reducido al de algunos sistemas modelo estudiados experimentalmente. El comportamiento de estos fluidos complejos está regido por su temperatura y presión, así como por su volumen. En la Figura 1a se representa el diagrama teórico de entalpía contra presión para el agua pura, representando una evolución marcada por la trayectoria A-B-C-D. Partiendo del punto A (condiciones iniciales de atrapamiento del fluido en inclusiones), donde el fluido está en fase líquida a una presión de 600 bares y a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , en la trayectoria A-B-C-D-E-F, en donde se puede observar sucesivamente un decremento de la presión, pasando de 600 bares a 100 bares (punto B), permaneciendo el agua en estado líquido. Esta trayectoria continúa hasta el punto C, el cual se sitúa sobre la curva llamada “de punto de burbuja” (*bubble-point curve*), apareciendo una porción infinitesimal de fase vapor. El aumento progresivo del volumen relativo de la fase vapor y de la entalpía (trayectoria C-D-E) implica una disminución igualmente progresiva del volumen relativo de la fase líquida (nótese que la presión queda constante a 4 bares). El cambio de fase de la última porción infinitesimal de líquido a vapor (punto E) se produce cuando la trayectoria intercepta la curva llamada “de punto de rocío” (*dew-point curve*). Finalmente, el fluido sigue una trayectoria E-F de descompresión relativamente lenta. Como se observa en la Figura 1a, se pueden trazar trayectorias similares a diferentes temperaturas, pero nunca más allá de la temperatura crítica ( $T_c = 374^\circ\text{C}$ ). Más allá de la temperatura crítica, las propiedades termodinámicas de gas y líquido se igualan, presentándose un solo fluido monofásico, conocido como supercrítico. Al conjunto que forman las curvas de “burbuja” y “rocío” se le denomina “curva de saturación”. Así, todas las composiciones que se sitúan dentro de la zona bifásica (L+V; por debajo de la curva de saturación), como el punto D, presentan una repartición de masas entre líquido y vapor.

En la naturaleza, los fluidos atrapados en las inclusiones fluidas presentan densidad y volumen constantes (de no ser así, las inclusiones no son aptas para su estudio), y los cambios que registran en el espacio P-T están representados en la Figura 1b. En este caso, se visualiza la trayectoria P-T de una inclusión fluida constituida por agua pura atrapada a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  y una presión de 600 bares (punto A). La descompresión progresiva de este fluido a volumen constante, señalada por la trayectoria A-B-C, induce a la segregación de una fase vapor (al llegar al punto C), hasta su estado final (punto D). En este último punto la fase líquida representa el 90 % del volumen total de la inclusión y la fase vapor el 10 % restante (Figura 1a). Si esta inclusión es exhumada (puesta en superficie a temperatura ambiente) y no sufre modificaciones durante dicho proceso que afecten a su integridad o a su volumen, ésta guardará el registro original de su formación. Es decir, preservará las condiciones de T-P-V-X bajo las cuales fue

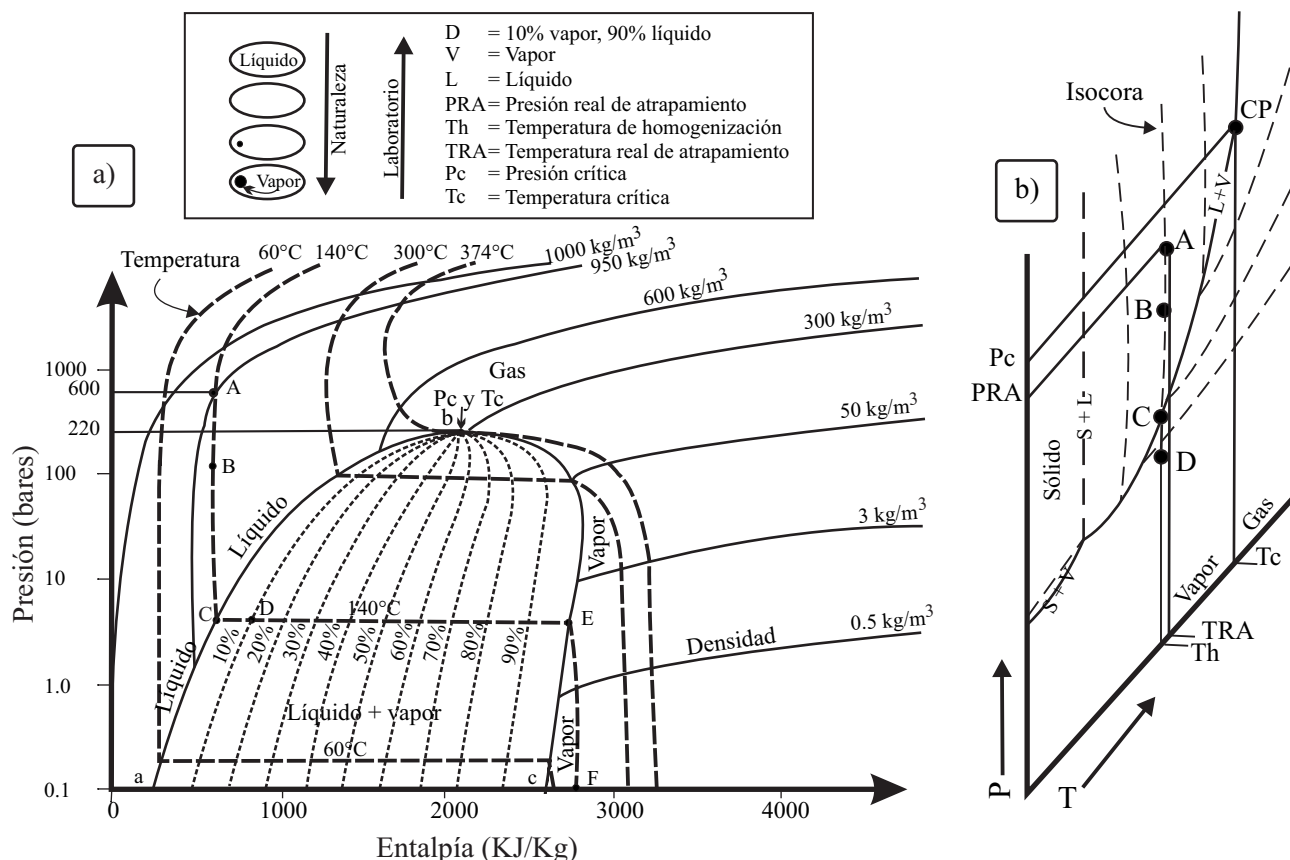


Figura 1. a) Diagrama que muestra las propiedades termodinámicas del agua pura, en que los puntos A-B-C-D-E-F representan la evolución de un fluido a temperatura constante (140°C). Claves: a-b = curva de punto de burbuja, b-c = curva de punto de rocío, CP = punto crítico, Tc = temperatura crítica, Th = temperatura de homogeneización, TRA = temperatura real de atrapamiento, Pc = Presión crítica, PRA = presión real de atrapamiento. b) Diagrama general y esquemático P-T del agua pura donde se muestran las fases presentes. Modificado de Goldstein y Reynolds (1994).

atrapada (punto A). Los cambios de fase experimentados en la inclusión, al ser ésta un sistema cerrado, son reversibles. Así, podemos reestablecer el estado original de la inclusión, en el cual había una sola fase, por medio de calentamiento en el laboratorio (*p.e.* mediante una platina térmica). La temperatura a la cual la inclusión vuelve a estar formada por una sola fase se conoce como temperatura de homogeneización Th (corresponde a la temperatura del punto C) y, si se trata de una inclusión de origen primario, provee una estimación de la temperatura mínima de formación para el mineral que la contiene.

Dado que, en principio, tanto la masa como el volumen en una inclusión no varían, tampoco varía su densidad, por lo que su calentamiento y enfriamiento transita a lo largo de isocoras. Una isocora es una línea univariante que relaciona las temperaturas del fluido y sus presiones asociadas a densidad constante. Así, por ejemplo, cuando en un pozo petrolero se recupera una muestra de núcleo que contiene una inclusión fluida (punto A en la Figura 1b) y se lleva a la superficie, el fluido “se desplaza” a lo largo de la isocora, a través de temperaturas y presiones sucesivamente más bajas, hasta que éste alcanza las condiciones de la curva de “punto de burbuja” (punto C). En este punto aparece una

burbuja de vapor de agua y, a medida que la muestra se sigue enfriando, el líquido se contrae y la burbuja se agranda mientras la inclusión continúa sobre la curva líquido-vapor (L+V), hasta el punto D, que representa las condiciones superficiales. Este proceso se invierte en el laboratorio mediante el calentamiento de la inclusión hasta el punto C (temperatura de homogeneización, Th), en el cual la burbuja desaparece y el fluido pasa a estar constituido por una sola fase, siguiendo entonces la trayectoria D-C-B-A.

Aunque en el laboratorio se reconstruyan de manera inversa los cambios de fases que experimenta un fluido en la naturaleza, quedan dos incógnitas por determinar: las condiciones iniciales de P y T (punto A, determinadas por las temperaturas y presiones reales de atrapamiento, TRA y PRA), para lo cual normalmente se recurre a geotermómetros o geobarómetros independientes. La metodología que proponemos en este trabajo de “cruce de isocoras” suple los geotermómetros y presenta mayor grado de certidumbre.

### 3. Condiciones PVTX de los hidrocarburos

Los hidrocarburos naturales son una mezcla del tipo

aceite/gas plurimolecular y su comportamiento puede ser esquematizado en un diagrama P-V (Figura 2), considerando una composición determinada. En este mismo diagrama se han representado las isotermas para así facilitar la visualización de la evolución de los cambios de fase de los HC.

Si partimos de una presión y una temperatura  $T_1$  iniciales (punto A), la mezcla se encuentra en estado líquido; si aumentamos lentamente su volumen (trayectoria A-B) se observa una caída rápida de presión, manteniéndose la mezcla aun en estado líquido hasta el punto B, (punto de burbuja), en donde aparece por primera vez una fase de gas. Una vez cruzado el punto de burbuja, el volumen relativo de la fase gaseosa va aumentando progresivamente a costa de la fase líquida (trayectoria B-PR1). Este aumento volumétrico relativo de la fase gaseosa lleva a una consiguiente disminución de presión, si bien con un gradiente de presión respecto al volumen mucho menor que en la trayectoria A-B. La desaparición del líquido se produce en el punto PR1 o punto de rocío; a partir de este punto, si la presión continúa decreciendo (o el volumen aumentando), la mezcla de HC permanecerá en estado gas. Este comportamiento será similar en todo el campo delimitado por la curva L+V, por debajo de la temperatura crítica de condensado ( $T_c$ ). Por encima de la  $T_c$ , se produce otra secuencia en los cambios de fase. Así, si consideramos una fase gas en estado supercrítico (trayectoria Tx de la Figura 2) y la descomprimos al igual que en el caso anterior, de esta mezcla condensa una fase líquida a partir del “punto de rocío retrógrado” (PRR). A partir de este punto, la trayectoria es paralela a la del caso anterior, con un decremento moderado de presión acompañado por la condensación de una fase líquida, hasta un máximo volumétrico a partir del cual dicha fase empieza a decrecer hasta el punto PR2,

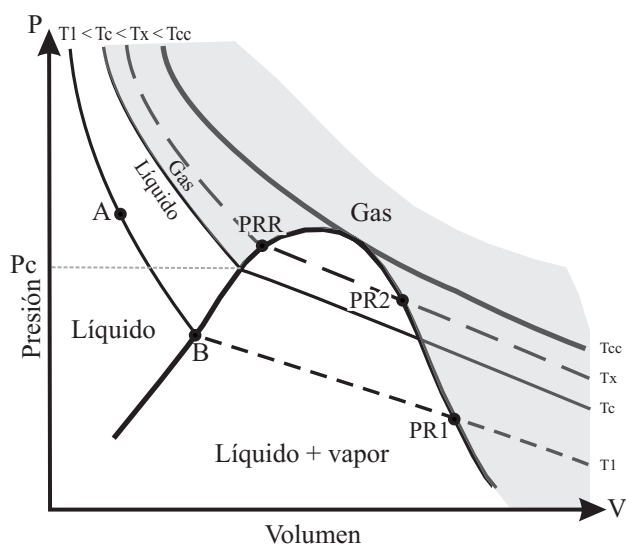


Figura 2. Diagrama de fases para hidrocarburos presión-volumen específico. Clave: P = presión,  $P_c$  = presión crítica, T = temperatura de la mezcla,  $T_{cc}$  = temperatura crítica del condensado, V = volumen; PR1, PR2, PRR, y Tx son discutidas en el texto. Modificado de Cossé (1988).

donde queda la última porción infinitesimal del líquido, pasando la mezcla de nuevo a estado gaseoso si la presión continúa decreciendo.

Es de destacar que la relación de fases, es decir, la cantidad relativa de líquido y gas para una composición y temperatura determinada viene controlada por la presión. En un diagrama P-T, la composición de esta mezcla hipotética de HC líquidos y gaseosos, se puede representar mediante una isopleta constituida a partir de la unión de la curvas de punto de burbuja y de punto de rocío (también denominado “punto de mojado”) en el punto crítico (Figura 3). Es de destacar que la  $P_{cc}$  (presión crítica del condensado) y la  $T_{cc}$  (temperatura crítica del condensado) representan la presión y la temperatura máximas respectivamente en la que pueden coexistir líquido y gas para una composición fija de la mezcla. Asimismo, en la Figura 3 se representa en sombreado el campo en el que es posible una *condensación retrógrada térmica*, siempre que se cumpla que la temperatura de la mezcla se encuentre comprendida entre la temperatura crítica de la mezcla ( $T_c$ ) y la temperatura crítica del condensado ( $T_{cc}$ ). En cambio, la *condensación retrógrada bárica*, también en sombreado en la Figura 3, aparece para una mezcla bajo condiciones de presión situadas entre la presión crítica del condensado ( $P_{cc}$ ) y la presión crítica de la mezcla ( $P_c$ ). A partir de esta representación, podemos modelar los cambios de fase que se producen al variar las condiciones de presión y/o temperatura. A partir del análisis de la Figura 3 resulta evidente que, para una temperatura dada, las presiones de los correspondientes puntos de burbuja y rocío son sensiblemente diferentes. Asimismo, la zona correspondiente a los fenómenos de condensación retrógrada es lo suficientemente amplia como para que sea posible exsolver un gas mediante una caída de presión isotérmica en un sistema natural.

Este comportamiento termodinámico ha sido utilizado por Cossé (1988) para proponer la clasificación de los diferentes tipos de yacimientos de HC: (1) yacimientos de aceite, (2) yacimientos de gas con condensación retrógrada, y (3) yacimientos de gas monofásico.

En los yacimientos de aceite con gas disuelto la temperatura del yacimiento es inferior a la temperatura crítica de la mezcla de HC que contiene dicho yacimiento (composición del punto A en la Figura 3). Así, si los HC son inicialmente monofásicos u, otramante llamados, “aceites sub-saturados”, y evolucionan de acuerdo a la trayectoria señalada A-B-C de la Figura 3, un decremento en la presión del yacimiento provoca la separación de una fase gas cuando la trayectoria interseca la curva de punto de burbuja o de saturación (punto B). Al seguir evolucionando hasta el punto C, se produce un aumento en el volumen de la fase gas por lo que el HC líquido se hace más viscoso. En general, se puede afirmar que la cantidad de gas libre en un yacimiento va a depender de la presión de confinamiento controlada, entre otros factores, por la profundidad del yacimiento.

Los yacimientos de gas con condensación retrógrada

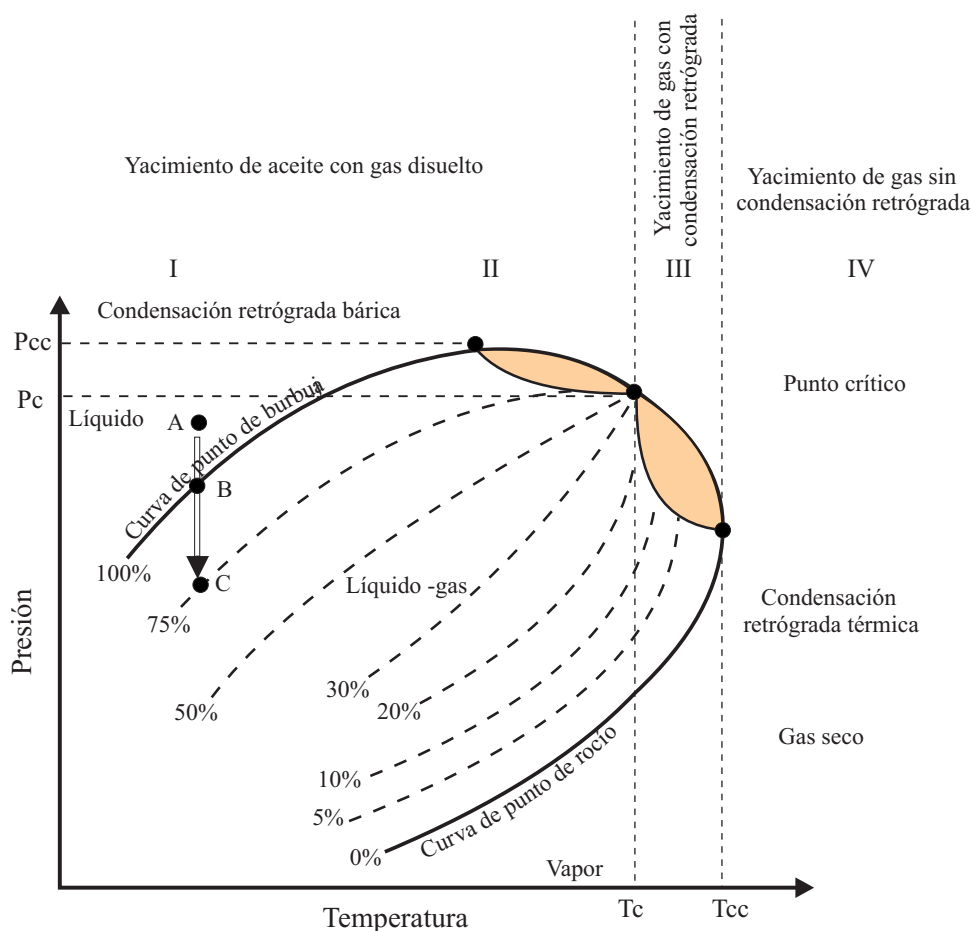


Figura 3. Diagrama de fases presión-temperatura que muestra la clasificación de los yacimientos de hidrocarburos según criterios termodinámicos. Zona I: zona con poca o nula contribución de gas disuelto. Zona II: zona con una contribución apreciable de gas disuelto y aceite volátil. Zona III: zona retrógrada con depósito de líquido en el yacimiento. Zona IV: zona con gas seco o húmedo. Clave:  $P_c$  = presión crítica,  $T_c$  = temperatura crítica,  $T_{cc}$  = temperatura crítica del condensado. Modificado de Cossé (1988).

están controlados por el intervalo de temperaturas a los que se hallan sometidos, estando comprendidos entre la temperatura crítica de la mezcla ( $T_c$ ) y la temperatura crítica del condensado ( $T_{cc}$ ). En la mayoría de los casos, la presión inicial en el yacimiento está próxima a la “presión de rocío” retrógrada, por lo que la explotación del yacimiento, con la consiguiente pérdida de presión, puede provocar una muy rápida condensación de HC líquidos en el yacimiento.

En los yacimientos de gas monofásico, la temperatura del yacimiento es superior a la temperatura crítica del condensado de mezcla ( $T_{cc}$ ).

Durante la explotación de yacimientos naturales, la mayor parte del gas obtenido se condensará en superficie, dando lugar a lo que se conoce como “gas húmedo”, constituido puramente por una mezcla de metano y etano. Así, los aceites y el gas contenidos en un yacimiento van a dar en la superficie fluidos diferentes en volumen y calidad a los originales. Los aceites ligeros ( $C_1$  a  $C_4$ ) producen mayor cantidad de gas en la superficie, mientras que los aceites pesados (“hidrocarburos muertos”) prácticamente no producirán gas. El gas seco ( $CH_4$ ), da únicamente gas

en superficie y, por el contrario, el gas con condensación retrógrada dará gran cantidad de HC líquidos ligeros en superficie.

En la Figura 4 se muestra un diagrama P-T en el que se han representado las isopletas para un conjunto de HC genéricos, desde gas hasta aceites pesados. Si consideramos inclusiones fluidas constituidas por aceite pesado (punto A de la Figura 4), atrapadas inicialmente a presión y temperaturas denominadas (PRA y TRA), al exhumarse siguen la trayectoria A-B. Estas inclusiones, una vez atrapadas, si son exhumadas de forma natural o mediante un sondeo presentan una evolución presumiblemente isocórica (conservando volumen y densidad) hasta su intersección con la curva líquido-vapor de la isopleta (evolución A-B; Figura 4). En este punto se producirá una burbuja de gas. Este cambio de fases es reversible y la temperatura a la que ocurre se conoce como temperatura de homogeneización ( $Th_{HC}$ ), al igual que en el caso de las inclusiones acuosas ( $Th_s$ ). En el laboratorio se puede reconstruir la trayectoria inversa a partir de su temperatura de homogeneización ( $Th_{HC}$ ) y, conociendo la ecuación de estado del sistema químico

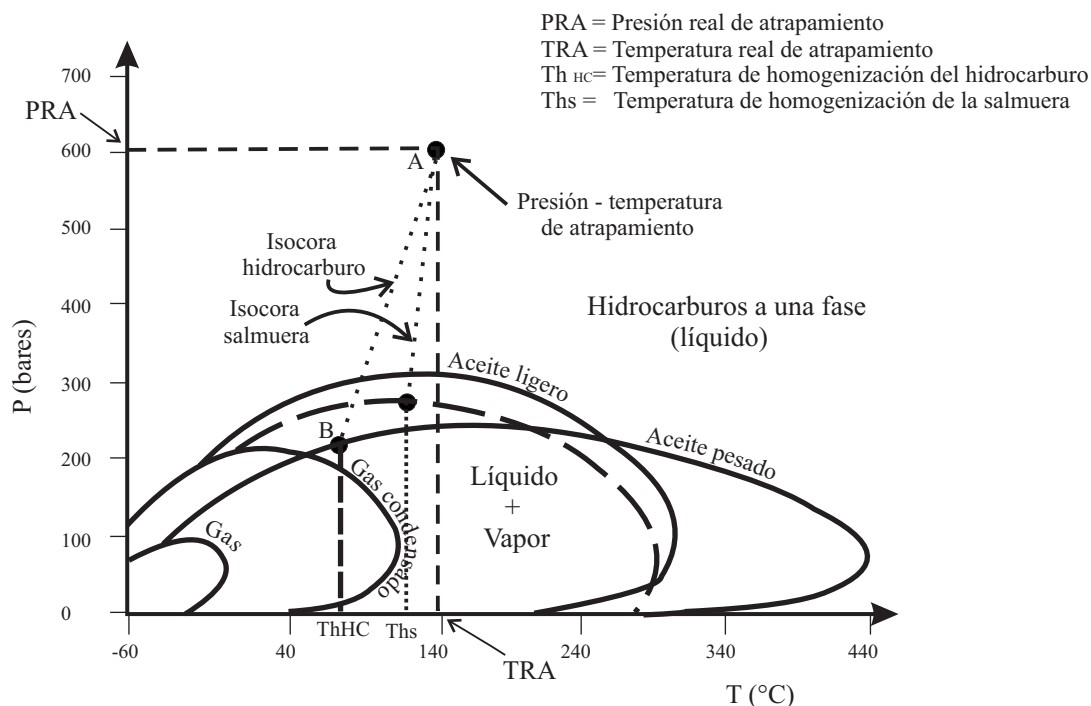


Figura 4. Diagrama de fases presión-temperatura de cuatro tipos de hidrocarburos, donde se muestran la isocora e isopleta de un aceite pesado (línea A-B), así como sus condiciones iniciales de atrapamiento (punto A). Clave: PRA = presión real de atrapamiento, TRA = temperatura real de atrapamiento, Th = temperatura de homogeneización, Th<sub>HC</sub> = temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas con hidrocarburos, Th<sub>s</sub> = temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas de la salmuera. Modificado de Goldstein y Reynolds (1994).

concreto de trabajo, podemos trazar una isocora a partir del punto B (trayectoria B-A). Si estas inclusiones presentan evidencias convincentes de atrapamiento simultáneo con inclusiones acuosas, es posible obtener una presión y una temperatura real de atrapamiento (PRA y TRA) mediante el cruce de las isocoras correspondientes (Figura 4). De este modo se puede calcular una presión real de atrapamiento de 600 bares y una temperatura real de atrapamiento de 140°C (punto A de la Figura 4). El procedimiento regular en el laboratorio consiste en identificar la naturaleza del HC, calcular una isopleta aproximada basada en datos de HC naturales lo más parecidos posibles, y determinar su temperatura de homogeneización. A partir de estos datos, y utilizando la ecuación de estado correspondiente, se construye la isocora para este sistema.

La presencia de los dos tipos de fluidos inmiscibles (acuoso e HC), atrapados como conjuntos de inclusiones fluidas con evidencias petrológicas de haberse atrapado simultáneamente, como se muestra en la Figura 5, nos permite reconstruir las condiciones iniciales de presión y temperatura a partir del cálculo y cruce de sus isocoras. Éstas presentan pendientes diferentes, y las temperaturas de homogeneización de las inclusiones con hidrocarburos (Th<sub>HC</sub>) son sistemáticamente menores a las temperaturas de homogeneización de salmueras (Th<sub>s</sub>) que acompañan a los HC. Así, para poder usar el cruce de isocoras para determinar la presión y temperatura de atrapamiento, es preciso (1) tener evidencias del *coatrapamiento* de los dos

tipos de inclusiones fluidas (Figura 5), y (2) determinar con precisión la composición y la temperatura mínima de atrapamiento de las inclusiones.

Existen varios desarrollos metodológicos para poder determinar las condiciones PVTX de salmueras e HC. Hasta el momento el más completo desarrollo metodológico ha sido elaborado por investigadores del CREGU de Nancy, Francia (Pironon y Barrès, 1990a; Pironon 1991; Pironon et al., 2000; Thiery et al., 2000; Teinturier et al., 2002), al que podemos denominar “Método Pironon” (Figura 6). Este procedimiento analítico, aunque costoso y complicado, es una poderosa herramienta para la determinación de cambios en los regímenes de temperatura o presión en sistemas geológicos con presencia de fluidos inmiscibles. Tal sería el caso de la historia del llenado de reservorios de HC, de los procesos de degradación de HC, o de la formación de ciertos tipos de yacimientos minerales estratoligados (yacimientos de Pb-Zn en rocas carbonatadas, de tipo Mississippi Valley y asociados) y, en general, de procesos diagenéticos.

#### 4. Descripción de la metodología (Figura 6)

##### 4.1 Preparación de las muestras

Una sección pulida por ambos lados es el tipo de preparación que sirve de base para todos los estudios comprendidos en el análisis de inclusiones fluidas. La

confección de estas secciones es manual y se resume en las siguientes etapas:

- Corte de un área de 10x10 cm de muestra con minerales en que sea factible el estudio inclusiones fluidas.
- Desbastado de una cara hasta dejarla plana, con terminado de abrasivo # 1000.
- Pulido de calidad metalográfica con alúmina y sobre paño de nylon.
- Montaje de la muestra en un vidrio (generalmente de 40x40 mm), con pegamento NO epóxico y sobre la cara pulida.
- Desbastado de la segunda cara, hasta lograr un espesor de aproximadamente 100 a 120 micras (superior a las 30 micras habituales de las láminas delgadas para petrografía tradicional, con el objeto de contener una mayor población de inclusiones fluidas).
- Pulido metalográfico de la segunda cara.
- Desmontaje y limpieza de la sección pulida usando acetona

#### 4.2. Petrografía de las inclusiones fluidas

El estudio de las inclusiones fluidas está basado en el análisis petrográfico preliminar de los tipos de inclusiones fluidas y su disposición en un cristal determinado. La mayoría de las inclusiones fluidas se pueden reconocer por presentar sus límites un alto contraste con respecto al mineral que las contiene. Esto es debido a una diferencia significativa en el índice de refracción entre las inclusiones fluidas y el mineral contenedor. Las inclusiones fluidas acuosas tienen índices de refracción entre 1.33 y 1.45, mientras que los minerales en que típicamente se encuentran tienen índices de refracción entre 1.43 y 3.22. Los hidrocarburos líquidos, sin embargo, tienen índices de refracción que suelen ser similares a los del mineral contenedor. Una inclusión fluida acuosa típica (en el medio geológico objeto de este estudio) contiene líquido claro brillante que domina en proporción volumétrica sobre una burbuja pequeña de vapor o gas. La gran mayoría de las inclusiones acuosas son incoloras, lo que contrasta con algunos hidrocarburos líquidos ( $L_{HC}$ ), que presentan coloraciones entre café rojizo y amarillo (Figura 5). En general, los minerales diagenéticos de cristalización espática contienen las inclusiones más útiles, en comparación con los minerales de grano fino. Los diámetros máximos de la mayoría de las inclusiones en este tipo de minerales suelen ser de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . El objetivo de la petrografía de inclusiones fluidas es establecer las diferentes familias de inclusiones presentes y determinar el tiempo de atrapamiento relativo a la formación del mineral que las contiene. Existen tres categorías de inclusiones fluidas, según su origen deducido en base a criterios petrográficos: (1) primarias, (2) secundarias, y (3) pseudosecundarias (*p.e.* Roedder, 1984; Goldstein y Reynolds, 1994). Las inclusiones primarias se forman durante las etapas de crecimiento del mineral y

contienen los fluidos que le dieron origen. Las inclusiones secundarias se atrapan en fracturas posteriores a la formación del cristal, de modo que los fluidos que contienen no tienen relación con el origen del mineral. Las inclusiones pseudosecundarias se atrapan en fracturas que se forman antes de que termine el crecimiento del cristal contenedor, por lo que sus fluidos están relacionadas genéticamente con dicho cristal. Las inclusiones primarias son las de mayor importancia para estudios microtermométricos, y se identifican comúnmente relacionándolas con las zonas de crecimiento del cristal. Las zonas de crecimiento se evidencian petrográficamente por la distribución de inclusiones fluidas o sólidas o, en ocasiones, por variaciones cromáticas en cristales coloreados, aunque también pueden ser reconocidas por medio de técnicas como microscopía electrónica (imágenes de electrones retrodispersados), catodoluminiscencia y fluorescencia UV.

Para que los datos microtermométricos de inclusiones fluidas reflejen las condiciones iniciales de la formación del cristal deben de cumplirse las siguientes premisas:

a) Las inclusiones fluidas deben haberse atrapado inicialmente como una fase única homogénea,

b) deben conservar su densidad y volumen y no haber interactuado con otros fluidos; esto último sólo se cumple si la cavidad de la inclusión no ha sufrido cambios post-atrapamiento como son (*p.e.* Goldstein, 2001): (1) estrangulamiento o encuellamiento (*necking down*), (2) dilatación (*stretching*), o (3) decrepitación o fuga de fluidos (*leakage*), con o sin relleno con fluidos nuevos de la cavidad. Estos fenómenos pueden, en principio, ser detectados a partir de un buen análisis petrográfico, de catodoluminiscencia y fluorescencia UV, previo a la microtermometría, y *a posteriori* por análisis de distribución/dispersión de datos en diagramas Th-salinidad.

#### 4.3. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia (CL) consiste en 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 parte de su energía es absorbida, otra es transmitida, y otra es reemitida en forma de partículas y ondas, que incluyen la luz visible en el caso de los materiales luminiscentes. El efecto de CL en los minerales puede deberse a la presencia de tierras raras u otros elementos traza como elementos activadores, o bien debido a defectos cristalinos que también pueden actuar como centros emisores de CL. Por ello, con esta técnica se pueden evidenciar crecimientos episódicos que se manifiestan por bandas concéntricas de diversa intensidad y/o color de luminiscencia en los cristales, y que reflejan cambios en la química de los fluidos, los cuales, en muchos casos, son tan sutiles que sus efectos en la química y propiedades del mineral no serían fácilmente detectables mediante otras técnicas.

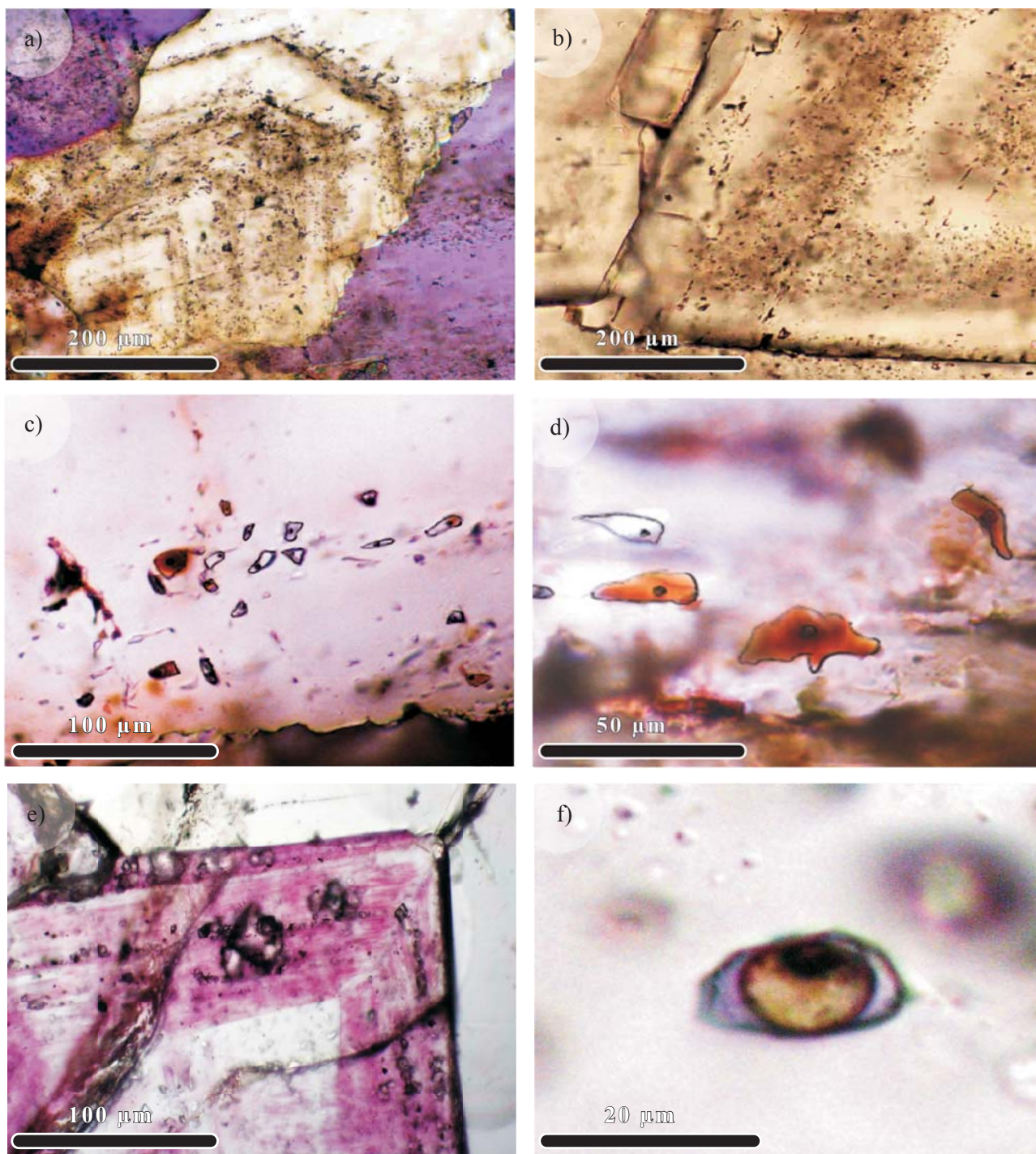


Figura 5 (a) Cristal de dolomita zonado y bordeado por calcita. Luz transmitida, nicoles paralelos, inducción de falso color con cuña de yeso. (b) detalle de las zonas de crecimiento en el cristal anterior, en donde las zonas de crecimiento más oscuras contienen inclusiones fluidas de hidrocarburos y acuosas. Luz transmitida, nicoles paralelos. (c) y (d) Inclusiones fluidas acuosas (incoloras) y de hidrocarburos (color café) en dolomita, que ejemplifican la morfología y relaciones de fases líquido y vapor, y la coexistencia en una misma asociación de inclusiones fluidas de los dos tipos de fluidos. Luz transmitida, nicoles paralelos. (e) Cristal de fluorita con zonación de color púrpura e incolora, y con inclusiones fluidas primarias. Luz transmitida, nicoles paralelos. (f) Inclusión fluida en fluorita que contiene salmuera acuosa e hidrocarburos. Las fotomicrografías A a D pertenecen a dolomitas del Tithoniano de la Cuenca del Sureste, y las fotomicrografías E y F corresponden a yacimientos de fluorita de la Cuenca de Sabinas.



### 4.3. Fluorescencia Ultravioleta (UVF)

La fotoluminiscencia es un fenómeno de luminiscencia que se origina mediante la excitación de la materia por fotones en lugar de electrones (catodoluminiscencia), e incluye la fluorescencia y la fosforescencia, que son términos asignados para la emisión de luz inmediata y retardada, respectivamente. El equipo que se usa para los estudios de fluorescencia consiste en un microscopio petrográfico que posee una lámpara de mercurio como fuente de iluminación. La luz incide en la muestra provocando una luminiscencia del material. Se usa un filtro ultravioleta debido a que los HC poseen la propiedad de fluorescer cuando son expuestos a esta excitación ultravioleta. El espectro de luz emitida puede ser cuantitativamente determinado con un espectrómetro, o cualitativamente determinado por observación visual del color de la luz fluorescente.

La composición de los HC y, por lo tanto, su fluorescencia dependen de su origen y madurez térmica, así como de aspectos de migración y degradación biológica (Barrès *et al.*, 1987; Pironon y Barrès, 1992b). Las inclusiones que

contienen aceite por lo común fluorescen bajo iluminación ultravioleta debido a la presencia de HC aromáticos y compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno. El color de fluorescencia emitida varía con el grado API del HC (medida de cuán ligero o pesado es un HC con respecto al agua), pues los aceites y condensados de alto grado API tienen la máxima emisión a longitudes de onda cortas, y los de baja y mediana grado API tienen su emisión a longitudes de onda mayores. Consecuentemente, las inclusiones de HC emitirán colores de fluorescencia dependiendo de su composición general. Los HC de composición más aromática (HC pesados) emiten colores amarillos y naranja, mientras que los de composición más alifática (HC ligeros) se dirigen hacia el extremo del azul o blanco.

### 4.4. Microtermometría

La microtermometría es el estudio previo indispensable tanto para inclusiones fluidas acuosas como de HC, por lo que es recomendable realizarlo con anterioridad a la

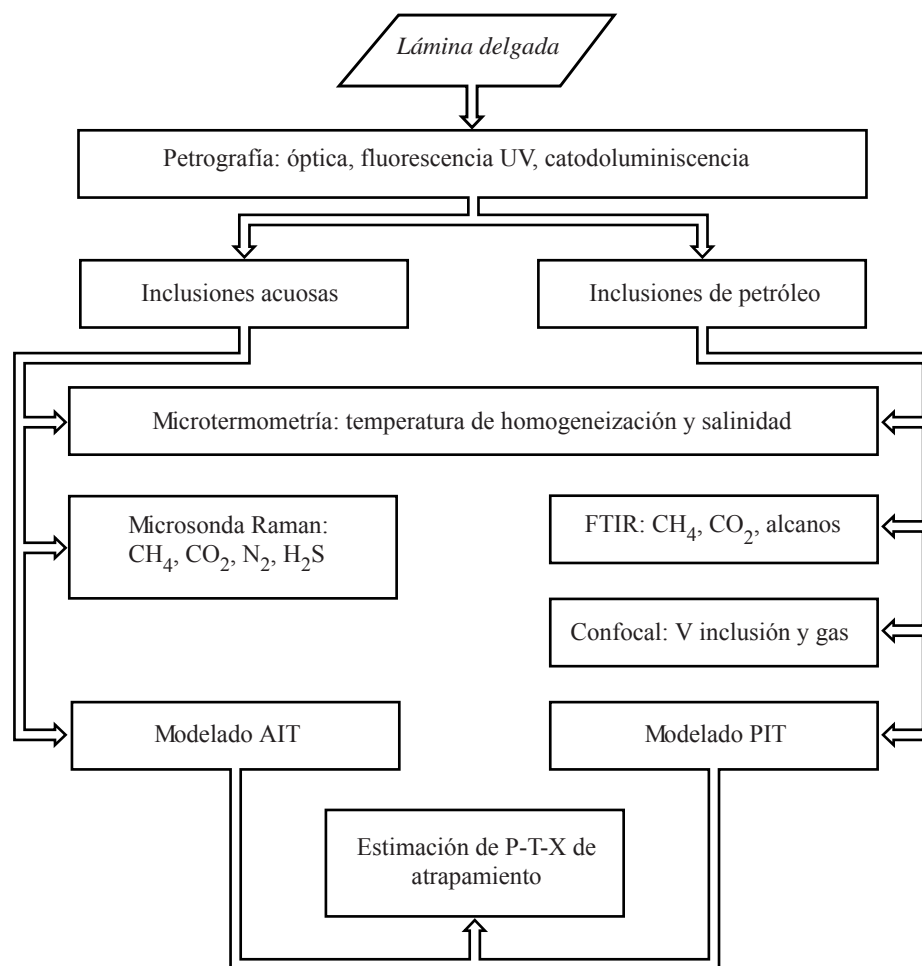


Figura 6 Procedimientos y pauta analítica para el estudio y análisis de inclusiones fluidas en medios petroleros y diagenéticos, y en yacimientos estratoligados epigenéticos del tipo Mississippi Valley, según el método de Pironon (2004).

aplicación de los métodos espectroscópicos (UVF, FTIR, Raman) o de análisis directo (*crush-leach*). Del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se obtienen tres tipos fundamentales de información: (1)  $T_f$  o temperatura eutéctica del sistema, (2)  $T_f$  o temperatura de fusión del último cristal de hielo dentro de una inclusión, y (3)  $T_h$  o temperatura de homogeneización de fases. Generalmente, en inclusiones fluidas acuosas se observan estos tres parámetros, pero en las de HC generalmente sólo se puede medir la  $T_h$ .

El análisis microtermométrico se realiza con un microscopio petrográfico de luz transmitida al que se le ha adicionado una platina térmica que permite el calentamiento de especímenes hasta los 650°C, y un sistema de enfriamiento a base de nitrógeno líquido que baja la temperatura hasta cerca de -200°C. El método consiste en provocar la solidificación (bajo observación microscópica) de las fases fluidas mediante la disminución repentina de la temperatura al ser sometida la platina a un flujo de nitrógeno líquido. La temperatura de fusión o solidificación de una sustancia es función de su contenido salino, por lo cual su determinación permite la estimación del contenido total de sales disueltas en fluidos acuosos subsaturados en sales. Una vez congelada la inclusión, comienza el calentamiento hasta que comience la fusión del hielo; a la temperatura a la que comienza esta fusión se le llama temperatura eutéctica,  $T_e$ , y su valor depende de la composición de las sales. En el caso de que la única sal presente sea NaCl la  $T_e$  será de -20.8. La presencia de otras sales hace disminuir esta  $T_e$  (Crawford *et al.*, 1981). La lectura de la temperatura de fusión se toma cuando el último cristal de hielo desaparece mediante el calentamiento de una inclusión previamente congelada. Por convención, la salinidad es calculada a partir de la  $T_f$  asumiendo que el fluido solo contiene agua y NaCl, por lo que las salinidades son aparentes y se expresan como “tanto por ciento en peso equivalente de NaCl” (wt.% NaCl equiv). Sin embargo, dicha salinidad es aproximativa ya que, aunque el NaCl es generalmente la sal mayoritaria en solución, los cloruros de Ca, Mg, K etc., así como algunos sulfatos, pueden ser relativamente abundantes. Dichas sales, en altas concentraciones pueden llevar a puntos de fusión del hielo bastante diferentes a las que se registrarían con NaCl como único soluto. Cuando las salinidades son bajas, el comportamiento del fluido es muy próximo al de una salmuera de NaCl puro, pero no cuando la salinidad es alta, próxima a la saturación en NaCl.

El análisis microtermométrico a altas temperaturas consiste en homogeneizar las diferentes fases presentes en la inclusión mediante calentamiento a temperaturas positivas. La temperatura de homogeneización brinda información sobre la temperatura mínima de formación del cristal. Dicho proceso se efectúa en las mismas inclusiones que se analizaron a baja temperatura. Salvo en el caso de minerales con exfoliación (*p.e.* fluorita) es preciso realizar los análisis de baja temperatura en primer lugar, ya que existe la posibilidad de que se produzca decrepitación de las inclusiones

por calentamiento durante el análisis a alta temperatura, sobre todo cuando los fluidos son muy densos.

Finalmente es importante mencionar que los datos de  $T_f$  y  $T_h$  obtenidos deben de corregirse usando una curva de calibración para el equipo, construida con estándares de puntos de fusión conocidos, con la finalidad de tener una base de referencia para el manejo de los resultados. Los equipos modernos ya presentan dicha corrección de forma automática en base a su calibración.

#### 4.5. Microsonda Raman

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la radiación incidente con los electrones de una molécula iluminada. El resultado de la dispersión Raman es un cambio en el estado vibracional de la molécula. Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la radiación incidente debe inducir un cambio en el momento bipolar, o un cambio en la polaridad molecular. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes, cuyas frecuencias corresponden a la suma o diferencia de las frecuencias de la luz incidente y vibracionales moleculares. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde la energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión Raman anti-Stokes.

Esta técnica se usa en la cuantificación de moléculas poliatómicas (esencialmente gases) en inclusiones fluidas que no presentan fluorescencia (Wopenka *et al.*, 1990). Las inclusiones acuosas relacionadas con la migración de HC contienen frecuentemente cantidades detectables de gases disueltos, como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y N<sub>2</sub>, cuyo contenido relativo puede ser determinado por medio de la microsonda con efecto Raman. La determinación del contenido relativo en estos gases y, en especial, de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, es fundamental en la reconstrucción de las condiciones PVT de los fluidos.

#### 4.6. Microespectrometría de infrarrojo y microscopía confocal

El análisis mediante microespectrometría de infrarrojo (FTIR) se aplica a inclusiones con HC. El procedimiento

analítico para los análisis cuantitativos se basa en medir las relaciones de  $\text{CH}_4/\text{alcanos}$  y  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , a partir de sus radios de banda respectivos (Pironon y Barrès, 1990a; Wopenka *et al.*, 1990; Pironon *et al.*, 1991; Pironon y Barrès, 1992a). Este procedimiento permite obtener las concentraciones molares de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y alcanos.

Sin embargo, la composición de los HC contenidos dentro de las inclusiones fluidas obtenida mediante FTIR no es exacta, por lo que Pironon *et al.* (1998) desarrollaron un procedimiento original basado en el volumen de las inclusiones fluidas y de las fases contenidas en éstas. Generalmente se considera que la relación gas/HC en una inclusión fluida a la temperatura ordinaria es característica “única” de la composición del HC. Sin embargo, el porcentaje volumétrico de gas en una inclusión se puede calcular de manera más precisa midiendo el volumen del HC líquido por medio de microscopía confocal de escaneo láser (CSLM), e igualmente midiendo el diámetro del volumen esférico de la burbuja de vapor (Pironon *et al.*, 1998). Así, mediante CSLM se puede determinar el volumen de la cavidad de la inclusión de HC con una resolución del 96% en inclusiones de tamaño mínimo de  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ .

#### 4.7. Modelado

El modelado propuesto de las inclusiones fluidas acuosas se basa en la ecuación de estado de Duan *et al.* (1992), y se requiere tener datos de  $T_f$  y  $T_h$ , obtenidos a partir del análisis microtermométrico, así como la concentración molar del  $\text{CH}_4$ , determinada mediante microsonda Raman (Pironon *et al.*, 2000). El modelado de las inclusiones fluidas con HC se basa en la ecuación de estado de Peng-Robinson (Pironon, 1991; Thiéry *et al.*, 2000), para lo que se requiere la  $T_h$  y el porcentaje del volumen de gas, obtenido mediante CSLM (Teinturier *et al.*, 2002), y la fracción molar de los HC y gases. El software llamado PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics; Pironon *et al.*, 2000; Thiéry *et al.*, 2000; Teinturier *et al.*, 2002) produce diagramas P-T (presión-temperatura), que incluyen la isopleta e isocora de los HC (Thiery *et al.*, 2000). El cruce de isocoras obtenidas a partir de la microtermometría de inclusiones con HC y acuosas permite finalmente determinar la presión y temperatura de atrapamiento de las mismas y, por ende, las presiones y temperaturas de formación del mineral en estudio.

## 5. CONCLUSIONES

La metodología y secuencia de trabajo que se presentan permiten determinar la composición en gases de las salmueras acuosas en inclusiones fluidas, determinar el tipo de HC atrapados en las mismas, así como reconstruir sus isocoras e isopletas para así establecer las condiciones de presión y temperatura de dichos fluidos en el momento de su

atrapamiento. A partir de esta información se puede: (a) reconstruir los procesos de origen, migración y acumulación de salmueras e HC, (b) modelar de cuencas sedimentarias, así como (c) comprender la génesis de depósitos minerales relacionados con circulación de fluidos en cuencas sedimentarias (*p.e.* tipo Mississippi Valley y similares) y, en general, los procesos diagenéticos.

## Agradecimientos

Este trabajo contó con el apoyo financiero de los proyectos de investigación IN102107-3 e IN103807 de PAPIIT (DGAPA, UNAM), y 46473 y 58825 de Conacyt, y se benefició de la revisión crítica de Pura Alfonso y Efrén Pérez Segura.

## Referencias bibliográficas

- Barrès, O., Burneau, A., Dubessy, J., Pagel, M., 1987, Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusion analysis: Applied Spectroscopy, 41, 1000-1008.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684.
- Chen, H., Wang, J., Xie, Y., Wang, Z., 2003, Geothermometry and geobarometry of overpressured environments in Qiongdongnan Basin, South China Sea: Geofluids, 3, 177-187.
- Cossé, R., 1988, Techniques d'exploitation pétrolière: Le gisement: Paris, Francia, Editions Techip, Institut Français du Pétrole, École National Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Formation Industrie, 325 p.
- Crawford, M.L., 1981, Phase equilibria in aqueous fluid solutions: Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 6, 75-100.
- Duan, Z., Moller, N., Greenberg, J., Weare, J.H., 1992, The prediction of methane solubility in natural waters to high strength from 0 to 250°C and from 0 to 6000 bars: Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 1451-1460.
- Goldstein, R.H., 2001, Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems: Lithos, 55, 159-193.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: Tulsa, Oklahoma, EUA, SEPM Short Course, 31, 199 p.
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J., Pironon, J., 2002, Petroleum-rich fluid inclusions in fluorite, Purisima mine, Coahuila, Mexico. International Geology Review, 44, 755-764.
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J., Pironon, J., Mutterer, J., Levresse, G., 2003, Geochemical evolution of mineralizing fluids at the fluorite La Encantada - Buenavista district: A Mississippi Valley Type deposit: Ore Geology Reviews, 4, 107-124.
- Misra, K.C. (ed.), 1995, Carbonate-hosted lead-zinc-fluorite-barite deposits of North America: Littleton, Colorado, EUA, Society of Economic Geologists, Guidebook Series, 22, 254 p.
- Muñiz, A.I., 2001, Petroleum inclusions in sedimentary basins: Systematics, analytical methods and applications: Lithos, 55, 195-212.
- Pironon, J., 1991, Apport des techniques microspectroscopiques à l'étude des inclusions hydrocarbonées intracristallines: Nancy, Francia, Université de Nancy I, Tesis de Doctorado inédita, 235 p.
- Pironon, J., 2004, Fluid inclusions in petroleum environments: analytical procedure for PTX reconstruction: Acta Petrologica Sinica, 6, 1333-1342.

- Pironon, J., Barrès O., 1990a, Synthesis of hydrocarbon fluid inclusion at low temperature: *American Mineralogist*, 75, 226-229.
- Pironon, J., Barrès O., 1990b, Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 509-518.
- Pironon, J., Barrès, O., 1992a, Influence of brine-hydrocarbon interactions on FT-IR microspectroscopic analyses of intracrystalline liquid inclusions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 169-174.
- Pironon, J., Barrès, O., 1992b, Ultraviolet-fluorescence alteration of hydrocarbon fluid inclusions: *Organic Geochemistry*, 18, 501-509.
- Pironon, J., Sawatzki, J., Dubessy, J., 1991, NIR FT-Raman microspectroscopy of fluid inclusions: Comparisons with VIS Raman and FT-IR microspectroscopies: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3885-3891.
- Pironon, J., Canals, M., Dubessy, J., Walgenwitz, F., La Place-Builhe, C., 1998, Volumetric reconstruction of individual oil inclusion by confocal scanning laser microscopy: *European Journal of Mineralogy*, 10, 1143-1150.
- Pironon, J., Thiery, R., Teinturier, S., Walgenwitz, F., 2000, Water in petroleum inclusions. Evidence from Raman and FT-IR measurements, PVT consequences: *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 663-668.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions: *Reviews in Mineralogy*, 12, 644 p.
- Sverjensky, D.A., 1989, The diverse origins of Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ba-F deposits: *Chronique de la Recherche Minière*, 495, 5-13.
- Teinturier, S., Pironon, J., Walgenwitz, F., 2002, Fluid inclusions and PVTX modelling: Example from the Garn Formation, Haltenbanken, mid-Norway: *Marine and Petroleum Geology*, 19, 633-796.
- Thiery, R., Teinturier, S., Pironon, J., Walgenwitz, F., 2000, PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics): a new modelling tool for the characterisation of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements: *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 701-704.
- Touray, J.C., 1989, Études d'inclusions fluides et modélisation de la genèse des gîtes du type Mississippi Valley: *Chronique de la Recherche Minière*, 495, 21-30.
- Tritlla, J., González-Partida, E., Levresse, G., Banks, D., Pironon, J., 2004, Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, México: products of Mississippi Valley type processes. A reply: *Ore Geology Reviews*, 23, 107-124.
- Wopenka, B., Pasteris, J.D., Freeman, J.J., 1990, Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 519-533.

Manuscrito recibido: Febrero 13, 2008

Manuscrito corregido recibido: Marzo 10, 2008

Manuscrito aceptado: Marzo 15, 2008