

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Ciencias de La Tierra

“Caracterización Geoquímica del crudo de Cuyabeno-40 (Unidad
U-Superior, Fm-Napo) en la Cuenca Oriente”

TESIS DE GRADO

Previa a la obtención del Título de:

INGENIERO EN PETRÓLEO

Presentada por:

BRYAN XAVIER MEDINA RODRÍGUEZ

GUAYAQUIL-ECUADOR

2014

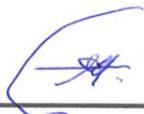
DEDICATORIA

El presente trabajo lo dedico de manera muy especial a mis padres, Rodolfo y Consuelo, por su amor y apoyo incondicional en todas las etapas de mi vida, quienes me enseñaron valores, virtudes e impulsaron mi amor por la ciencia y el conocimiento, invirtieron en mi educación recursos y dedicación con el único afán de proteger mi futuro. Así también de manera muy especial a mis hermanos Christian y Tatiana por darme consejos, guiarme, enseñarme con ejemplos las experiencias vividas en el duro camino hacia el progreso.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios por protegerme. Quiero agradecer también a mis padres, a mis directores de tesis, Dres. Eddy Sanclemente y Gonzalo Márquez, así como a los profesores MSc. Gabriel Colmont e Ing. Daniel Tapia, que me han guiado de manera correcta durante toda mi carrera, al Decano, Ing. Heinz Terán y a la Subdecana Dra. Elizabeth Peña, que han sido un gran apoyo en la culminación de mis estudios.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



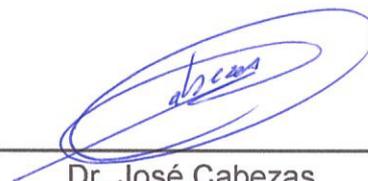
Ing. Edison Navarrete
PRESIDENTE



Dr. Eddy Sanclemente
DIRECTOR DE TESIS



Dr. Gonzalo Márquez
VOCAL PRINCIPAL



Dr. José Cabezas
VOCAL SUPLENTE

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de esta tesis de grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral"



Bryan Medina Rodríguez

RESUMEN

La presente propuesta de tesis consiste en la realización de un estudio geoquímico de una muestra de crudo procedente del pozo Cuyabeno-40 (arena U-Superior, Fm-Napo de la Cuenca Oriente), Ubicado dentro del campo Cuyabeno al noreste de la provincia de Sucumbíos en el Oriente Ecuatoriano.

Se pretende determinar si el crudo estudiado se relaciona con una roca madre depositada en un paleo ambiente marino o terrígeno, si se trata de un crudo biodegradado o prístino, así como su nivel de alteración según la escala de Peters y Moldowan, estando todo esto relacionado con la gravedad API y el porcentaje de azufre total para dicho crudo. Todo esto se lo hará por medio del análisis isotópico del carbono sobre el crudo total, las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) y la determinación de los biomarcadores apropiados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

La integración de los resultados obtenidos, permitirá alcanzar valiosa información como, el tipo de materia orgánica precursora del crudo, el nivel de madurez térmica, si el fluido es o no resultado de varias cargas de crudos que se generaron de una o varias rocas madres y por último si el crudo migro desde la roca madre al reservorio a través de fallas o por el contrario, habría sido alterado geocromatograficamente durante el proceso de migración secundaria.

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
CAPÍTULO I	1
1.1. Introducción	1
1.2. Objetivo general.....	2
1.3. Objetivos específicos	3
CAPÍTULO II.....	4
2.1. Ubicación Geográfica.....	4
2.2. Marco Geológico Regional.....	5
2.2.1. Estratigrafía Regional	8
2.2.1.1. Cretácico.....	9
2.2.1.1.1. Formaciones Napo-Hollín.....	9
2.2.1.1.2. Formación Tena	10
2.2.1.1.3. Formación Tiyuyacu	11
2.2.1.1.4. Formación Orteguzza.....	11
2.2.1.1.5. Formación Chalcana	12
2.3. Marco Geológico Local	12

2.3.1.	Formaciones y Facies de Interés.....	14
2.3.1.1.	Arenisca T.....	17
2.3.1.2.	Arenisca "U"	18
CAPÍTULO III.....		21
3.1.	Roca madre	21
3.1.1.	Cantidad de materia orgánica.....	23
3.1.2.	Tipo de materia orgánica	24
3.1.3.	Madurez térmica de la materia orgánica.....	25
3.1.4.	Ambiente de sedimentación.....	27
3.2.	Constituyentes del bitumen.....	29
3.2.1.	Saturados	30
3.2.2.	Aromáticos.....	30
3.2.3.	Resinas.....	31
3.2.4.	Asfaltenos.....	31
3.2.5.	Otros componentes del bitumen.	32
3.3.	Migración y acumulación	32
3.3.1.	Migración Primaria.....	34
3.3.2.	Migración Secundaria	36
3.3.3.	Migración Terciaria	36
3.4.	Procesos secundarios sobre el crudo.....	37
3.4.1.	Interacción química Roca-Fluido	38
3.4.2.	Alteración Térmica.....	39

3.4.3.	Segregación por Gravedad	40
3.4.4.	Desasfaltación	41
3.4.5.	Fraccionamiento evaporativo	42
3.4.6.	Biodegradación	43
3.4.7.	Lavado por Aguas	45
3.5.	Composición SARA	47
3.5.1.	Análisis Sara	48
3.6.	Biomarcadores	49
3.6.1.	Terpanos	51
3.6.2.	Esteranos	52
3.6.3.	Isoprenoides	54
3.6.4.	Biomarcadores Aromáticos	58
3.6.5.	Alcanos Lineales	62
3.7.	Isótopos estables del carbono	63
CAPÍTULO IV		66
4.1.	Obtención de muestras	66
4.2.	Metodología experimental	67
4.2.1.	Separación SARA	67
4.2.2.	Análisis de biomarcadores	70
4.2.3.	Determinación de azufre total y metales	71
4.2.4.	Análisis isotópicos del carbono	72
CAPÍTULO V		74

5.1.	Composición SARA y concentración de S, V y Ni	74
5.2.	Materia orgánica precursora	77
5.3.	Madurez térmica	84
5.4.	Procesos de alteración en el yacimiento.....	87
CAPÍTULO VI.....		89
CAPÍTULO VII.....		91
7.1.	Conclusiones	91
7.2.	Recomendaciones	92
ANEXOS		94
BIBLIOGRAFÍA.....		1

ABREVIATURAS

Fm	Formación
S	Azufre
Ni	Níquel
V	Vanadio
C	Carbono
DBT	Dibenzotiofeno
Pr	Fenantreno
Ph	Fitano
P	Pristano
VC	Variable Canónica
GC-MC	Cromatógrafo de grasas-Espectrómetro de masas
Ts	Trisnomeohopano
Tm	Trisnorhopano
α,β	Anómeros
R,S	Enantiómero

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación del campo Cuyabeno.....	5
Figura 2 Mapa y Sección Estructural de la Cuenca Oriente con sus tres corredores estructurales-Petrolero.....	7
Figura 3 Columna estratigrafica de la Cuenca Oriente.....	8
Figura 4 Mapa estructura del Campo Cuyabeno-Sansahurai.....	13
Figura 5 Columna estratigráfica del Campo Cuyabeno.....	15
Figura 6 Estratigrafía de la Formación Napo.....	17
Figura 7 Distribución de las rocas generadoras y almacén en la Cuenca Oriente.....	20
Figura 8 Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia organica	27
Figura 9 Procesos de migración y acumulación primaria y secundaria de petróleo	34
Figura 10 Principales proceso de alteración del crudo y su efecto sobre el API del crudo.....	38

Figura 11 Cromatografía de gases para hidrocarburos saturados de dos muestras de crudo provenientes de la misma roca madre.....	40
Figura 12 Diagrama ternario de clasificación de los crudos.....	48
Figura 13 Diagrama ternario de esteranos regulares C27, C28 y C29.....	54
Figura 14 Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano.....	58
Figura 15 Obtención de muestra.....	67
Figura 16 Diagrama ternario (composición SARA) del crudo analizado.....	75
Figura 17 gráfica V/(V + Ni) vs. % S.....	76
Figura 18 Representación V vs Ni.....	78
Figura 19 Diagrama $\delta^{13}\text{CSAT}$ vs. $\delta^{13}\text{CARO}$ para el crudo objeto de estudio.....	79
Figura 20 Relación Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18.....	80
Figura 21 Gráfica DBT/P vs. % S.....	82
Figura 22 Relación Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18.....	83
Figura 23 Diagrama ternario de esteranos C27, C28 y C29 para el crudo estudiado.....	84
Figura 24 Gráfico 20S/20R vs. $\beta\beta/\alpha\alpha$ para el crudo bajo estudio.....	89

INDICE DE TABLAS

TABLA I Clasificación básica de los Kerógenos.....	24
TABLA II Escala de Biodegradación para crudos.....	45
TABLA III Solubilidad de algunos hidrocarburos de interés en agua destilada a 25°C y 760 mm Hg.....	46

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1. Introducción

La geoquímica del petróleo, es una rama de la geoquímica orgánica que se encarga de estudiar el origen, generación, migración, acumulación y alteración del petróleo.

Esta, en la actualidad es una herramienta muy útil en lo que respecta a exploración y explotación de bitumen, crudo y/o gas natural, siendo muy utilizada debido a sus bajos costos comparados con métodos convencionales de exploración principalmente (sísmica, entre otras).

Debido a las múltiples utilidades de esta herramienta y su importancia, es necesario dejar un precedente dentro de la Espol de un ejemplo de aplicación de la Geoquímica del petróleo.

Este proyecto consiste en determinar las características geoquímicas del crudo de un pozo específico (Cuyabeno 40), para así determinar algunas propiedades, características y procesos de transformación que ha sufrido el crudo, los cuales se detallaran más adelante en el capítulo 6 (Discusión de resultados).

La caracterización de un crudo, es una pequeña parte dentro de otros proyectos más grandes, como por ejemplo, estudios de compartimentalización de yacimientos petroleros (como el que se desarrolla actualmente en la FICT, basado en el convenio con Petroamazonas EP. para realizar la compartimentalización de algunos yacimientos de la Cuenca Oriente), modelamientos geotérmicos de roca madre, estudios de contaminación ambiental, etc. En los cuales se analizan muestras tomadas de varios puntos (pozos) y también muestras de roca, las cuales tienen un tratamiento diferente.

1.2. Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es realizar un estudio geoquímico de un crudo de un yacimiento del Cretáceo (arena U-Superior de la Fm-

Napo), situado al noreste de la provincia de Sucumbíos en la Cuenca Oriente del Ecuador, específicamente en el Campo Cuyabeno.

1.3. Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Caracterizar geoquímicamente el crudo analizado a objeto de inferir las características paleo-ambientales, evaluar la madurez térmica, reconocer posibles procesos secundarios de alteración sobre el mismo y, además, constatar la existencia o no de mezcla de pulsos en el área bajo estudio.
- Establecer correlaciones crudo-roca madre empleando parámetros fisicoquímicos, moleculares (biomarcadores) e isotópicos.

CAPÍTULO II

GEOLOGÍA

2.1. Ubicación Geográfica

El Campo Cuyabeno, se encuentra en la Amazonía ecuatoriana, dentro de la reserva faunística Cuyabeno, limitado al noreste de la provincia de Sucumbíos, limita al norte con el campo Sansahuari, al oeste con el Campo libertador y al sur con el campo Tarapoa, a aproximadamente unos 900 metros sobre el nivel del mar (**Figura 1**).

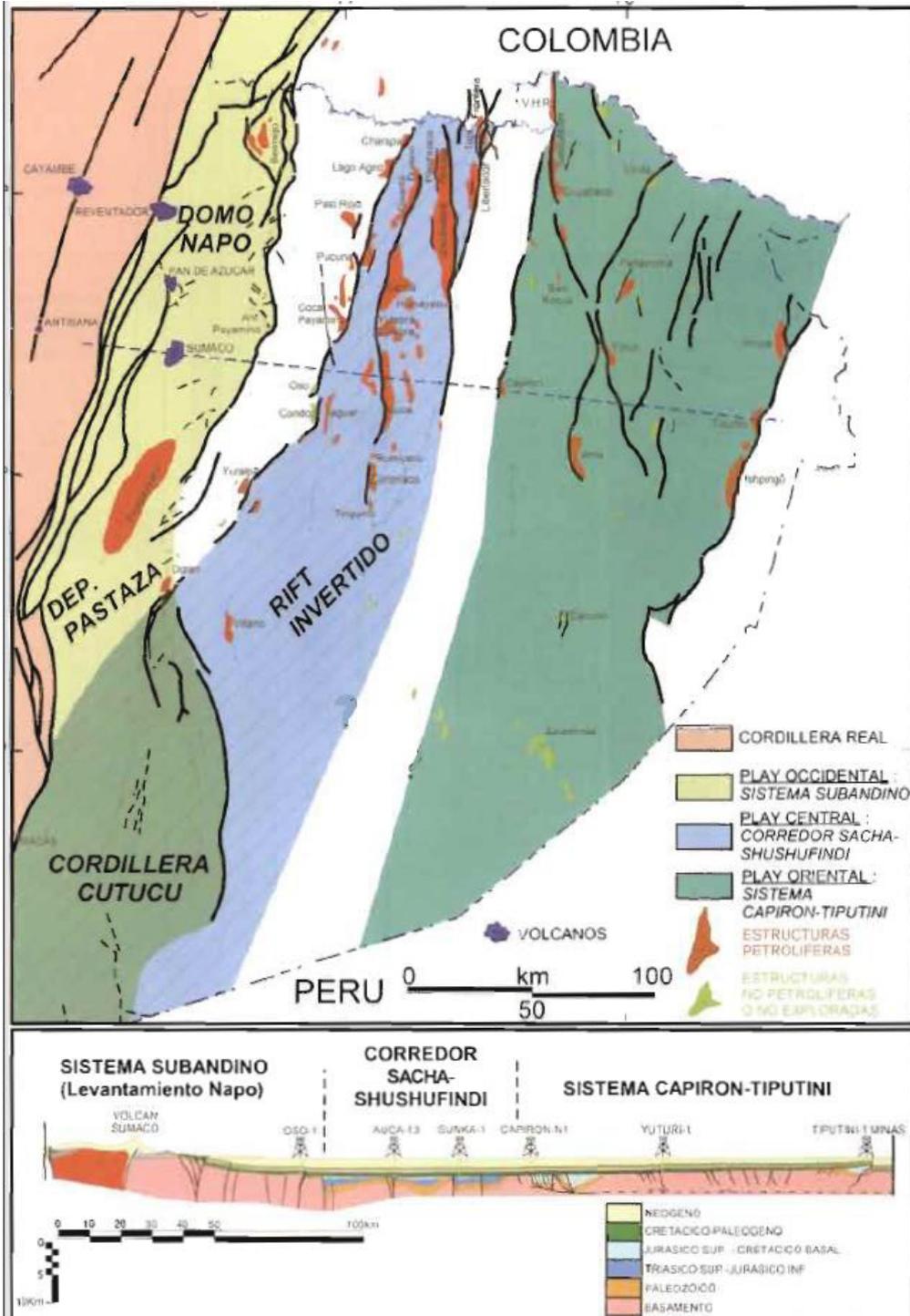
Toda la cuenca presenta un basamento de rocas del pre-cámbrico del escudo Guayanes, en el cual se depositaron sedimentos provenientes del Paleozóico y Mesozóico Inferior de la plataforma epicontinental (Baby y Rivadeneira, 1999).

Al pasar algunas transgresiones marina cretácicas se produjo la deposición de finas capas de sedimentos provenientes del mar un ejemplo de esto son las Formaciones Hollín, Napo y Tena. Los sedimentos alcanzan un espesor de 1500 a 2000 m en el extremo este del Ecuador, más alcanza un espesor entre 400 y 2500 m, en una cuenca de tras-arco con rumbo Norte-Sur (Baby y Rivadeneira, 1999).

La Cuenca Oriente es asimétrica en una sección Oeste-Este con un buzamiento leve hacia el Oeste y Sur, el cual es más notorio hacia el Este. El eje de la Cuenca está inmerso al Sur-Oeste, donde los espesores alcanzan hasta 1000 m (Canfield et al, 1982).

La cuenca Oriente se divide en tres dominios estructurales con características petrolíferas, estos son, el Sistema Invertido Capirón-Tiputíni, el corredor Sacha-Shushifindi y el Sistema Subandino (Baby y Rivadeneira, 1999). Esto lo podemos observar en la **Figura 2**.

Figura 2.- Mapa y Sección Estructural de la Cuenca Oriente con sus tres corredores estructurales-Petroleros

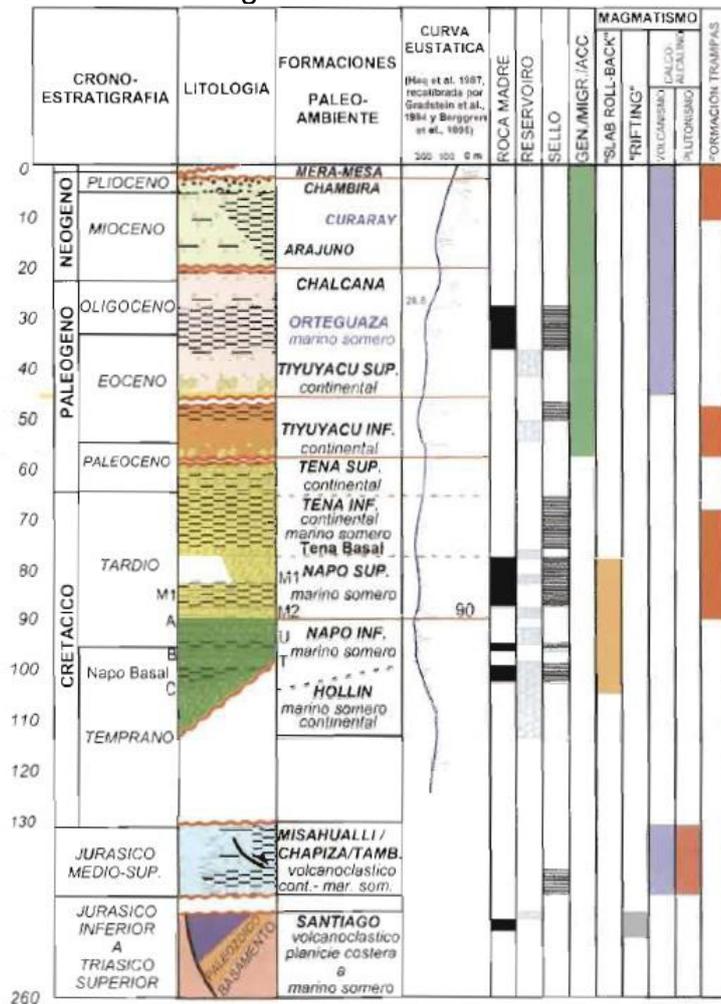


Fuente: La cuenca oriente: Geología y petróleo, (Baby y Rivadeneria, 1999)

2.2.1. Estratigrafía Regional

La Cuenca Oriente se encuentra formada por secuencias sedimentarias como se muestra en la **Figura 3**, de las cuales solo se describirán brevemente las que se consideran de mayor importancia para el presente trabajo (Hollín, Napo, Tena, Tiyuyacu, Orteguzaza y Chalcana).

Figura 3.- Columna estratigrafica de la Cuenca Oriente



Fuente: La cuenca oriente: Geología y petróleo, (Baby y Rivadeneria, 1999)

2.2.1.1. Cretácico

El cretácico aporta con las fases sedimentarias de la Cuenca Oriente de mayor interés en la producción de Hidrocarburos y serán descritas de manera simplificada mayoritariamente en la clase de sedimentos que se puede encontrar en cada una de ellas, considerando lo expuesto por Jaillard (1997):

2.2.1.1.1. Formaciones Napo-Hollín

Con respecto a la Fm-Hollín esta consiste en su mayoría de una arenisca cuarzosa blanca de grano medio a grueso. En algunos puntos existe estratificación cruzada, se encuentran también intercalaciones de lutitas, limolitas y arenas con presencia de asfalto.

Su espesor se encuentra entre 30 y 150 metros, las areniscas de la parte inferior son de origen continental, mientras que la parte superior de grano más fino pertenece a un medio marino.

Con respecto a la Fm-Napo se encuentra sobre la hollín, con un espesor entre 200 y 700 metros en el cual se presentan mayoritariamente lutitas y calizas con pequeñas intercalaciones de arenisca.

Debido a que varias secciones de esta formación se formaron a partir de secuencias marinas se las dividió en cuatro grupos, como son:

1. Napo Basal
2. Napo Inferior (60 a 250 m de espesor)
3. Napo Medio (75 a 90 m de espesor)
4. Napo Superior (75 a 90 m de espesor)

2.2.1.1.2. Formación Tena

Esta formación posee dos miembros, Tena Inferior y Tena Superior; el primero está formado en gran parte por limolitas y areniscas rojas continentales de grano fino; mientras que el segundo está formado por limolitas y areniscas de grano más grueso.

2.2.1.1.3. Formación Tiyuyacu

Sobreyace a la Fm-Tena, se encuentra formada en su mayoría por una sucesión de capas rojas, que posee conglomerados gruesos basales sobre el cual se encuentran areniscas con intercalaciones de lutitas grises, verdosas y rojas. Esta formación Posee un espesor entre 100 y 250 metros.

2.2.1.1.4. Formación Orteguaza

Se encuentra sobre Tiyuyacu y está comprendida por secuencias de lutitas gris verdosas a negras con areniscas grises limosas, glauconita y se conoce que existe estratificación cruzada, sus sedimentos son mayoritariamente de origen costero y marinos.

La potencia de esta formación va de aproximadamente 40 metros, hasta 250 metros según lo que se ha reportado en algunos pozos.

2.2.1.1.5. Formación Chalcana

Está formada por arcillolita roja con sedimentos calcáreos y algunas intercalaciones de areniscas conglomeráticas.

La fauna que se puede observar sugiere que esta formación parte de un ambiente de agua dulce.

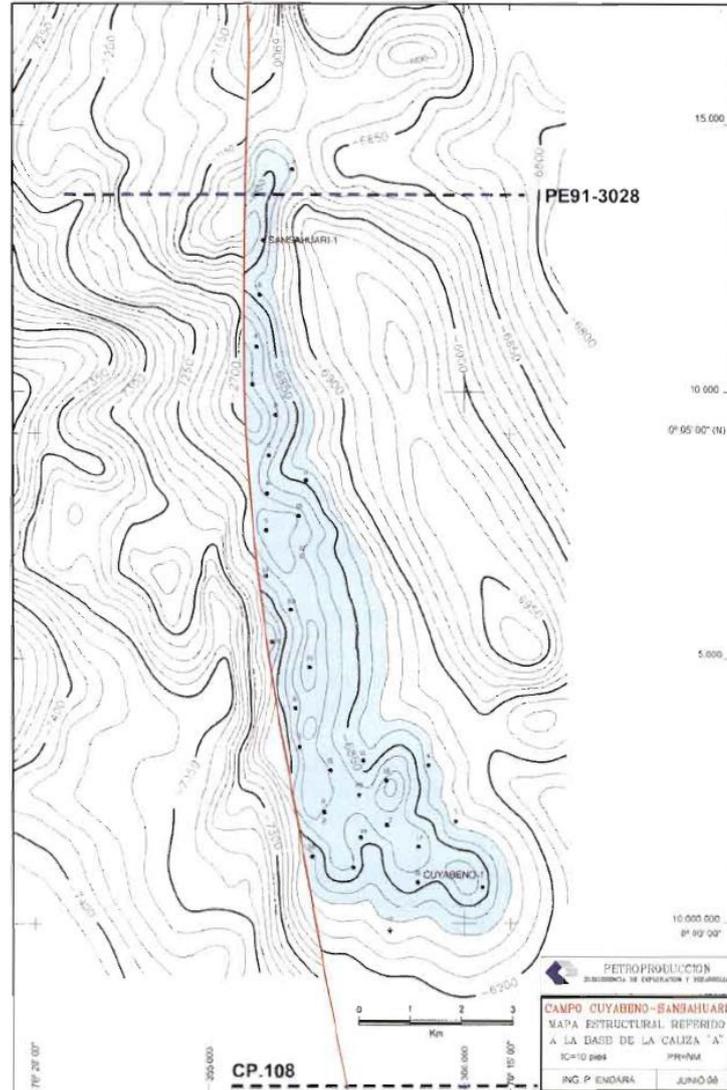
2.3. Marco Geológico Local

Según Baby y Rivadeneira (1999) El Campo Cuyabeno está formado por una estructura de aproximadamente 16 km de longitud, es importante conocer que al inicio se pensaba que las estructuras de Cuyabeno y Sansahuari eran estructuras independientes, pero en el año 1996 se descubrió a través de una nueva campaña de exploración sísmica, conjuntamente con la perforación de los pozos Cuyabeno 21 y Sansahuari 10 que era una sola estructura.

La estructura presenta al menos cinco culminaciones y altos tomando como base la Caliza A, el campo está limitado hacia el Oeste por una falla, la cual corta hasta los sedimentos de Tena.

En la **Figura 4** podemos observar un mapa estructural del campo Cuyabeno-Sansahuari

Figura 4.- Mapa estructura del Campo Cuyabeno-Sansahurai, mostrando la seccion sismica PE91-3028, la falla que atraviesa el indicando los pozos perforados hasta Junio de 1998



Fuente: La cuenca oriente: Geología y petróleo, (Baby y Rivadeneria, 1999)

2.3.1. Formaciones y Facies de Interés

El interés principal del presente trabajo recae sobre la Fm-Napo que a su vez es la que brinda un mayor aporte en cuanto a la producción de Hidrocarburos.

Ya se mencionó en el punto 2.2.1.1.1 algunas características de la Fm-Napo, sin embargo al ser esta de gran importancia para el presente trabajo es necesario acotar mayores detalles, así como también en la **Figura 5**, podemos observar una columna estratigráfica típica del Campo Cuyabeno, en la cual consta información importante como la litología de la zona, y los espesores de cada uno de los estratos lo cual aportara al resultado respecto a las alteraciones que pudo sufrir el crudo ya sea durante el proceso de generación, migración o acumulación, por ejemplo si este se pudo ver afectado por aguas meteóricas.

Figura 5.- Columna estratigráfica del Campo Cuyabeno

Era	Periodo	Formación	Espesor	Ambiente	Miembro	Zona	Litología	Descripción	Observación
Mesozoico	Oligoceno a Eoceno	Tiyuyacu	1510 ft	Continental				Arenisca y Conglomerado	Productivo en Colombia
	Cretácico Superior	Tena	350 ft	Marino				Arcillas café chocolate y gris verdoso en ocasiones	Delgada arena basal, frecuente contenido de gas y petróleo
		Basal Tena		Continental					
	Cretácico	Napó	912 ft	Marino transgresivo con facies regresivas en parte	Superior	Arenisca M1		Niveles de arenisca y caliza con intercalaciones de lutita oscuras	Arena U y T con contenido de petróleo
						Caliza M1			
					Medio	Arenisca M2			
						Caliza A			
					Inferior	Arena Us 36'			
						Arena Ui 72'			
						Caliza B			
Arena Ts 50'									
	Arena Ti 67'								
	Caliza C								
Cretácico Inferior	Hollín	85 ft	Marino Transgresivo				Areniscas cuarzosas blancas	Arena Hs con petróleo	
Pre cretácico	Chapiza Misahualli	2300 ft a 4500 ft	Continental				Arcilla semidura y calcárea		
							SIMBOLOGIA		
								Arcilla	
								Arenisca	
								Conglomerado	

Fuente: Estudio técnico-económico de la utilización de los diferentes sistemas de cañoneo a las Arenas “U” y “T”, (Benavides 2012).

De la división que se realizó en el punto 2.2.1.1.1, en cuanto a que la Fm-Napó se encuentra formada por cuatro miembros sabemos que:

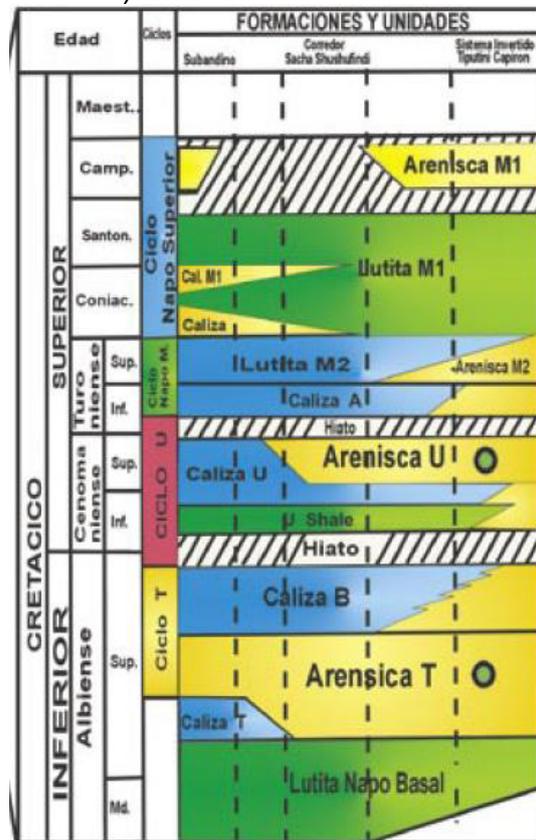
Napo Inferior, posee rastros de una fauna rica en ammonites, ostrácodos y foraminíferos, que indican una edad de Albiense Inferior a Cenomaniense Inferior (Bristow y Hoffstetter, 1977).

Napo media, posee una fauna que indica una edad Turonense (Bristow y Hoffstetter, 1977).

Napo Superior, cuenta con la presencia de un fuerte prisma de sedimento de aguas profundas que han sido depositadas en un Océano Abierto (Bristow y Hoffstetter, 1977).

Ampliando un poco la estratigrafía de Fm-Napo tenemos dos estructuras de gran interés como lo son las arenas “U” y “T” (**Figura 6**), que aportan de gran manera a la producción de crudo del país y de las cuales la arena “U” es la que aporta en crudo para el desarrollo del presente trabajo (Bristow y Hoffstetter, 1977).

Figura 6.- Estratigrafía de la Formación Napo (se marcan las dos arenas de mayor interes)



Fuente: La cuenca oriente: Geología y petróleo, (Baby y Rivadeneria, 1999)

2.3.1.1. Arenisca T

Conforme a los estudios realizados por Jaillard (1997) la arenisca "T" presenta 3 secciones o miembros, los inferiores en su mayor parte son de origen marino rico en glauconita; mientras que el miembro superior es rico en estromatolitos ferruginosos y restos vegetales. De un muestreo paleontológico realizado por Estupiñan (2005) se

constató la presencia de palinomorfos y nanofósiles, los cual nos permite interpretar un edad Albiense aproximadamente.

La arenisca presente posee una textura de grano fino a grueso, yendo de moderadamente seleccionadas a bien seleccionadas, con clastos angulosos y subangulosos (Estupiñan J, 2005).

2.3.1.2. Arenisca “U”

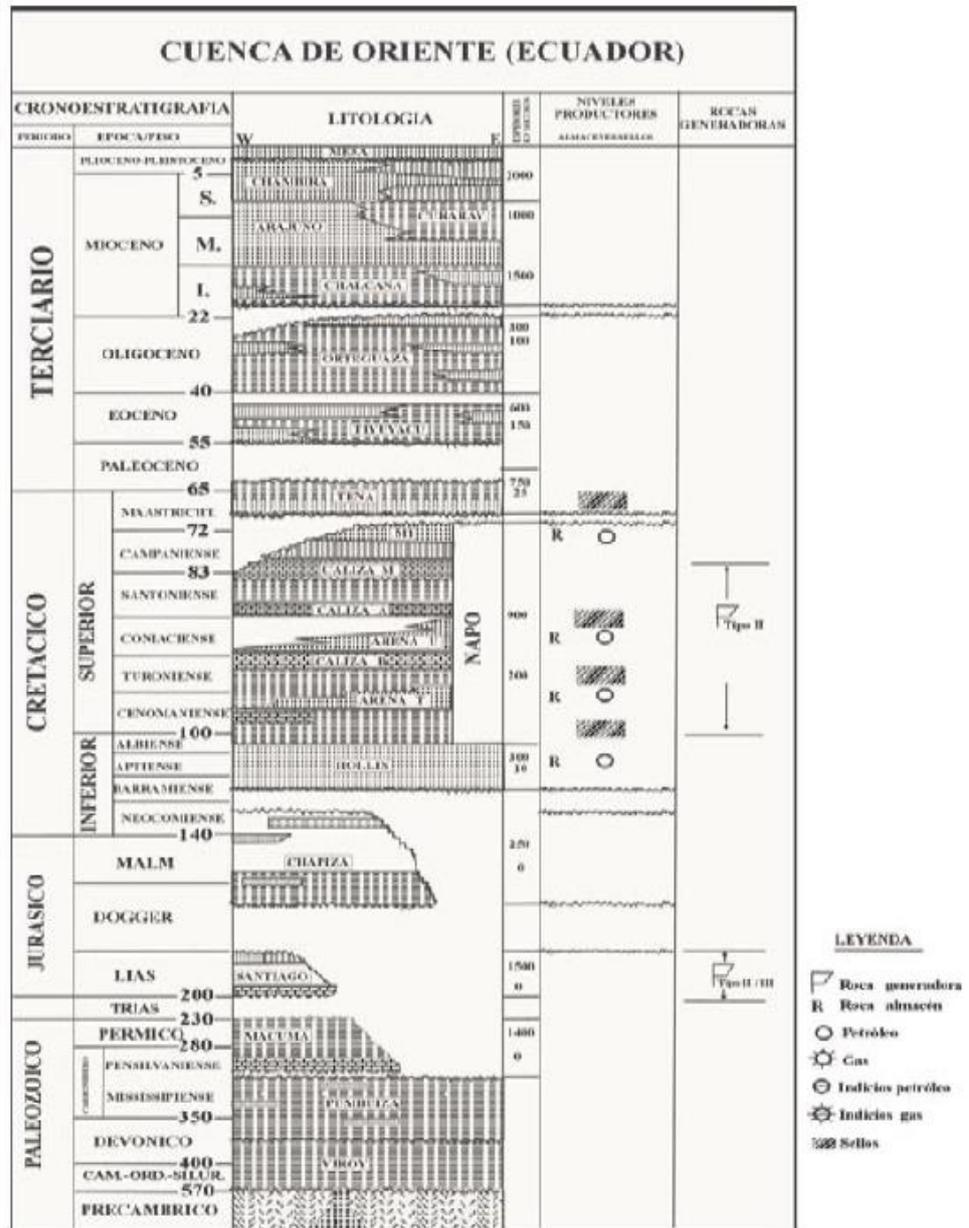
Esta arenisca es la más importante en el desarrollo del presente trabajo debido a que de esta arena proviene el crudo objeto del análisis.

Respecto a esta arena, podemos decir que está formada por areniscas calcáreas, lutitas y calizas marinas que de diferentes análisis y estudios pudieron determinar que la edad de esta arenisca se encuentra entre Cenomaniense y Albiense (Estupiñan, 2005).

Estupiñan (2005) estableció también que, con respecto a la Forma de los granos y al tamaño de los mismos posee características similares a la arena “T”.

Como información adicional, sin ser objeto de análisis en el presente trabajo, pero que podría ayudar a inferir sobre algunas características del crudo, en la **Figura 7** podemos observar una distribución de rocas generadoras y almacenes en la Cuenca Oriente propuesta por Beroiz (1994), en la cual se observa que la arena U está catalogada como una Roca Almacén y Asociada con una roca generadora.

Figura 7.- Distribución de las rocas generadoras y almacén en la Cuenca Oriente.



Fuente: “Control diagenético sobre la calidad de los reservorios de las areniscas “U” y “T” de la Fm Napo del Cretácico de la Cuenca Oriente, Ecuador. Modelización térmica y su relación con la generación de hidrocarburos (Estupiñan, 2005).”

CAPÍTULO III

CONCEPTOS BÁSICOS Y FUNDAMENTOS DE GEOQUIMICA DEL PETROLEO

3.1. Roca madre

Sin ser parte principal del presente trabajo es importante conocer ciertas generalidades de la roca debido a su gran importancia dentro de los procesos de formación de Hidrocarburos.

Se puede considerar como una roca madre a la secuencia sedimentaria de grano fino, coloración generalmente oscura, que es o ha sido capaz de generar o expulsar hidrocarburos (petróleos) líquidos.

Con base a lo dicho por Tissot y Welte en 1984, cabe mencionar que podemos diferenciar de manera general dos tipos de roca madre; roca madre potencial y roca madre efectiva. La primera es aquella que es

capaz de generar hidrocarburo, es decir, que posee tanto la cantidad como el tipo de materia orgánica apta para generar hidrocarburos. Mientras que la segunda es aquella que ha alcanzado la madurez térmica, es decir ha estado sometida a las condiciones de presión y temperatura adecuadas para generar hidrocarburos. De esta última podemos hacer una subdivisión, definiendo como roca madre activa a aquella que actualmente se encuentra generando petróleo y roca madre pasiva a aquella roca que por algún motivo ha dejado de generar.

Con respecto a la formación de una roca madre, esta no se forma en ambientes de alta energía (ambientes de mayor movimiento de corrientes y alta energía cinética) en los que se depositan granos gruesos clásticos (arenas silíceas, olitas calcáreas, etc.) o aquellos ambientes donde han crecido arrecifes. Generalmente se forma en ambientes de baja energía (ambientes de menor movimiento de corrientes por ende menor energía cinética) donde existen sedimentos de grano fino (acillas, margas, etc.) en donde se ha depositado y preservado materia orgánica (Jacobson, 1991).

La materia orgánica presente en la roca se puede clasificar en dos fracciones generales acorde a la maduración que haya alcanzado, estas son:

Kerógeno: es un sólido que constituye el producto final de la diagénesis de la materia orgánica diseminada en el cuerpo de la roca. Desde el punto de vista químico, se puede decir que es la fracción de materia orgánica que no se disuelve en medios ácidos, alcalinos o solventes orgánicos.

Bitumen: es el producto de las transformaciones que sufre el kerógeno durante la etapa de Catagénesis. Sus componentes principales son el Carbono e Hidrógeno (El petróleo es una forma de bitumen, constituida principalmente por hidrocarburos (Hunt, 1996).)

La Roca madre posee varias características geoquímicas, que se detallan a continuación:

3.1.1. Cantidad de materia orgánica

Se representa en porcentaje carbono total (%COT) y expresa la concentración de materia orgánica. El COT (%) describe el potencial generador de la roca, por lo que según mencionaron Peters y Cassa en 1994 se puede hacer una clasificación partiendo del % COT; si $COT < 0.5\%$ es pobre; si $0.5\% < COT < 1\%$ es regular, si $1\% < COT <$

2% es buena; si $2\% < \text{COT} < 4\%$ muy buena y excelente si es superior al 4%.

3.1.2. Tipo de materia orgánica

El tipo de materia orgánica presente en la roca madre se relaciona principalmente con el ambiente deposicional de la misma (marino, terrestre, etc.). Esta materia orgánica en el futuro formará kerógeno a través de procesos bacterianos y químicos, el mismo que puede ser visualizado como una mezcla de núcleos aromáticos, enlazados químicamente por intermedio de una matriz parafínica en hidrogeno (Durand, 1980). En la **Tabla I** podemos observar los tipos de kerógeno que existen.

Tabla I.- Clasificación básica de los kerógenos			
TIPO	O/C	H/C	MATERIA ORGANICA PARENTAL
I	<0.1	1.5	Marina
II	0.0	1.2-1.5	Mezcla marina/terrestre
III	0.2-0.3	0.7-1.0	Terrestre
IV	0.25	0.5	Retrabajada

Fuente: "A history of organic geochemistry", Oil & Gas Sci. Technol" (modificado de Durand B, 2003).

3.1.3. Madurez térmica de la materia orgánica

Representa el nivel de madurez del kerógeno y las transformaciones del mismo en petróleo a través de diferentes etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica.

Durante el proceso de transformación se produce el cambio de las propiedades físico-químicas en la materia orgánica debido principalmente a cambios de presión, temperatura e interacción con componentes inorgánicos.

Las etapas de evolución son:

Diagénesis: Formación de geopolímeros que son los precursores del kerógeno.

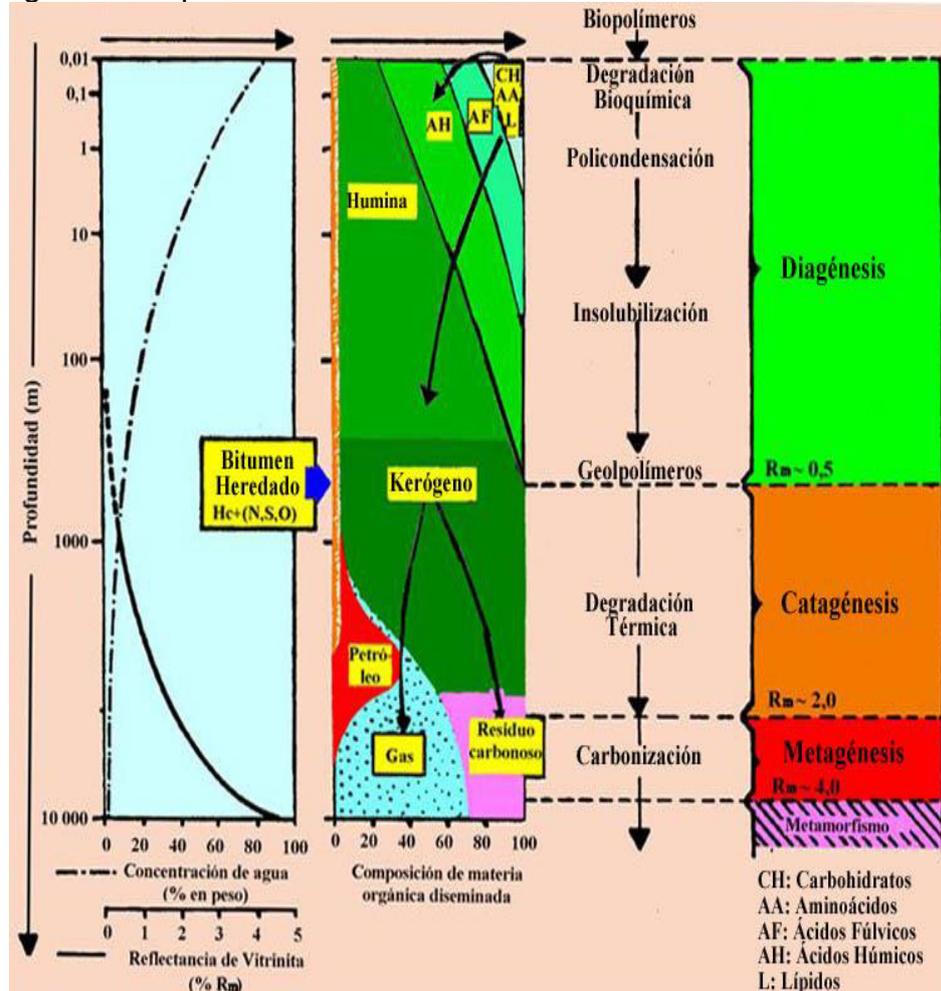
Catagénesis: Se produce el craqueo o fraccionamiento del kerógeno y se forma el bitumen, el cual posteriormente migrará hacia la roca almacén.

Metagénesis: Alteración final de la materia orgánica, se forman hidrocarburos de menor peso molecular, principalmente metano

termogénico, con el tiempo al disminuir la producción de metano, se empieza a generar carbón.

En la **Figura 8** se muestra de manera ilustrativa las diferentes etapas de transformación.

Figura 8.- Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica, mostrando las diferentes etapas de evolución y algunos compuestos formados durante estas.



Fuente: Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition (Tissot y Welte, 1984), adaptación.

3.1.4. Ambiente de sedimentación.

La acumulación de materia orgánica generalmente se encuentra restringida a ambientes de baja energía y su conservación cambia

según el ambiente deposicional, por ejemplo, en medios marinos casi toda la materia orgánica es reciclada por organismos pelágicos y lo poco que alcanza el fondo es re trabajada con organismos bentónicos que se alimentan de los detritos por lo que sólo una pequeña parte de la materia orgánica, bajo las condiciones apropiadas es capaz de preservarse, formando sedimentos ricos en carbono (Killops y Killops, 1993).

Para que la materia orgánica pueda preservarse correctamente deben darse tres condiciones. Primero debe existir un bajo contenido de oxígeno, segundo la concentración de la materia orgánica depositada debe ser suficiente para promover la generación del kerógeno, y por último la deposición de la materia debe darse en ambientes de baja energía para que sea efectiva.

Refiriéndonos a la energía del ambiente podemos decir lo siguiente; en regímenes de alta energía, se dan procesos más bien de erosión que de deposición, así como también dan lugar a la acumulación de sedimentos de grano grueso por lo que no permiten la retención de los residuos orgánicos y producen una oxigenación del área. Sin embargo, si el nivel de energía es demasiado bajo no existe aporte de sedimento alguno al medio, por lo que podemos concluir que lo ideal

sería un balance en la energía de medio, y una velocidad de sedimentación no tan alta para que la materia orgánica no sea disuelta por sedimentos inorgánicos.

3.2. Constituyentes del bitumen

Se conoce como bitumen a las sustancias de color, dureza y volatilidad variable, que se encuentran compuestas principalmente por carbono e hidrógeno y se asocia casi siempre con materia mineral. El petróleo es una clase de bitumen que proviene de una mezcla de hidrocarburos y compuestos orgánicos heteroatómicos, que pueden contener, oxígeno, azufre, nitrógeno y trazas de metales, principalmente níquel y vanadio (Hunt, 1996).

El petróleo se constituye de cuatro grupos de compuestos químicos los cuales son Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos, siendo los dos primeros hidrocarburos netos y los últimos pueden contener otros elementos como O, N, S. Estos grupos se diferencian en función de su solubilidad en diferentes tipos de solventes orgánicos, por ejemplo, las fracciones de saturados, aromáticos y resinas son solubles en normal heptano, mientras que los asfaltenos son insolubles en dicha sustancia.

3.2.1. Saturados

Se los conoce también como hidrocarburos saturados, son cadenas formadas principalmente por carbono e hidrógeno, pueden ser lineales, ramificados y cíclicos, su concentración en el bitumen va a depender del tipo de materia precursora y a su vez los procesos de transformación que haya sufrido el crudo.

La presencia de saturados nos ayuda a obtener información valiosa como el ambiente deposicional, algunos aspectos litológicos, madurez térmica y edad de la roca madre, así como también el nivel de biodegradación del crudo (Tissot y Welte, 1984).

3.2.2. Aromáticos

Son compuestos cuyo componente principal es el benceno, pueden poseer hasta cinco anillos policondensados. Este grupo abarca a los hidrocarburos poliaromáticos y bencenoides, y nos brindan información sobre la madurez térmica o litología de la roca madre (Radke et al., 1986).

3.2.3. Resinas

Son compuestos policíclicos de gran peso molecular debido a la presencia de elementos heteroatómicos como el nitrógeno, oxígeno y el azufre así como también pueden contar con la presencia de metales como el vanadio y el níquel.

3.2.4. Asfaltenos

Son generalmente insolubles en n-heptano, por ende son separados por precipitación del resto de componentes.

Se encuentran generalmente formados por anillos aromáticos policíclicos complejos que contiene tanto cadenas lineales como cíclicas (Acevedo et al., 1982).

Esta fase del crudo posee una composición química que nos permite diferenciarla de las demás etapas, por ejemplo, el carbono aromático se encuentra aproximadamente en un 50% y el carbono total entre 80 y 85%, el hidrógeno y el azufre en 7% y 4% respectivamente (Acevedo et al., 1982).

3.2.5. Otros componentes del bitumen.

Cualquier tipo de crudo contiene tanto metales traza y azufre, con lo que respecta a los metales traza estos se encuentran generalmente en la fracción pesada del crudo y forman complejos organometálicos, de los cuales aún no se ha logrado determinar su origen, pero se lo asocia a los metales que existieron dentro de organismos vivos o a metales propios del ambiente deposicional, principalmente ayudan por medio de la correlación a determinar la madurez térmica de la roca y del fluido (Filby, 1975).

Por su parte el azufre es el tercer elemento más importante del crudo, cuyo origen se lo vincula generalmente a la actividad microbiana, procesos diagenéticos, reacciones con evaporitas y procesos de degradación, este elemento nos ayuda a deducir el ambiente deposicional de ciertos crudos.

3.3. Migración y acumulación

Conocer los procesos de migración del crudo o bitumen es de gran importancia ya que a través de la migración se pueden producir grandes

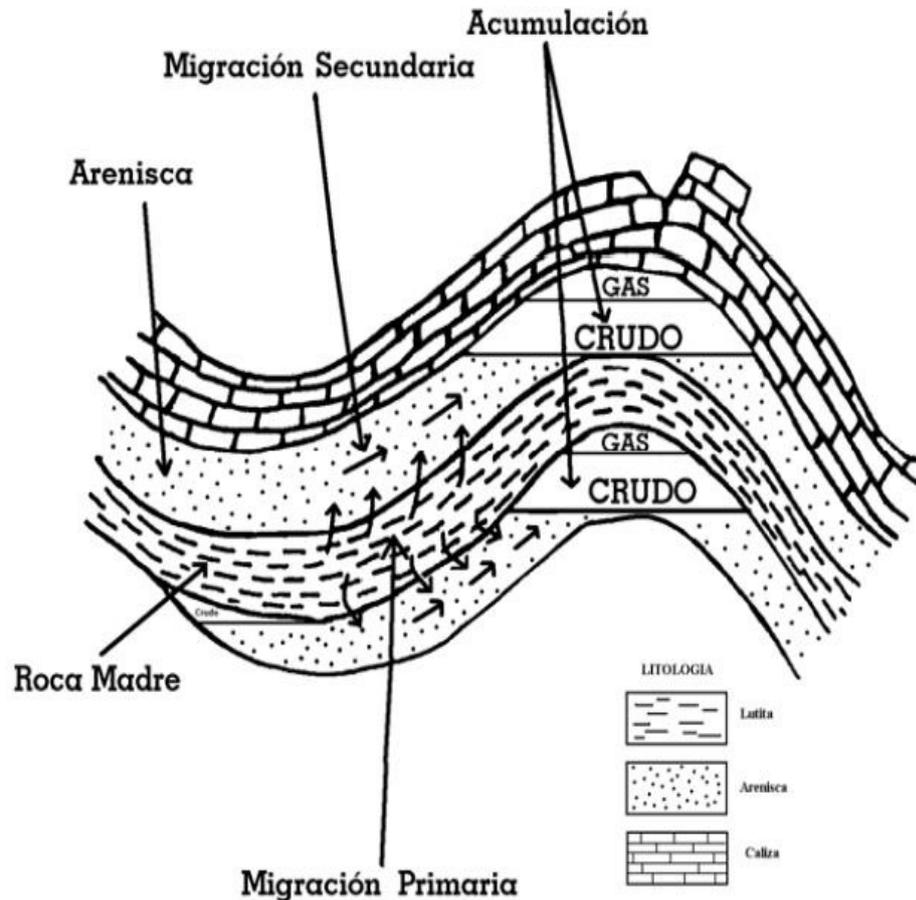
cambios dentro de algunas propiedades del mismo, por ende es necesario saber la definición y clasificación de estos procesos de migración y acumulación.

El conjunto de procesos o eventos a partir de la generación del bitumen o crudo a partir del kerógeno, hasta que se forma un reservorio, se lo conoce con el nombre de acumulación.

De lo mencionado por Hunt (1996), se sabe que los factores que pueden controlar la dirección del movimiento de los fluidos desde la roca madre hacia el exterior pueden ser, la existencia o desarrollo de fallas o fracturas, reacciones químicas que puedan hacer variar la permeabilidad de la roca con la influencia de variaciones de presión y temperatura que pueden ayudar a crear nuevos caminos y sellos.

A manera general se conocen tres tipos de migración de los cuales, podemos observar los dos primeros en la **figura 9**.

Figura 9.- Procesos de migración y acumulación primaria y secundaria de petróleo



Fuente: Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition (Tissot y Welte, 1984), adaptación.

Realizando una breve descripción de cada Tipo de migración tenemos:

3.3.1. Migración Primaria

Se puede definir la migración primaria como el movimiento de los hidrocarburos a través de microfisuras que se forman en la roca

madre, debido al cambio de presiones internas en la misma durante el proceso de transformación del kerógeno, dando lugar a un incremento en la permeabilidad ayudando así al movimiento del crudo.

Según (Ungerer et al., 1988) este proceso se da en 3 etapas que ocurren de la siguiente manera:

1. Al inicio la roca madre potencia es soterrada progresivamente, con un ascendente incremento en la temperatura y la presión hipostática. El kerógeno presente aún no ha generado bitumen. Debido a que la presión interna de la roca madre es mayor a la presión en los poros de las rocas adyacentes, el agua que esta contiene, se drenara hacia las rocas más permeables vecinas, lo cual disminuirá el volumen de la roca madre. Esto se conoce como PRIMERA ETAPA.
2. Posteriormente a comienzos de la Catagénesis, se empieza a formar crudo dentro de la roca madre, pero no en suficientes cantidades como para que estos puedan ser expulsados, más bien empiezan a ocupar el volumen que ha abandonado el agua desplazada. Esto es la SEGUNDA ETAPA.

3. En una etapa más avanzada de la Catagénesis ya casi no existe agua dentro de la roca madre y este volumen ha sido ocupado por hidrocarburos, lo que produce un aumento en la presión interna de la roca, logrando así la expulsión del crudo.

TERCERA ETAPA.

3.3.2. Migración Secundaria

A manera simplificada podemos decir que la migración secundaria del hidrocarburo (gas y crudo) corresponde al viaje que realiza este posterior a su expulsión de la roca madre, a través ya sea de la misma roca, de fallas o diaclasas, hasta alojarse en una trampa junto con una cantidad variable de agua.

3.3.3. Migración Terciaria

Podemos definir como migración terciaria del hidrocarburo al viaje de este hacia la superficie u otra trampa, a través rocas permeables o fallas que se pudiesen haber generado debido a movimientos tectónicos.

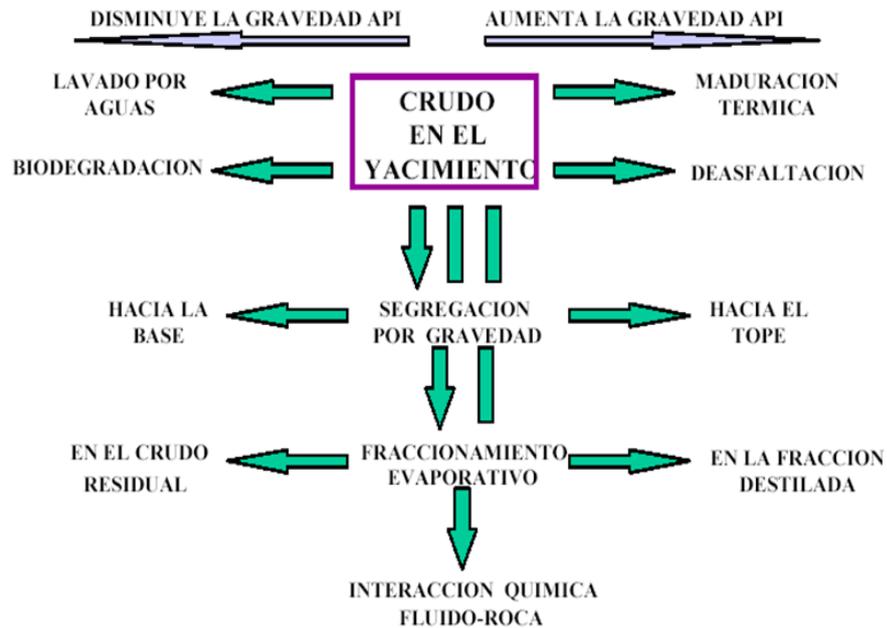
La aparición de crudo en superficie es conocida como afloramiento o emanaciones.

Como dato importante podemos mencionar que la acumulación de petróleo se encuentra generalmente en rocas clásticas o detríticas, incluyendo areniscas y limolitas, arcosas y grauvacas. Las trampas formadas por rocas clásticas comprenden aproximadamente el 60% de todas las acumulaciones de petróleo, un 30% en roca carbonadas y el 10% restante lo conforma trampas de lutitas fracturadas, rocas ígneas metamórficas, etc. (Tissot y Welte, 1984).

3.4. Procesos secundarios sobre el crudo

Una vez que se ha producido la migración y el entrapamiento del petróleo, se pueden producir algunos procesos que pueden modificar drásticamente las características de los hidrocarburos (Hunt, 1996). En la **Figura 10** se puede observar algunos procesos de alteración que puede sufrir el crudo.

Figura 10.- Principales proceso de alteración del crudo y su efecto sobre el API del crudo



Fuente: Organic Geochemistry for Exploration Geologist (Waples, 1981)

3.4.1. Interacción química Roca-Fluido

Este proceso es también conocido como geocromatografía o cromatografía natural, básicamente consiste en retener selectivamente moléculas heteroatómicas con grupos funcionales polares que interactúan con superficies arcillosas (Chakhmakhchev et al., 1983).

Se lleva a cabo principalmente cuando existe el proceso de migración de los fluidos móviles del yacimiento.

Durante el proceso de migración primaria se podría producir un enriquecimiento en resinas y asfaltenos, respecto a los saturados y aromáticos que poseen los crudos geoquímicamente asociados con el bitumen del yacimiento (Tissot y Welte, 1984).

En términos de la migración secundaria del hidrocarburo, se ha observado una relativa tendencia de disminución en la concentración de elementos químicos heteroatómicos polares (resinas, porfirinas y asfaltenos) y un aumento proporcional en las no polares (hidrocarburos saturados)

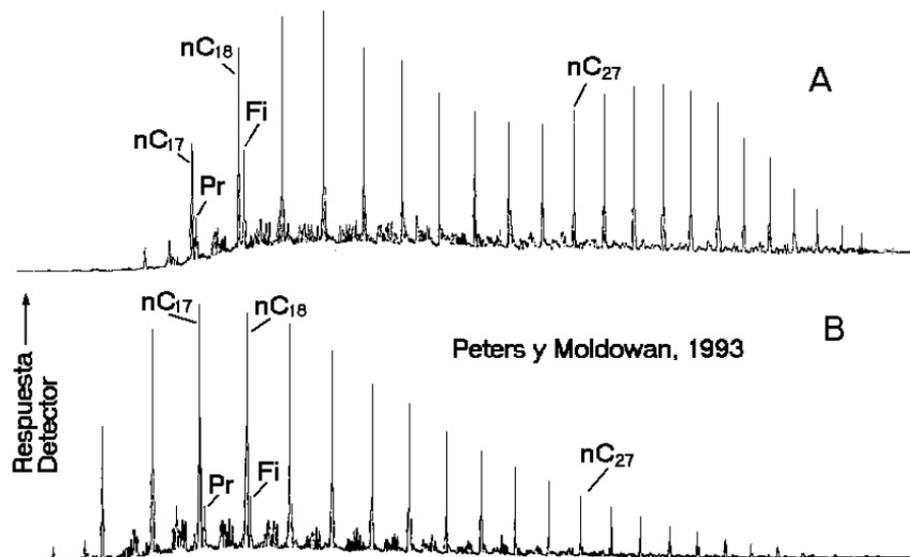
3.4.2. Alteración Térmica

Como es de conocimiento general, conforme aumenta la profundidad de un yacimiento, aumenta la temperatura. Este aumento tiene una influencia directa en la maduración térmica del crudo.

El proceso consiste en el desproporcionamiento de compuestos aromáticos y resinas, dando paso a la generación de asfaltenos y crudos livianos. Esto sucede aproximadamente dentro de un intervalo entre 160 y 200°C (Kartsev, 1964)

Los efectos de la maduración térmica son evidenciados en la cromatografía de gases, un ejemplo de ello se lo observa en la Figura 11.

Figura 11.- Cromatografía de gases para hidrocarburos saturados de dos muestras de crudo provenientes de la misma roca madre siendo A un crudo normal y B un crudo alterado por craqueo.



Fuente: "The Biomarker Guide" (Peters y Moldowan, 1993).

3.4.3. Segregación por Gravedad

Es un proceso que modifica la composición del bitumen o crudo debido a la influencia de la gravedad, básicamente consiste en que los elementos pesados se acumulan en la parte inferior de la columna de

fluido, mientras que la parte ligera se ubica en la parte superior (Lira-Galeana et al., 1994).

Esto se manifiesta en un progresivo cambio de la gravedad API conforme varía la altura en la columna de crudo.

3.4.4. Desasfaltación

Ocurre cuando los asfaltenos se precipitan como consecuencia de la disolución de hidrocarburos livianos que generalmente son generados por un proceso de alteración térmica (Milner et al., 1977).

Otra causa de desasfaltación puede provenir de fuentes antropogénicas es decir por acción del hombre, un ejemplo claro de esto es cuando se realiza inyección de gas en el reservorio.

Una forma de diferenciar el tipo de desasfaltación se lo logra realizando un análisis de isotopos estables del carbono. Si la relación entre estos isotopos es igual a lo que fue en las condiciones iniciales de crudo, podemos concluir que la desasfaltación es de fuentes antropogénicas. Si la relación es muy alta, se puede decir que ha

sufrido una desasfaltación natural, pudiendo ser esta por alteración térmica (Tissot y Welte, 1984).

3.4.5. Fraccionamiento evaporativo

Este proceso se lleva a cabo cuando existe pérdida selectiva de compuestos ligeros del crudo por difusión en fallas o trampas no selladas. De algunos estudios realizados por Thompson (1987), se obtuvieron conclusiones como:

- El Petróleo se vaporiza parcialmente si la roca sello no funciona correctamente.
- Cuando existe gran presión debido a la existencia de gas en solución, el petróleo se ve forzado a viajar a través de falla, para acumularse de manera independiente como gas condensado

3.4.6. Biodegradación

Consiste en el efecto que tiene sobre el crudo la acción de microorganismos que entraron en contacto con el crudo y atacan a los compuestos orgánicos del mismo, produciendo la remoción de determinado grupo de sustancias presentes en el petróleo (Winters y Williams, 1969).

Los principales efectos de la biodegradación sobre la composición del crudo total que se han observado son:

- Disminución de la gravedad API, pero esto se asocia el nivel de biodegradación con la existencia de crudos pesados.
- Elevación de la viscosidad, lo cual afecta la productividad del yacimiento.
- Aumento en el porcentaje de asfaltenos presentes, con respecto a la concentración de saturados y aromáticos.
- Aumento en la concentración de azufre sobre la fracción de crudo total.

Existen varios parámetros que determinan la existencia del proceso de biodegradación, de las cuales podemos mencionar las siguientes:

- La temperatura, que en algunos casos es determinante para que ocurra alguna actividad bacteriana. En algunas lecturas se señala que la temperatura propicia para la existencia de este proceso está entre 75 y 80°C (Rheinheimer, 1973).
- La profundidad, debido a que al ser yacimientos someros o poco profundo se facilita el contacto con aguas meteóricas las cuales aportan con oxígeno y microorganismos al yacimiento.
- Eh y pH, estos parámetros actúan principalmente en las aguas asociadas al crudo determinando la actividad bacteriana que pueda ocurrir así como también las reacciones de oxidación que puedan ocurrir sobre los compuestos biodegradados.

Como acotación final, varios autores han determinado que la biodegradación puede ser medida en una escala que va de 1 a 10, dependiendo de grado de afectación que tenga, es decir si el crudo es no biodegradado o posee una degradación severa. Esto asociándolo con lo que ocurra con ciertos compuestos que forman parte del crudo. Un ejemplo de ello es la escala que se muestra en la **Tabla II**.

Tabla II.- Escala de Biodegradación para crudos		
1	Muy leve	n-C1 a n-C15 ligeramente degradadas; alcanos ramificados
2	Leve	Sobre el 90% de C1 a C35n-parafinas afectadas
3	Moderada	Alcanos removidos; naftalenos y bifenilos afectados
4	Moderada	Isoprenoides y fenantrenos afectados; naftalenos removidos
5	Media	Isoprenoides y bifenilos removidos
6	Severa	25-norhopanos si hopanos afectados; de no ser así, sólo esteranos
7	Severa	Esteranos removidos y hopanos afectados si 25-norhopanos presentes
8	Severa	Hopanos afectados; fenantrenos removidos
9	Muy severa	Diasteranos, triciclopiprenanos y triterpanos no hopanoides afectados
10	Extrema	Diasteranos y terpanos tricíclicos removidos; esteroides aromáticos afectados
Fuente: "The Biomarker guide", Vol I y II (modificado de Peters et al, 2005).		

3.4.7. Lavado por Aguas

Es un proceso que existe cuando el crudo entra en contacto con el agua, y se solubilizan es esta algunas fracciones, sobre todo las aromáticas como (benceno, tolueno, xileno, etc.).

En la **Tabla III** podemos observar La solubilidad de algunos componentes del crudo en ppm.

Tabla III.- Solubilidad de algunos hidrocarburos de interés en agua destilada a 25°C y 760 mm Hg	
Hidrocarburo	Solubilidad
Benceno	19780
C2-Benceno	146-170
C3-Benceno	48.2-75.2
Tolueno	534.8
Etilbenceno	152
Isopropilbenceno	50
Naftaleno	31.3
Metilnaftaleno	24.6-25.4.8
2-etilnaftaleno	8156
Fenantreno	1.1
n-Pentano	38
n-Hexano	9.5
n-Heptano	2.9
n-Octano	0.7
2,2,4-Trimetilpentano	2.4
Ciclopentano	156
Ciclohexano	55
Dimetilciclohexano	6
Fuente: "Mc Auliffe, 1996; Sutton y Calder, 1975; Enganhouse y Calder, 1976.	

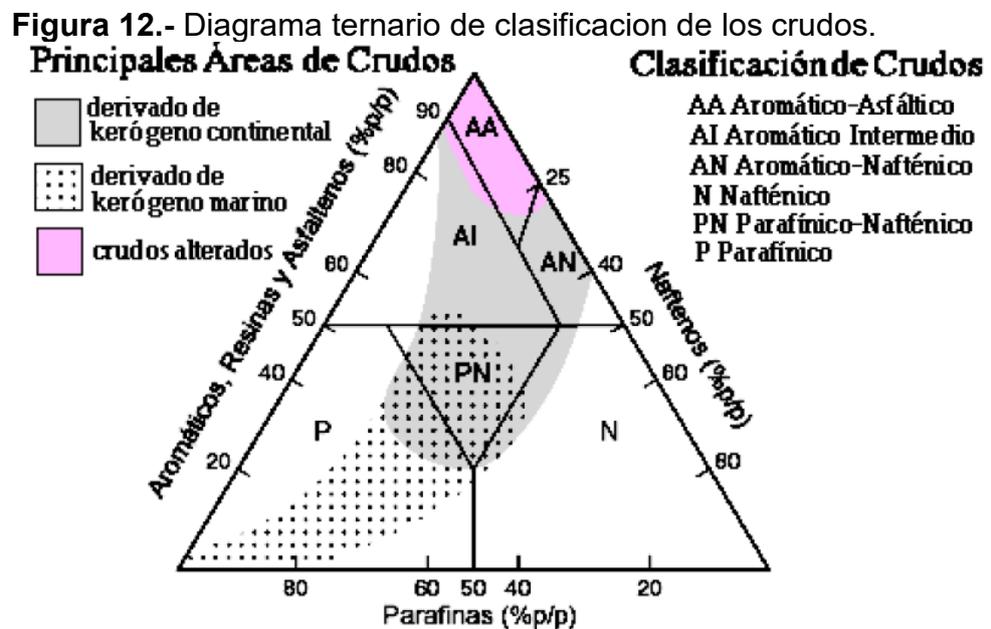
Los principales efectos producidos por esta alteración son un enriquecimiento relativo de resinas y asfaltenos, como resultado de la solubilización parcial de las fracciones neutras; así como también conlleva a la disminución de la gravedad API del crudo (Palmer, 1984). Generalmente, la pérdida de benceno y tolueno es un buen indicador del lavado por aguas ya que estos compuestos son los más solubles en agua, pero en casos especiales la pérdida de aromáticos puede deberse, a la biodegradación y no al lavado por agua.

3.5. Composición SARA

Como ya hemos mencionado en títulos anteriores el Crudo se encuentra formado por cuatro familias (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), los cuales nos ayudan a conocer las principales características del crudo. Pero como en el punto 3.2 ya se realizó la descripción de estos compuestos ahora nos enfocaremos en la ayuda que nos brinda analizar estas fracciones.

3.5.1. Análisis Sara

La determinación de las familias que forman el crudo, ha permitido establecer un sistema de clasificación de crudos como se muestra en la **Figura 12**.



Fuente: Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition (Tissot y Welte, 1984), adaptación

La representación del porcentaje de cada familia en este diagrama ternario, permite determinar si la muestra pertenece a la familia de crudos normales o crudos pesados y asfaltos los cuales estarán muy

probablemente alterados, aunque también puedan existir crudos pesados inmaduros térmicamente abarcados en este grupo.

Esta es sólo una aplicación de la separación SARA ya que a algunas fracciones se les realizan diferentes tipos de análisis como lo son la cromatografía y la espectrometría con la finalidad de determinar sus componentes y otras características de gran importancia

3.6. Biomarcadores

Son también conocidos como marcadores biológicos o fósiles moleculares y son compuestos estables químicamente durante las etapas de generación, expulsión y migración del petróleo, se los relaciona a algún compuesto precursor del cual derivan, dada la similitud estructural existente entre el precursor biológico y el biomarcador (Peters et al., 2005).

Los biomarcadores, por tanto, constituyen una pequeña fracción dentro de las moléculas de la materia orgánica resistentes a los procesos de Diagénesis y Catagénesis.

Para algunos tipos de fósiles moleculares se ha marcado una relación directa precursor-biomarcador, por ejemplo, las vías por las cuales los esteroides son convertidos en esteranos han sido estudiadas en gran detalle y muchas de las reacciones de conversión están bien documentadas (Philp, 1985)

Al inicio del estudio de los biomarcadores el primer descubrimiento fue aislar las porfirinas de crudos y se sugirió que estos compuestos procedían de la clorofila de las plantas; luego, se han realizado gran cantidad de estudios que han conducido a la identificación de numerosos compuestos orgánicos que son utilizados en la caracterización de muestras geológicas.

Debido a que los marcadores biológicos pueden ser medidos tanto en crudos como en bitúmenes de rocas madre, son una herramienta muy importante en correlaciones geoquímicas y pueden ser usados como trazadores para interpretar las características de la roca madre de petróleo cuando sólo se posee muestras del crudo.

Los biomarcadores presentes en las muestras geológicas incluyen los hidrocarburos saturados: isoprenoides, triterpanos, n-alcenos y esteranos; así como diferentes hidrocarburos aromáticos.

Siendo el hidrocarburo isopreno o 2-metil-1,3-butadieno, compuesto presente en todos los seres vivos, el monómero del cual se origina una gran variedad de biomarcadores (Mackenzie, 1984).

A continuación describiremos algunos de los biomarcadores de interés para el presente trabajo.

3.6.1. Terpanos

Este tipo de biomarcadores son importantes a la hora de establecer el tipo de materia orgánica, grado de madurez, biodegradación, etc. Se clasifican en función de las unidades isoprénicas en monoterpenoides, sesquiterpenoides, diterpenoides, seterpenoides y triterpenoides.

La mayoría de los terpanos encontrados en el petróleo proceden de lípidos de membranas celulares, incluyen diversas series homólogas que serán descritas en lo sucesivo.

La distribución de las diversas series de terpanos es mostrada en el fragmentograma correspondiente al ión 191, y puede usarse para fines

de correlación, debido a que los terpanos están presentes en casi todos los crudos y las rocas madres depositadas en condiciones similares presentan una distribución de terpanos muy parecidas (Peters et al., 2005).

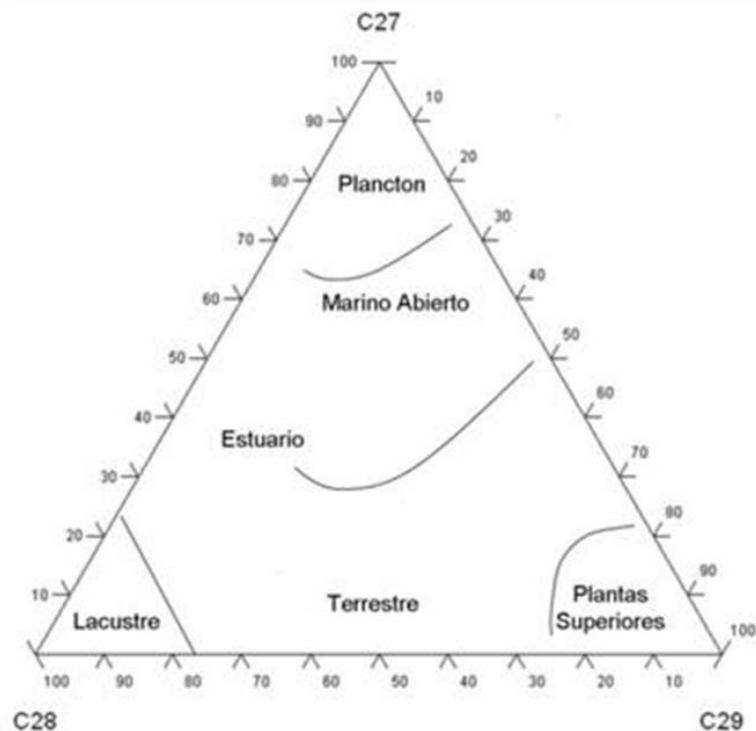
3.6.2. Esteranos

Los Esteranos son compuestos derivados de esteroides que, están ampliamente distribuidos en la biosfera; destacando los esteroides C27 colesterol, principal esteroide presente en las algas rojas; el homólogo C28 ergosterol, abundante en algas verdes de agua dulce; así como el esteroide C29o fucosterol, dominante en plantas superiores (Mackenzie et al., 1982). Sin embargo, Cassani et al. (1988a) mencionan que en algunos crudos marinos el predominio del homólogo C29 puede atribuirse a la contribución de algas marrones o verdes u otros organismos marinos. Variaciones en el patrón sustituyente de la cadena lateral y en la estereoquímica de los esteroides pueden usarse como un indicativo más específico de los organismos precursores (Peters et al., 2005).

La proporción relativa en la que se presentan los esteranos C27, C28 y C29 en un crudo nos ayuda a estimar el tipo de materia orgánica precursora. Así, si una alta proporción relativa de los esteranos C29 en comparación con las correspondientes sus homólogos C28 y C27 puede ser asociada a materia orgánica terrígena o algas marrones. Si C27 predomina sobre los otros dos predomina la materia orgánica marina. Si el C28 estero es el mayoritario estamos ante una materia orgánica precursora lacustre.

Esto lo podemos observar en el diagrama (**Figura 13**) propuesto por Hunt (1996), indicando los diferentes ambientes sedimentarios.

Figura 13.- Diagrama ternario de esteranos regulares C27, C28 y C29



Fuente: Petroleum Geochemistry and Geology. Second Edition (Hunt, 1996), adaptación

3.6.3. Isoprenoides

Los conforman combinaciones de unidades de isopreno y son moléculas de hidrocarburos saturados con estructura ramificada (Powell y Mckirdy, 1973).

En la actualidad se conoce que existen tres tipos de arreglos:

1. Cabeza-cola: son los más abundantes, también denominados como regulares, incluyen norpristano, pristano, fitano y otros de la serie homóloga superior a C40.
2. Cola-cola: incluye escualano o licopano, teniendo todos precursores insaturados de ocurrencia natural.
3. Cabeza-cabeza: han sido encontrados en crudos producto de la degradación del kerógeno y estructuras celulares de determinadas bacterias.

Los Isoprenoides regulares se encuentran en concentraciones elevadas en los crudos y carbones. Dentro de estos isoprenoides se encuentran el norpristano (2, 6,10-trimetilpentadecano), el pristano (2, 6, 10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano (2, 6, 10,14-tetrametilhexadecano). Estos biomarcadores derivan de la diagénesis de la cadena fitol de la clorofila, aunque existen reportadas otras fuentes alternativas para la génesis del fitano y el pristano (Didyk et al., 1978; Goossen et al., 1984; Frimmel et al., 2004).

Los Isoprenoides pristano y fitano han sido utilizados como indicador del ambiente deposicional (Philp, 1985).

La importancia de estos de biomarcadores está en que a partir de la ratio pristano a fitano se pueden identificar las condiciones redox en el ambiente de sedimentación. De tal forma que un valor de la ratio inferior a la unidad sugiere condiciones anóxicas; valores entre uno y tres indican condiciones subóxicas-disóxicas y, si alcanza valores cercanos se tienen condiciones óxicas.

Pese a que la relación pristano a fitano está ampliamente aceptada, tiene ciertas limitaciones que hay que tener en cuenta. Estas limitaciones son, por ejemplo, el hecho de que la concentración de estos biomarcadores se puede ver afectada por diferentes procesos durante la Diagénesis y la Catagénesis, o que en la determinación analítica por cromatografía de gases puede ocurrir la coelución del pristano y otro isoprenoide.

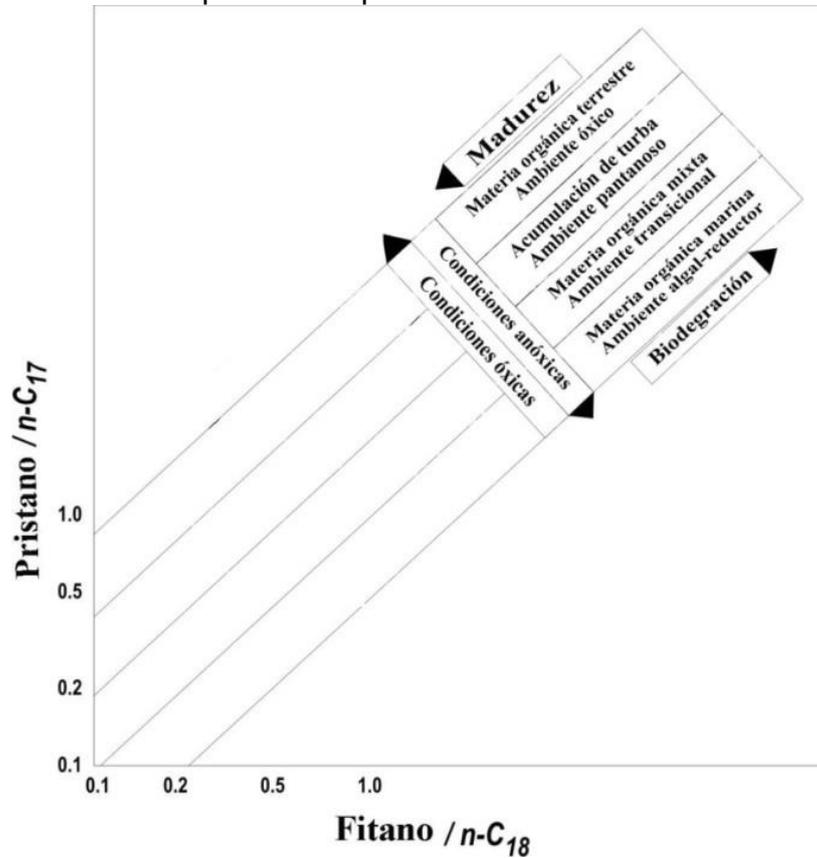
La relación anteriormente descrita en combinación con las ratios Pr/n-C17 y Ph/n-C18 han sido usadas en numerosos estudios para obtener información del ambiente deposicional (Alexander, 1981).

Variaciones de estas relaciones han sido empleadas para obtener información acerca de la madurez relativa de las muestras (Mackenzie et al., 1982).

Las relaciones Pr/n-C17 y Ph/n-C18 disminuyen con una mayor madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de n-parafinas a partir del kerógeno. Estas relaciones, asimismo, aumentan con el progresivo incremento en la biodegradación a bajos niveles, debido a la pérdida de n-alcanos.

Existe un gráfico elaborado por Lijmbach (1975) (**Figura 14**), de Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18, el cual permite clasificar crudos por su origen, incluyendo el carácter óxido-reductor de su paleoambiente deposicional.

Figura 14.- Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano



Fuente: "on the origin of petroleum: Proceedings Ninth World Petroleum Congress" (Lijmbach, 1975), adaptación

3.6.4. Biomarcadores Aromáticos

La abundancia de estos compuestos en el petróleo se debe a transformaciones complejas de productos precursores naturales nafténicos y olefínicos los que nos hace conocer que los biomarcadores aromáticos más estudiados pertenecen a las series de los fenantrenos, esteroides aromáticos, dibenzotiofenos y bifenilos

(Hughes, 1984; Peters et al., 2005; Radke et al., 1982; Trolio et al., 1999).

Se ha demostrado que en la zona correspondiente a la ventana del petróleo, las relaciones entre diversos homólogos de estas familias de compuestos aromáticos, cambian en una forma regular con el incremento en la madurez térmica de la materia orgánica.

- Esteroides aromáticos, los cuales se dividen en dos grupos, monoaromáticos y triaromáticos. Mientras los primeros pueden derivarse de los esteroides durante la diagénesis temprana (Moldowan y Fago, 1986) y son observados en el fragmentograma m/z 253 en la fracción aromática; los segundos (m/z 231) aparecen por procesos de aromatización y pérdida de los radicales de los esteroides monoaromáticos durante el proceso de maduración térmica (Mackenzie et al., 1982).
- Fenantrenos (m/z 178+192), compuestos originados a partir de esteroides y triterpenoides presentes en el material biológico de partida, o bien derivados del propio fenantreno, que son usados fundamentalmente como indicadores de madurez térmica de la materia orgánica en carbones, crudos y bitúmenes de rocas

madres de hidrocarburos (Radke et al., 1986). No obstante, aunque con importantes limitaciones por ser muy sensibles a la madurez térmica, la abundancia de 9-metilfenantreno se ha relacionado con crudos y bitúmenes de origen marino, mientras un origen terrígeno supondría la abundancia de 1-metilfenantreno (Budzinski et al., 1995).

- Dibenzotiofenos (m/z 184+198), compuestos aromáticos formados por dos anillos bencénicos unidos a un heterociclo con átomo de azufre. La abundancia de los metildibenzotiofenos varía con la madurez, siendo el isómero 1 menos térmicamente estable (Santamaria et al., 1998).

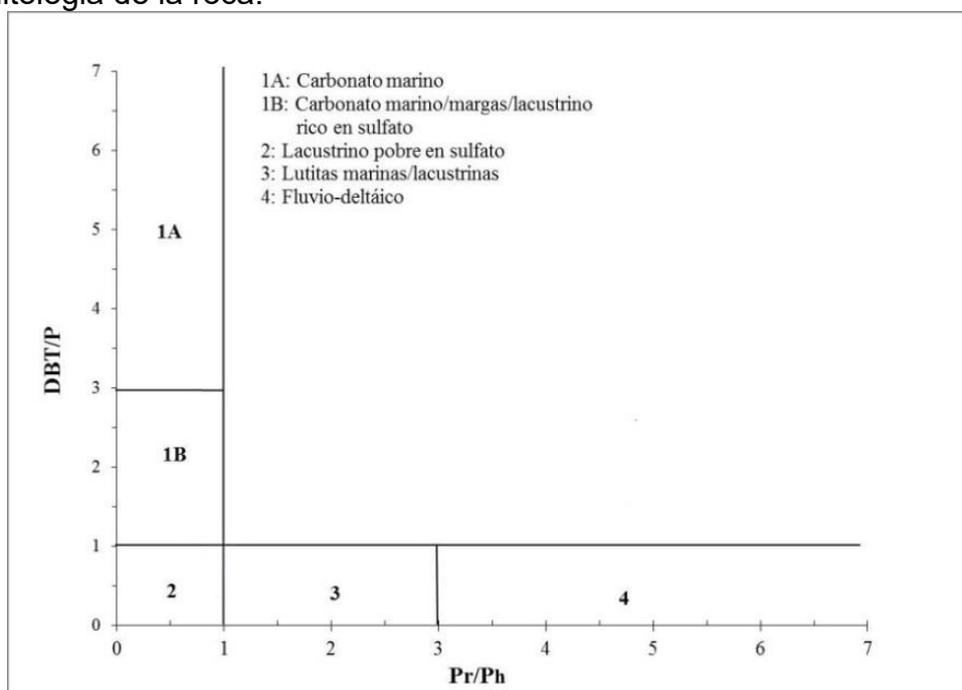
La relación de dibenzotiofenos a fenantreno (DBT/P) resulta ser es excelente indicador de la litología de la roca madre, teniendo en cuenta que valores mayores a la unidad indican roca carbonatada, mientras los valores menores a uno, lutitas.

Es más, si se representa gráficamente dicha relación en función de la ratio pristano/fitano se tiene una herramienta muy efectiva a fin de indicar la litología y ambiente deposicional de una roca madre; permitiendo clasificar las muestras en 5 grupos: 1) marino carbonático,

2) marino carbonático mezclado con lacustrino rico en sulfato, 3) lacustrino pobre en sulfato, 4) lutítico marino o lacustrino y 5) lutítico carbonáceo fluvio-deltaico o carbón.

La clasificación como se muestra en la **Figura 14** se hace posible debido a que estas relaciones reflejan los regímenes de Eh-pH que resultan de los procesos microbiológicos y químicos que ocurren durante la deposición y la diagénesis de los sedimentos.

Figura 14.- Gráfico dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitanocommo indicador del ambiente deposicional y la litología de la roca.



Fuente: "The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks" (Hughes et al., 1995), adaptación.

3.6.5. Alcanos Lineales

Los n-alcanos son hidrocarburos saturados dispuestos en cadenas lineales. Su uso difundido como biomarcadores se debe a que se encuentran ampliamente distribuidos en la mayoría de las muestras geológicas, pueden ser fácilmente detectables a través de cromatografía de gases y proveen información sobre la fuente de materia orgánica y la madurez del sedimento. También se ha postulado que los ácidos grasos normales pueden ser precursores de muchos alcanos normales de peso molecular intermedio y alto (Philp, 1985).

La distribución de n-parafinas ha sido generalmente utilizada como un indicador del ambiente deposicional de la roca madre (Leythaeuser y Welte, 1969).

Un parámetro importante derivado de la distribución de n-parafinas y que permite reconocer el nivel de madurez térmica de la roca madre en que se originó el crudo es el denominado “índice preferencial de carbonos” (Tissot y Welte, 1984). Este parámetro (IPC) está basado en el hecho de que se espera un marcado predominio de n-alcanos

con número impar de átomos de carbono sobre las parafinas lineales con un número par de átomos de carbono, o viceversa, en muestras de baja madurez.

Además de la materia orgánica precursora y madurez, la biodegradación puede también influenciar la distribución de n-alcános en combustibles fósiles. Las etapas iniciales de la biodegradación están caracterizadas por la remoción de n-alcános de bajo peso molecular, seguidas por los alcános lineales en el intervalo C16 a C25 y, finalmente, los superiores a C25. La remoción de los n-alcános en esta forma reduce su utilidad como herramienta de correlación (Nakasone, 1999).

$$IPC = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}}$$

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$$

3.7. Isótopos estables del carbono

Los isótopos de carbono proveen información importante sobre el origen y procesos sufridos durante la maduración de la materia orgánica

soterrada, de manera que sus moléculas constituyentes sufren cambios físico-químicos que originan el fraccionamiento isotópico del carbono. Estos procesos favorecen el isótopo más pesado (^{13}C) con el aumento de la madurez (Peters et al., 2005). Los cambios isotópicos asociados a la madurez son más evidentes en hidrocarburos ligeros que en kerógenos y crudos (Whiticar, 1996).

Para la determinación de la materia orgánica precursora mediante los isótopos de carbono se usa un parámetro estadístico denominado “variable canónica” (VC). Con esta variable se puede establecer una diferencia entre crudos procedentes de materia orgánica marina o terrestre. Según Sofer (1984), la relación isotópica para crudos terrestres y marinos se determina mediante las siguientes fórmulas:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,12 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 5,45 \text{ (para crudos terrestres)}$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,10 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 3,75 \text{ (para crudos marinos)}$$

Formalizándose por la fórmula de VC como:

$$\text{VC} = - 2,53 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 2,22 \delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} - 11,65$$

Un valor de VC menor o igual a 0,47 es propio de crudos marinos, mientras que para valores superiores o iguales a 0,47 se trata de un crudo terrestre.

No obstante, se han propuesto una serie de reglas a seguir para fundamentar con cierta fiabilidad la correlación del crudo total, bitumen y kerógeno (Peters et al., 2005). Esto es debido a que las curvas isotópicas se pueden ver afectadas por la madurez, procesos de migración o por contaminantes en el yacimiento (Whiticar, 1996). Estas reglas son:

- Pueden estar relacionados genéticamente crudos de madurez similar si sus $\delta^{13}C$ difieren en menos de un 1 ‰.
- Para una madurez distinta se admite una diferencia entre $\delta^{13}C$ en crudos de 2-3 ‰.
- Crudos cuya diferencia en $\delta^{13}C$ es mayor a 2-3 ‰ proceden generalmente de rocas madres distintas.
- El bitumen está generalmente empobrecido alrededor de 0,5-1,5 ‰ en ^{13}C comparado con el kerógeno.
- El crudo comparado con el bitumen en roca madre también está empobrecido en ^{13}C en una cantidad inferior al 1,5 ‰.

CAPÍTULO IV

MÉTODOLOGIA

4.1. Obtención de muestras

Las dos réplicas de crudo fueron tomadas de una muestra previamente preservada y colocada en frascos de vidrio, posteriormente se las tuvo en refrigeración a una temperatura entre 5 y 7°C.

Para poder separar toda el agua y los sedimentos que se encontraran aun presente en la muestra, a esta se le añadió solvente en una relación uno a uno y se la centrifugó hasta separar los componentes no deseados.

Figura 15.- Obtencion de muestra



Fuente: Bryan Medina

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Separación SARA

Primero se realiza la separación de los asfaltenos de los maltenos, por medio de la adición de n-heptano a las muestras en una relación de aproximadamente 40 a 1 n-heptano/crudo y dejándolos separar por precipitación. Posterior a este proceso la muestra fue agitada a través de ultrasonido por una hora aproximadamente y luego colocada en reposo por casi 12 horas.

Después de este tiempo, la mezcla fue filtrada, y el sólido de color negro obtenido (asfaltenos) fue lavado con n-heptano hasta obtener

una solución incolora, garantizándose la separación total de restos de la fracción malténica.

Luego los asfaltenos fueron secados en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente unas 24 horas y fueron cuantificados. Asimismo, la solución coloreada inicial y los sucesivos lavados de la fracción asfáltica fueron rotaevaporados a sequedad a fin de obtener y cuantificar la fracción de maltenos.

Se observó una diferencia entre el peso inicial de muestra y la suma de los pesos de asfaltenos y maltenos; dicha diferencia representa una serie de hidrocarburo de bajo punto de ebullición que son rotaevaporados junto con el disolvente n-heptano en el proceso de separación de este disolvente de los maltenos.

Asimismo, los maltenos fueron separados en sus tres fracciones mediante la técnica de cromatografía líquida de adsorción en columna. Con este fin, se empacaron columnas de 30 cm de longitud con alúmina activada suspendida en n-hexano. La fracción de hidrocarburos saturados fue eluída utilizando n-hexano como fase móvil.

Luego, una vez se terminaron de extraer los hidrocarburos saturados monitoreando el frente de fluorescencia correspondiente a la fracción aromática mediante el uso de una lámpara de UV de intensidad media, y añadiendo como fase móvil tolueno, se separó la fracción de aromáticos, continuando la adición de tolueno como eluyente hasta que la coloración naranja-amarilla característica de los aromáticos hubo desaparecido totalmente de la alúmina activada. Por último, la fracción de resinas fue eluída con una mezcla de tolueno y metanol con una relación 70:30 v/v.

Para garantizar la pureza de las fracciones de saturados y aromáticos, previamente separadas, se procedió a realizar una “recromatografía” o doble cromatografía, utilizando para esto columnas de aproximadamente 10 cm de longitud y empacadas en alúmina suspendida en n-hexano. Para finalizar, cada fracción fue sometida a un proceso de eliminación mediante rotaevaporación del eluyente correspondiente y secado final bajo corriente de nitrógeno para luego ser cuantificada.

4.2.2. Análisis de biomarcadores

El análisis de biomarcadores se realizó sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas que generalmente se lo conoce como (GC-MS).

El equipo utilizado para este ensayo fue el Thermo Electron MD 800 acoplado al cromatógrafo de gases Thermo Electron 8060, equipado a su vez con una columna no polar J&W DB-5 (60 m × 0,25 mm × 0,1 mm).

La temperatura inicial del horno fue de 80 °C, ascendiendo con una tasa de 4 °C/min hasta 290 °C, manteniéndose luego durante 20 minutos. La temperatura del inyector fue de 275 °C. Se utilizó helio como gas portador.

En cuanto a los fragmentogramas empleados en el presente trabajo, para la fracción de hidrocarburos saturados se monitorearon los iones m/z 99 (n-alcános e isoprenoides), 191 (tríciclopóliprenanos y hopanos), 217 (esteranos regulares); mientras que para la fracción de aromáticos se monitorearon los iones 178 (fenantreno), 184

(dibenzotiofeno), 192 (fenantrenos metilados) y 198 (metildibenzotiofenos). Todas las relaciones discutidas en los apartados subsiguientes se encuentran derivadas a partir de la integración de las áreas de los picos generados en los fragmentogramas respectivos.

4.2.3. Determinación de azufre total y metales

Los análisis de azufre total y metales para las muestras de crudo se realizaron mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), utilizando un espectrofotómetro ICP-OES modelo Varian ICP 720-ES de configuración axial. La técnica de ICP-OES fue utilizada para la determinación de la concentración de vanadio, níquel y azufre.

Para ello, previamente, cada muestra de crudo fue sometida a un ataque ácido total asistido con energía de microondas. Para tal ataque se tomaron aproximadamente 0,2 g de cada muestra y se colocaron en viales de 100 mL. Posteriormente, se añadieron a estos viales 6 mL de HNO₃ al 70%, 2 mL de HCl al 37 % y 2 mL de HF al 48%.

Luego, los viales fueron introducidos en el horno de microondas y se procedió a realizar el calentamiento, el cual se llevó a cabo en tres etapas continuas: una primera consistente en un incremento desde la temperatura ambiente hasta 160 °C en 9 minutos con una potencia máxima de 1000 vatios; una segunda que supuso un aumento de temperatura desde 160 a 210 °C en 4 minutos con la misma potencia máxima que en la etapa anterior; y una última a una temperatura constante, aproximadamente 210 °C, durante 25 minutos con una potencia máxima de 700 vatios.

Al finalizar el calentamiento, los viales se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y, seguidamente, fueron abiertos a fin de añadir a cada una de las muestras 10 mL de H₃BO₃ (disolución al 5 % p/v) y 1 mL de H₂O₂ al 30 %. Luego, las muestras fueron trasvasadas cuantitativamente a frascos previamente pesados. Por último, se realizó una dilución con un factor de 1000X utilizando agua nanopura.

4.2.4. Análisis isotópicos del carbono

Tanto para el crudo total como para todas las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), se ha determinado el

valor isotópico del ^{13}C usando un analizador elemental Thermo Finnigan Series 1112 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Delta C. Los patrones usados fueron grafito (USGS 24), sacarosa (IEA-CH6), polietileno (IAEA CH7) y óleo (NBS-22).

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1. Composición SARA y concentración de S, V y Ni

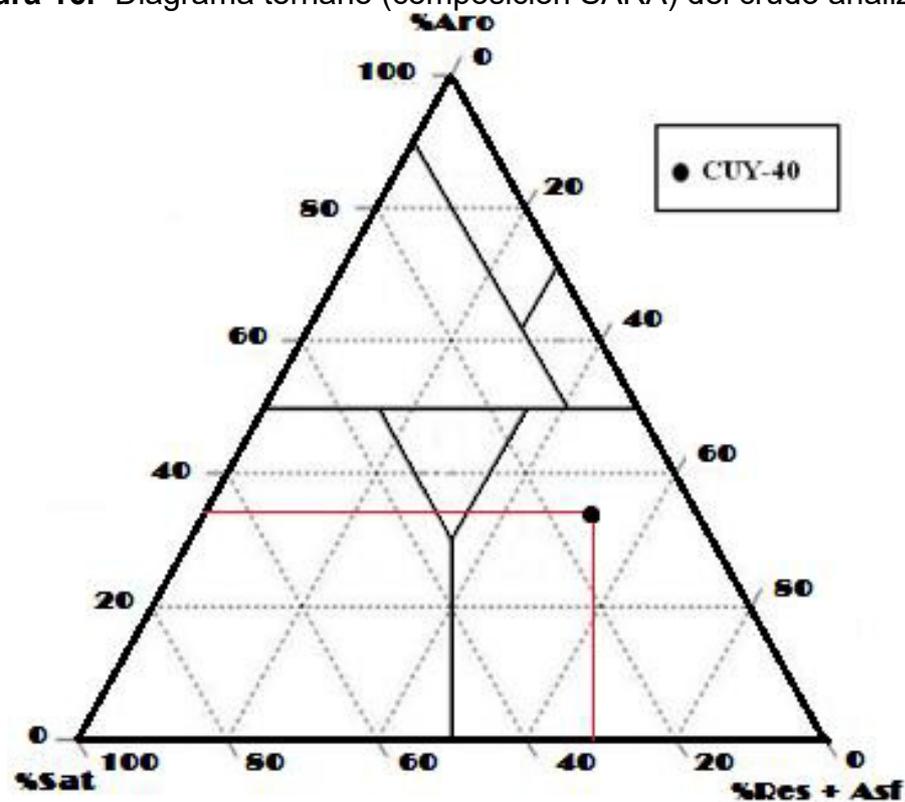
Los resultados promediados de la separación de saturados, aromáticos y polares (SARA), para las dos réplicas del crudo estudiado, fueron 24 %, 36 % y 40 %, además de la determinación de la gravedad API dio un valor de 20°.

En cuanto a los contenidos de azufre total (% S), el crudo analizado dio resultados próximos a 1,93 %. La concentración relativamente alta de S en el crudo bajo estudio puede relacionarse con la litología de la roca madre, posiblemente rocas calcáreas de la Fm-Napo;

Los porcentajes de saturados, aromáticos y polares (resinas más asfaltenos) pueden ser representados en un diagrama ternario (**Figura**

16). El crudo bajo estudio se agrupa en la zona central un poco hacia la derecha del triángulo. De acuerdo con Tissot y Welte (1984), el crudo del pozo estudiado entra en la clasificación de crudo normal tendiente a alterado y pesado.

Figura 16.- Diagrama ternario (composición SARA) del crudo analizado

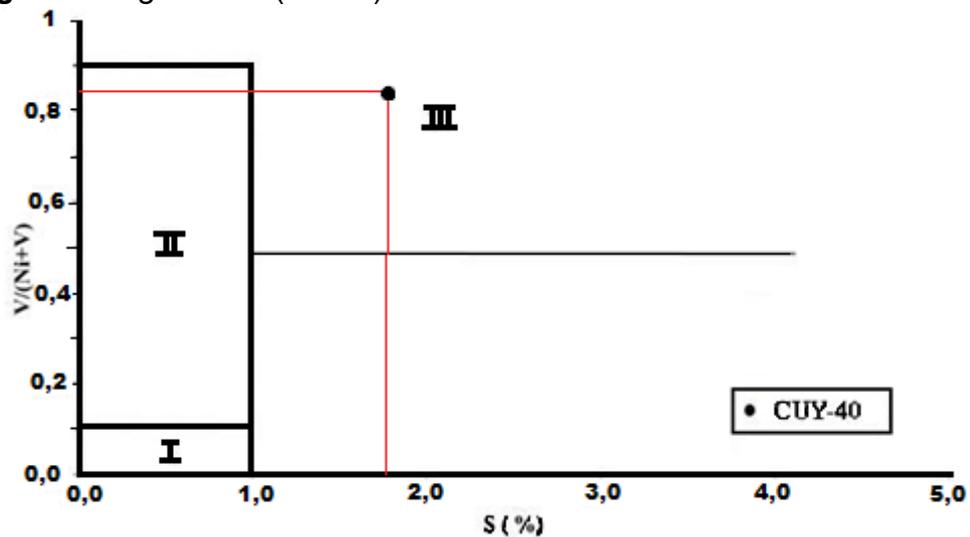


Fuente: Petroleum Formation and Occurrence. 2nd edition (modificación de Tissot y Welte, 1984)

En este estudio, la relación V/Ni posee un valor de 4,8; valores de dicha relación superiores a 3 corresponden a rocas madres de origen marino.

De hecho, según el gráfico $V/(V + Ni)$ frente al azufre total (% S), el crudo analizado cae dentro de la zona III de la **Figura 17**, indicando unas condiciones deposicionales reductoras con déficit del ión ferroso frente al sulfuro (Lewan, 1984).

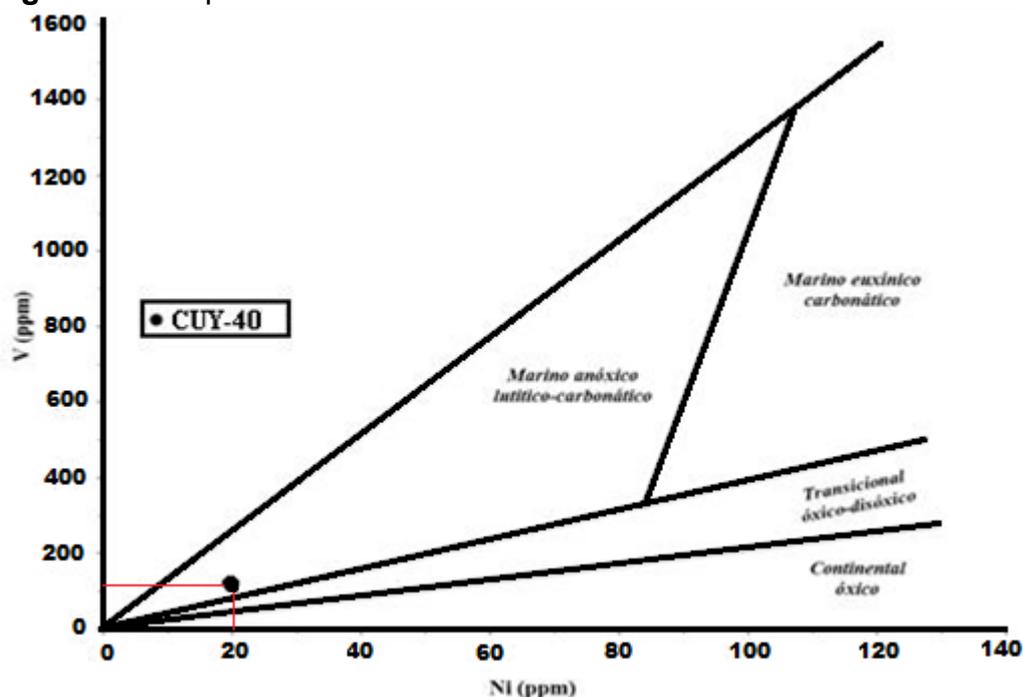
Figura 17.- gráfica $V/(V + Ni)$ vs. % S



Fuente: Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils" (modificación de Lewman, 1984)

Igualmente se observa que para las concentraciones absolutas de Ni, los valores para ambas réplicas se aproximan a 20 ppm, lo cual indica un ambiente deposicional marino y una litología principalmente calcárea para la roca madre conforme al gráfico V frente a Ni (**Figura 18**; Galarraga et al., 2008).

Figura 18.- Representación V vs Ni

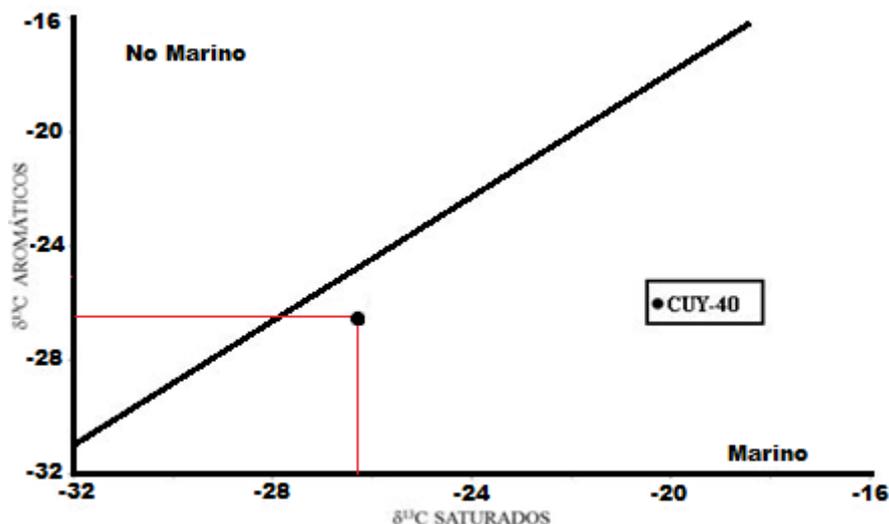


Fuente: V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins” (modificación de Galarraga et al.,2008)

5.2. Materia orgánica precursora

El crudo bajo estudio muestra un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de crudo total de $-26,4\text{‰}$, $-26,6\text{‰}$ para los hidrocarburos saturados y $-26,5\text{‰}$ para los compuestos aromáticos. En el diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} / \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$ (**Figura 19**) se observa como el crudo analizado se sitúan sobre la recta de crudos de origen marino ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ARO}} = 1,10 \delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}} + 3,75$; Sofer, 1984).

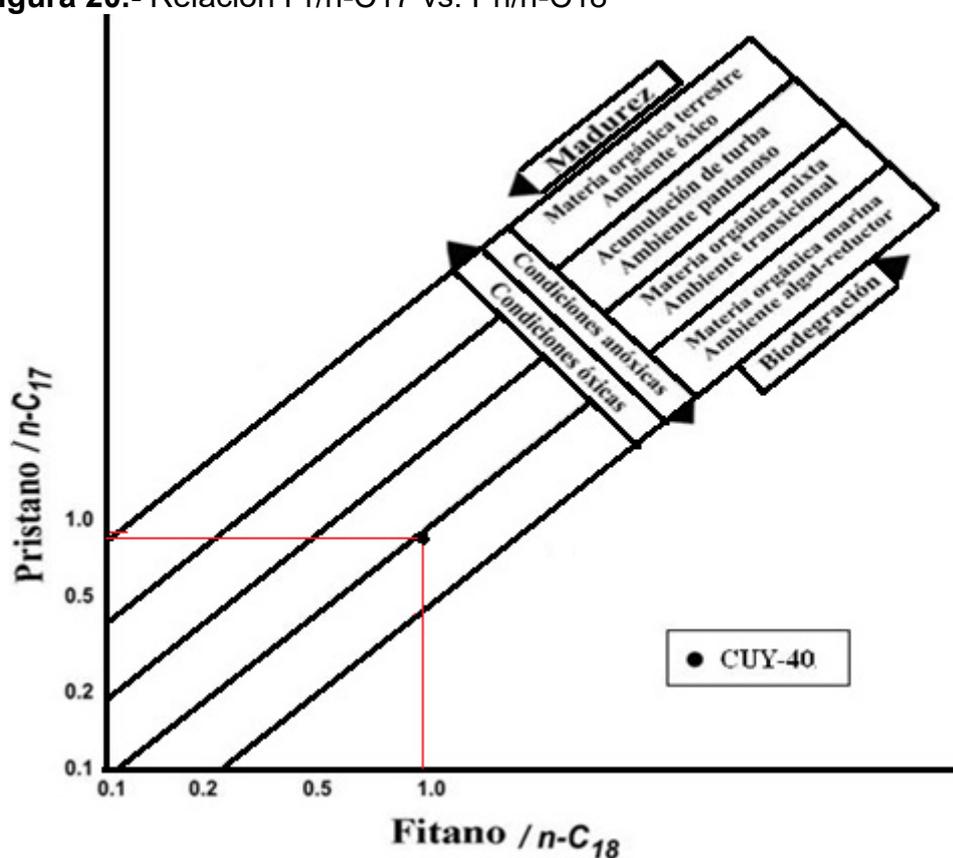
Figura 19.- Diagrama $\delta^{13}\text{CSAT}$ vs. $\delta^{13}\text{CARO}$ para el crudo objeto de estudio



Fuente: "Stable carbon isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration" (modificación de Sofer, 1984)

Los parámetros moleculares calculados a partir del fragmentograma m/z 99 (ver Anexo) de la fracción de hidrocarburos saturados para el crudo bajo estudio, tales como la ratio de pristano a fitano o Pr/Ph (0,71), Pr/n-C17 (0,88) y Ph/n-C18(0.98), permitieron determinar que el crudo CUY-40 ha sido originado de una roca madre con materia orgánica marina, la cual fue depositada en un ambiente anóxico-subóxico y unas condiciones fisicoquímicas dominadas por procesos reductores (Powell y Mckirdy, 1973; Philp, 1985). La **Figura 20** muestra un gráfico de la relación Pr/n-C17 frente a Ph/n-C18, donde se visualiza lo mencionado anteriormente.

Figura 20.- Relación Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18



Fuente: "on the origin of petroleum: Proceedings Ninth World Petroleum Congress" (modificado de Lijmbach, 1975)

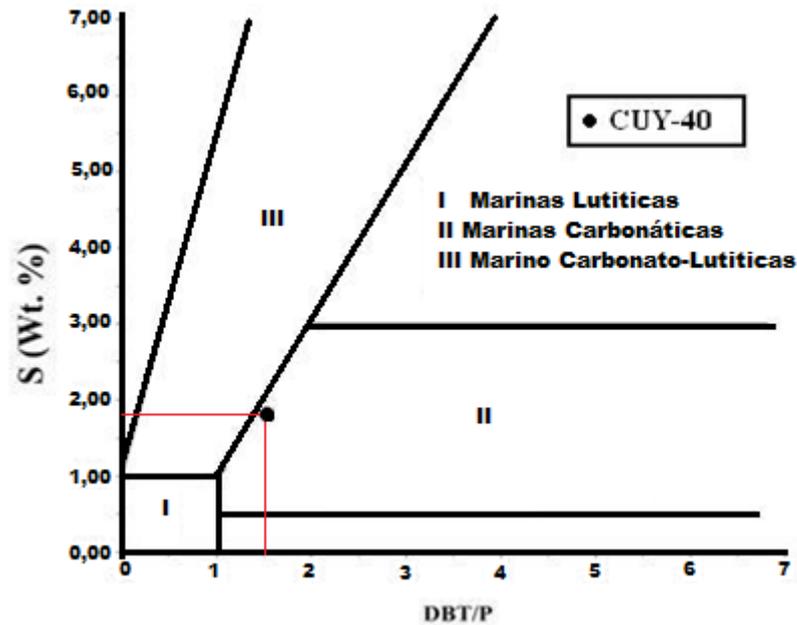
En el caso del crudo objeto del presente trabajo, este se posiciona en la parte inferior de la gráfica, precisando una materia orgánica precursora tipo II (algal), además de ser un crudo con un elevado nivel de madurez (Hunt, 1996). Por otra parte, las distribuciones de los diferentes triterpanos para el crudo CUY-40 pueden apreciarse en el fragmentograma del ion m/z 191 (ver Anexo), destacando con claridad señales como las del compuesto C23-triciclopoliprenano o terpano

tricíclico de origen algal y C30-hopano regular de origen bacteriano (Peters et al., 2005).

También se observa en este crudo una mayor proporción de los C25-triciclopiliprenano sobre el C24-terpano tetracíclico, lo cual indica un gran aporte algal y, por tanto, confirmaría una vez más el origen marino de la materia orgánica precursora de este crudo (Ekweozor et al., 1981).

Otra herramienta geoquímica para inferir la litología de la roca madre es el uso de la representación de la ratio de dibenzotiofeno (DBT) a fenantreno (P) en función de la concentración de azufre total (**Figura 21**). En esta figura el crudo se sitúa dentro de la zona correspondiente a valores asociados a carbonatos marinos-mezcla marina, donde puede existir cierto aporte siliciclástico (Hughes, 1984).

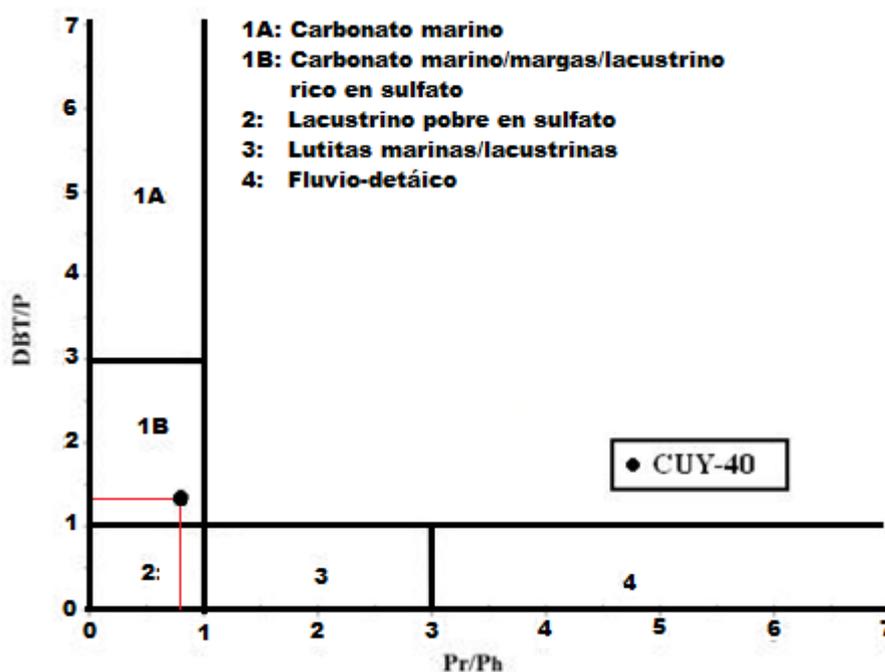
Figura 21.- Gráfica DBT/P vs. % S



Fuente: "Use of Thiophenic Organosulfur Compounds in Characterizing Crude Oils Derived from Carbonate Versus Siliciclastic Sources" (modificación de Hughes, 1984)

Además, si se representan los valores de la ratio DBT/P frente a la relación Pr/Ph, se obtiene una gráfica (**Figura 22**) que permite identificar la litología y el ambiente deposicional de una roca madre. El crudo analizado se sitúa en la zona del diagrama que confirma anteriores evidencias de una litología carbonática de origen marino (Hughes et al., 1995).

Figura 22.- Relación Pr/n-C17 vs. Ph/n-C18



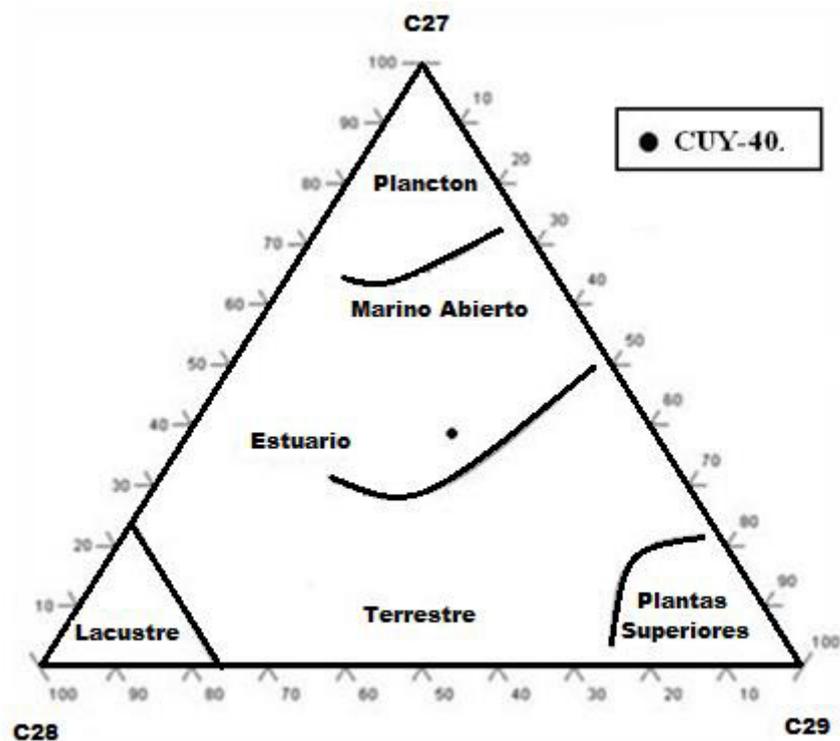
Fuente: “The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks” (modificación de Hughes et al., 1995)

El fragmentograma correspondiente al ion m/z 217 (m/z 217; ver Anexo) muestra una mayor concentración de C27 esteranos (St27) con respecto a los C28 y C29, siendo esta observación otra evidencia del origen marino de la materia orgánica (Peters et al., 2005).

Además, los porcentajes de C27, C28 y C29 esteranos regulares para el crudo CUY-40 se representaron gráficamente mediante un diagrama ternario (**Figura 23**). El crudo bajo estudio se ubica en la zona central del

triángulo, lo cual permite inferir que la materia orgánica precursora es principalmente marina con mezcla de fitoplancton y algas (Moldowan et al., 1985).

Figura 23.- Diagrama ternario de esteranos C27, C28 y C29 para el crudo estudiado



Fuente: Petroleum Geochemistry and Geology. Second Edition (modificación de Hunt, 1996)

La ratio de trisnorneohopano (Ts) a trisnorhopano (Tm) también indica el tipo de roca madre.

De lo observado con otros biomarcadores, la ratio T_s/T_m es menor que uno para el crudo estudiado, promediando un valor de 0,48 entre las dos muestras, por lo que siendo T_s inferior a T_m se trataría de un rocas madre carbonáticas, depositada en un ambiente reductor (McKirby et al., 1984).

Por último, observando el fragmentograma relativo a los metildibenzotiofenos (ión m/z 198) para el crudo bajo estudio, se puede apreciar una distribución tipo “valle” (ver Anexo) reportada en la literatura para una roca madre carbonática de origen marino (Hughes, 1984). La reducción de la señal del 1-metildibenzotiofeno (1-MDBT) con respecto a las de sus homólogos podría ser explicada, al menos en parte, por un proceso selectivo de biodegradación del 1-metildibenzotiofeno (Galarraga et al., 2010).

5.3. Madurez térmica

Para determinar la madurez térmica del crudo CUY-40 han sido utilizados en esta investigación varios parámetros indicadores; sin embargo, es importante destacar que estos biomarcadores son influenciados por el tipo de ambiente en que fue depositada la materia orgánica precursora,

así como por el grado de biodegradación que presentan dichos crudos (Hunt, 1996).

Primeramente, los valores del índice preferencial de carbono (IPC) son muy próximos a la unidad (1,03 de media) para las dos réplicas del crudo bajo estudio, reflejando la falta de predominio de las n-parafinas de número par de carbonos sobre aquellas de número impar de carbonos y viceversa.

La mayor abundancia del estereoisómero "S" sobre su homólogo "R" (forma biológica) en los dobletes correspondientes a los homohopanos también indica que la roca madre alcanzó la madurez térmica suficiente para la génesis de crudo (Seifert and Moldowan, 1978).

Asimismo, los moretanos son menos estables térmicamente que los correspondientes hopanos normales, por lo que la ratio de C30-moretano (M) a hopano C30 (H30) disminuye con la madurez térmica (Peters y Moldowan, 1991); si bien esta relación depende fuertemente del tipo de roca madre y el paleoambiente deposicional (Killops y Killops, 2005).

Por tanto, la relación C30-moretano/C30-hopano presenta valores de aproximadamente 0,8 para muestras inmaduras, decreciendo a 0,15 en

muestras maduras, hasta un mínimo de 0,05 (Peters et al., 2005). El crudo analizado en esta investigación presenta un valor cercano a 0,1.

El parámetro % 22S es determinado a partir del par de enantiómeros “R” y “S” del bishomohopano en el fragmentograma m/z 191. Se observa que el valor de % 22S en este caso, medido considerando el C32-hopano, es del 61 %; lo que indica que el crudo CUY-40 está ubicado en ventana de generación y que ya han alcanzado al equilibrio para este primer parámetro (que se corresponde con una reflectancia de la vitrinita del 0,6 %). Por su parte, los indicadores % 20S y el % $\beta\beta$ son parámetros medidos en el fragmentograma del ión m/z 217.

Los resultados del parámetro % 20S para las dos réplicas del crudo estudiado, correspondiente a la isomerización del estigmastano regular, están en el intervalo 48-49 %, confirmando la madurez del mismo, ya que estas estarían próximas a alcanzar el equilibrio para este otro parámetro (que se corresponde con una reflectancia de la vitrinita del 0,8 %).

Un parámetro molecular muy utilizado para calcular la madurez térmica, definido también a partir de los compuestos de la serie de los fenantrenos, es el denominado índice de metilfenantrenos (MPI1; Radke et al., 1982), el cual tiene una correlación lineal con la reflectancia de la

vitritina ($R_c = 0,6 \text{ MPI1} + 0,4$ para $R_c < 1,35 \%$; Radke y Welte, 1983). El crudo CUY-40 posee un valor del índice MPI1 próximo a 0,66 ($R_c \sim 0,8 \%$).

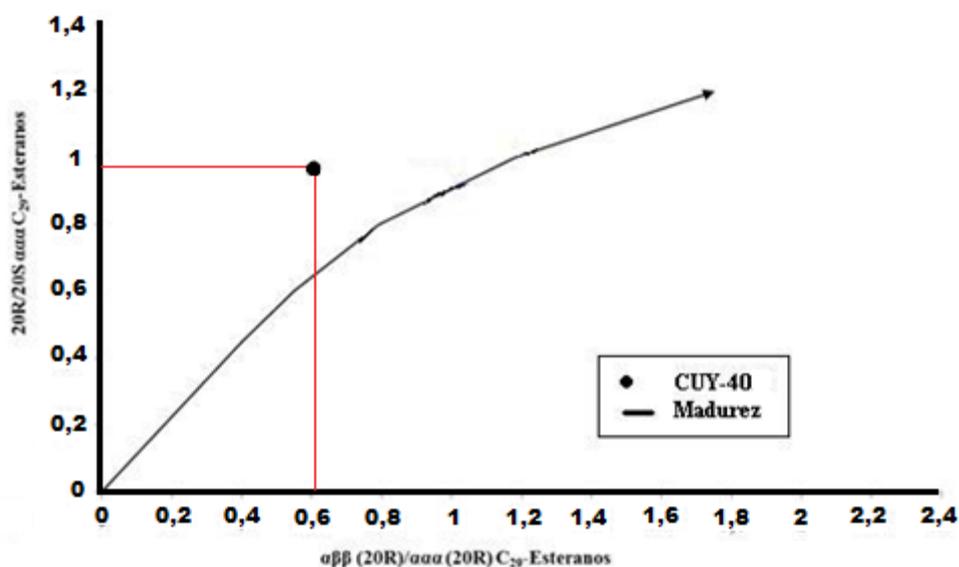
5.4. Procesos de alteración en el yacimiento

El crudo analizado sí presenta evidencias de biodegradación considerando la relativamente baja proporción de hidrocarburos saturados y el enriquecimiento relativo de las restantes fracciones, obteniéndose valores de la relación de saturados a aromáticos por debajo de uno (Hakimi et al., 2011). En tal sentido, los resultados de la determinación de la gravedad específica (20 °API) también permiten suponer que las réplicas del crudo bajo estudio podrían haber sufrido procesos de alteración (biodegradación), o bien ser debidos a un proceso de mezcla de un crudo biodegradado con otro crudo inalterado (fresco).

Adicionalmente, el cromatograma de gases de la fracción saturada del crudo CUY-40, representado en el Anexo, exhibe un aumento significativo de la línea base (“joroba” o “hump”) que ha sido reportado como un indicador de biodegradación (Milner et al., 1977).

Por otro lado, en el Anexo también se observa el fragmentograma del ión m/z 177 del crudo CUY-40; se aprecia la ausencia de 25-norhopanos. Ello apunta a que el crudo analizado no resulta de la mezcla de dos crudos procedentes de pulsos diferenciados. Por último, al representar gráficamente las relaciones 20S/20R y $\beta\beta/\alpha\alpha$ relativas a C29 esteranos (Gratzer et al., 2011), se observa que el crudo CUY-40 probablemente no migró desde la roca madre al reservorio a través de fallas (**Figura 24**).

Figura 24.- Gráfico 20S/20R vs. $\beta\beta/\alpha\alpha$ para el crudo bajo estudio



Fuente: “Oil–oil and oil–source rock correlations in the Alpine Foreland Basin of Austria: Insights from biomarker and stable carbon isotope studies” (modificado de Gratzer et al. 2011)

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con respecto a lo dicho sobre el porcentaje de azufre presente podemos mencionar también que los petróleos generados a partir de materia orgánica asociada a lodos carbonáticos depositados bajo condiciones anóxicas en ambientes marinos, donde el elemento hierro no es abundante, dan lugar a crudos con altos contenidos de compuestos orgánicos sulfúreos (Hunt, 1996).

Por otro lado, es importante destacar que otros mecanismos como la biodegradación (lavado por aguas) aumentan (disminuyen) la proporción de azufre orgánico en los crudos (Connan, 1984; Lafargue y Barker, 1988). Considerando la composición SARA y el porcentaje de azufre total, este crudo puede clasificarse como aromático intermedio (Tissot y Welte, 1984).

Los resultados obtenidos permiten definir un crudo ligeramente biodegradado que habría alcanzado un nivel de biodegradación PM inferior a 3 compatible con la presencia de n-parafinas (Wenger et al., 2002).

Asimismo, teniendo en cuenta diversas ratios de biomarcadores, y dada la baja proporción de diasteranos (Dia) como consecuencia de un limitado aporte de terrígenos correspondientes a arcillas sobre la roca madre, se establece una roca madre carbonática de origen marino (Hakimi et al., 2011), depositada en condiciones pobres en oxígeno molecular (Killops y Killops, 2005).

Los valores de madurez térmica resultantes del estudio denotan que el crudo bajo estudio fue generado y expulsado de la roca madre en la fase principal de la ventana de petróleo a un valor equivalente a 0,8 % de reflectancia de la vitrinita (equilibrios para el parámetros % 22S y % 20S).

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

De la integración de los resultados obtenidos a partir de la caracterización geoquímica del crudo CUY-40 del yacimiento U superior (Fm-Napo), se llegó a concluir:

1. La materia orgánica precursora del crudo analizado representa un paleoambiente deposicional marino, sin mayor influencia de materiales de origen continental; el medio de sedimentación ha sido determinado como de carácter fuertemente reductor, con una columna de agua anóxica suprayacente, y asociado con el depósito de lodos calcáreos. Este hecho recibe apoyo, entre otros, de un patrón común de distribución de n-alcanos, ratios de fitano a pristano próximas a uno;

concentraciones elevadas de azufre y metales traza, predominancia del C23 triciclopiprenano y distribución de esteranos C27-C28-C29.

2. Considerando que los resultados obtenidos a partir del crudo bajo estudio (V/Ni, distribuciones de n-alcanos, esteranos y terpanos, huellas isotópicas del carbono, etc.) son muy similares a los datos característicos de los extractos de la Fm-Napo previamente reportados en la literatura; se concluye que en esta formación del Cretácico Tardío se encuentra la principal roca madre del crudo analizado (Caliza U).

3. El estudio sobre diversos parámetros moleculares de madurez térmica para el crudo estudiado (relaciones isoméricas de esteranos y homohopanos, índice y ratio de metilfenatrenos, etc.), indican que la materia orgánica parental del mismo presentaría una madurez térmica intermedia y no proviene de una mezcla de Hidrocarburos

7.2. Recomendaciones

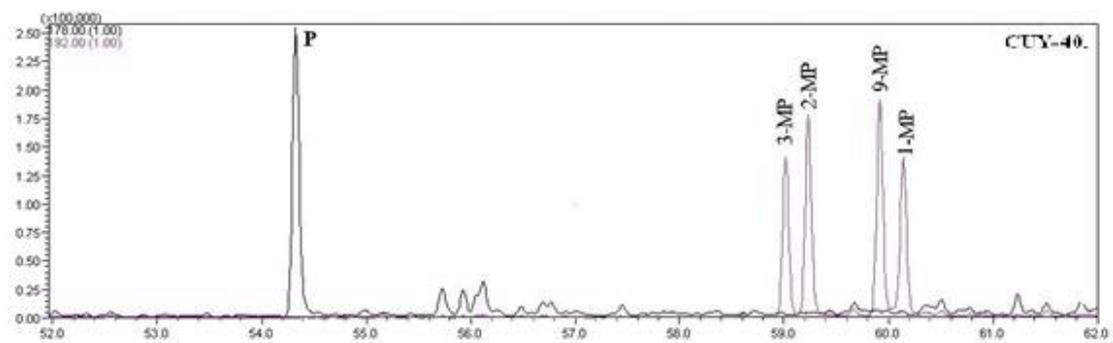
Además, se pueden dejar planteadas algunas recomendaciones con la finalidad de obtener más resultados en un futuro. Estas son:

1. Realizar la caracterización geoquímica de más muestras de crudo provenientes de pozos del Campo Cuyabeno, para poder realizar correlaciones crudo-crudo.
2. Obtener y analizar muestras de la roca madre en el área estudiada, con la finalidad de establecer definitivamente la correlación crudo-roca madre.

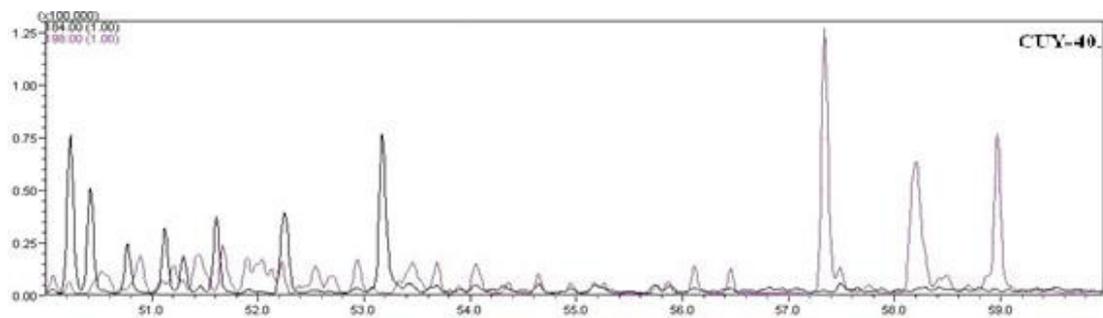
ANEXOS

ANEXO I.- Fragmentogramas m/z 178+192, m/z 184+198, m/z 99

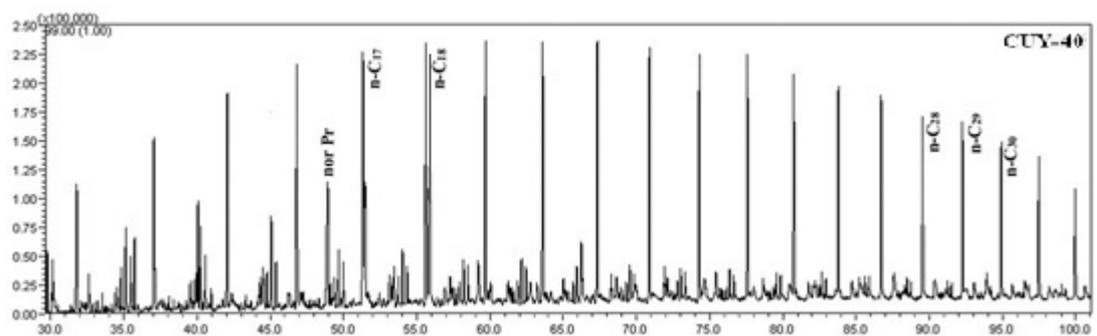
Fragmentograma m/z 178+192

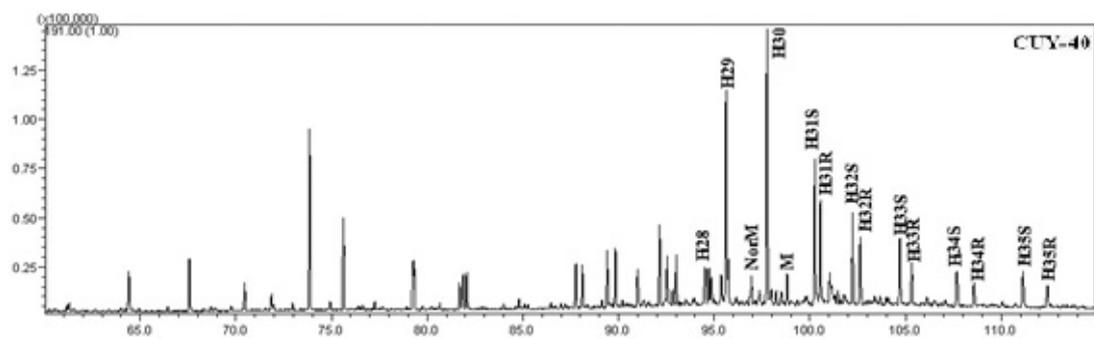
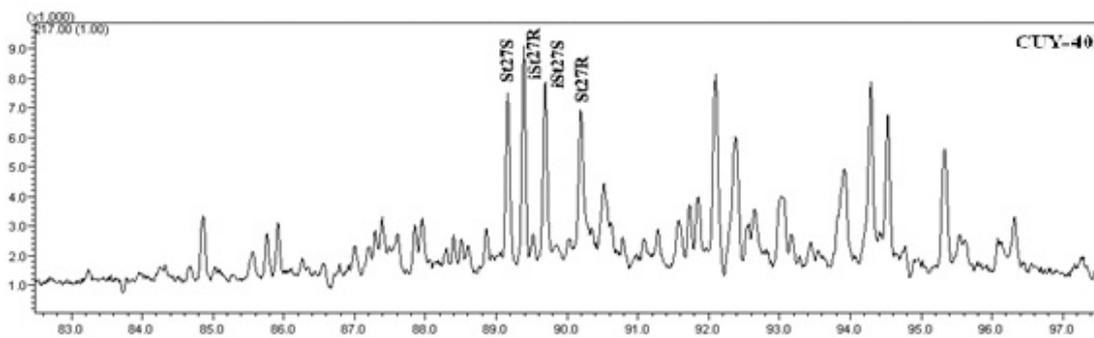
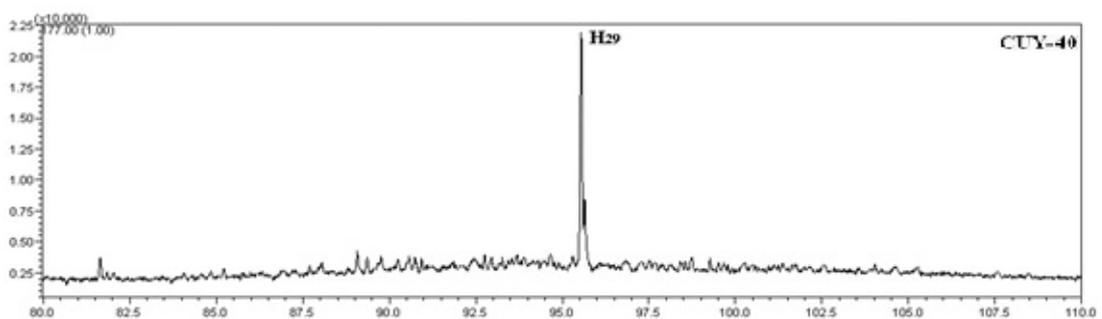


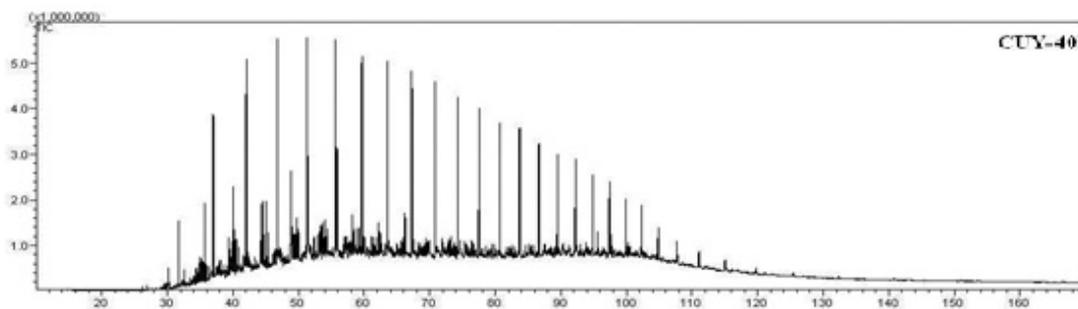
Fragmentograma m/z 184+198



Fragmentograma m/z 99



ANEXO II.- Fragmentogramas m/z 191, m/z 217, m/z 177Fragmentograma m/z 191Fragmentograma m/z 217Fragmentograma m/z 177

ANEXO III.- Cromatograma de la fracción de saturados

BIBLIOGRAFÍA

1. Acevedo, S., Gutiérrez, L.B., Escobar, G. (1982). "Estudio de la estructura molecular de asfaltenos de la Faja Petrolífera del Orinoco." *Acta Cient. Venez.*, vol. 33, 440- 444.
2. Alberdi, M., López, C. (1996). "Biomarker 18 α (H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems". *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 13, 751-759
3. Alberdi, M., Toro, C. (1993). "Caracterización isotópica preliminar de $\delta^{13}C$ en crudos y rocas madres de las cuencas marinas Apure-Lago de Maracaibo. Los Teques". Reporte interno PDVSA Intevep, N° Int. 02719.
4. Alexander, M. (1981). "Biodegradation of chemicals of environmental concern". *Science*, vol. 211, 132–138.

5. Al-Shrahistani, H., Al-Sthyia, M.J. (1972). "Vertical migration of oil in Iraqi oil fields. Evidence based on vanadium and nickel concentrations". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 36, 929-938
6. Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle A., Connan, J., Albrecht, P. (1983). "Ocurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum". *Advances in Organic Geochemistry 1982*, 659-676
7. Bailey, N.J.L., Evans, C.R., Mimer, C.W.D. (1974). "Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from western Canada basin". *A.A.P.G Bull.*, vol. 58, 2284-2294.
8. Benavides C., : Estudio técnico-económico de la utilización de los diferentes sistemas de cañoneo a las Arenas "U" y "T", Tesis 2012
9. Bennett, P.C., Siegel, D.E., Baedeker, M.J., Hult, M.F. (1993). "Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer". *Hydrogeology and inorganic geochemistry: Applied. Geochemistry.*, vol. 8, 529-549
10. Berg R.R. (1975). "Capillary pressures in stratigraphic traps". *A.A.P.G Bull.*, vol. 59, 939-956.

11. Bonilla, J.V., Engel, M.H. (1988). "Chemical alteration of crude oils during migration through quartz and clay minerals", in Mattavelli L. and Novelli L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987, Organic Geochemistry.*, vol. 13, 503-512.
12. Bonilla, J.V., Engel, M.H. (1986). "Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration". Laboratory simulation experiments, in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry.*, vol. 10, 181-190.
13. Bordenave, M.L. (1993). "Applied Petroleum Geochemistry" Paris, Editions Technip, 524p.
14. Budzinski, H., Garrigues, Ph., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J.L. (1995). "Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, 2043-2056
15. CANFIELD, R., BONILLA, G. & ROBBINS, R. K., 1982 - Sach a Oil Field of Ecuadorian Oriente. *AAPG Bull.* 6 1: 1076-1090.
16. Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., De Toni, B. (1988a). "Geoquímica orgánica de los crudos venezolanos. Simposio Bolivariano:

Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas”. Memoria, Tomo II, 613-637

17. Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U. (1988a). “Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin”. *Organic Geochemistry*, vol.13, 73–80
18. Chakhmakhchev, V.A., Punanova, S.A., Zharkov, N.I. (1983). “Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies)”. *Intern. Geol. Rev.*, vol.25, 1223-1228.
19. Clark, J.P., Philp R.P.(1989). “Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin”, Alberta. *Canadian Petroleum Geologist Bulletin*, vol. 37, 401-416
20. Cohem, M. (1998): “Geología Básica”. Ediciones FLSTP, Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

21. Connan, J. (1984). "Biodegradation of crude oils in reservoirs", in Brooks J. and Welte D.H., (eds.) *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 1, 299-305

22. Connan J. y Cassou A.M. (1980): "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels": *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, vol. 44, 1-23.

23. Creek, J.L., Schrader, M.L., (1985). "East Painter reservoir, an example of a compositional gradient from a gravitational field", in, *Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE*, paper No. 14411, Las Vegas.

24. Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton, G. (1978) "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation": *Nature*, vol. 272, 216 – 222

25. Durand, B., (1980): "Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks", Paris, Editions Technip, 512 p.

26. Durand B. (2003). "A history of organic geochemistry", *Oil & Gas Sci. Technol.*, vol.56, 203-231.

27. Ekweozor, C.M., Okogun, J.I., Ekong, D.E.U., Maxwell, J.R.(1981). "C24–C27 Degraded triterpanes in Nigerian petroleum: novel molecular markers of source/input or organic maturation?". *Journal of Geochemical Exploration*, vol.15, 653-662
28. Escobar, M. (1987). "Geoquímica Orgánica del Petróleo en la Región Nor-central de la Costa Occidental del Lago de Maracaibo", Caracas, Universidad Central de Venezuela, Tesis Doctoral, 380 p.
29. Estupiñan, J. (2005). "Control diagenético sobre la calidad de los reservorios de las areniscas "U" y "T" de la Fm Napo del Cretácico de la Cuenca Oriente, Ecuador. Modelización térmica y su relación con la generación de hidrocarburos. Universidad Complutense de Madrid". Tesis Doctoral, 244 pp.
30. Evans, C.R., Rogers, M.A., Bailey, N.J.L. (1971). "Evolution and alteration of petroleum in Western Canada", *Chemical Geology.*, vol. 8, 147-170.
31. Farrimond, P., Taylor, A., Telnaes, N. (1998). "Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation". *Organic Geochemistry*, vol. 29, 1181-1197.

32. Filby, R.H. (1975). "The nature of metals in petroleum", in Yen T.F., ed., The Role of Trace Elements in Petroleum: London, Ann Arbor Science Publishers Inc., 31-58.
33. Frimmel, A., Oschmann, W. y Schwark, L. (2004). "Chemostratigraphy of the posidonia black shale, SW-Germany: I – Influence of sea level variation on organic facies evolution". Chemical Geology, vol. 206, 177-198
34. Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J.F., Márquez, G. (2008). "V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins". Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 61, 9-14.
35. Galarraga, F. Urbani, F. Escobar, M., Márquez, G., Martínez, M., Tocco, R., 2010. Main factors controlling the compositional variability of seepage oils from Trujillo State, Western Venezuela. Journal of Petroleum Geology 33, 255-268.
36. Galimov, E.M. (2006): "Isotope organic geochemistry". Organic Geochemistry, vol. 37, 1200-1262.

37. Galimov, E.M., Frik, M.G. (1985) "Isotopic method of detection of oil source deposits". *Geokhimiya*, vol. 10, 1474–1485.
38. Goossens, H., De Leeuw, J.W., Van de Graaf, B., Schenk, P.A. (1984). "Tocophenols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils". *Nature*, vol. 312, 440-442
39. Gratzner R., Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Linzer H.G., Reischenbacher D., Schulz H.M., (2011). "Oil–oil and oil-source rock correlations in the Alpine Foreland Basin of Austria: Insights from biomarker and stable carbon isotope studies". *Marine and Petroleum Geology*, vol. 28, 1171–1186.
40. Hakimi, M.H, Abdullaha, W. H., Shalabya, M.R., (2011). "Organic geochemical characteristics of crude oils from the Masila Basin, eastern Yemen". *Organic Geochemistry*, vol. 42, 465–476
41. Holba, A.G., Dzou, I.L., Hickey, J.J., Franks, S.G., May, S.J., Lenney, T., (1996): "Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation", *Organic Geochemistry*, vol. 24, 1179-1198.

42. Hughes, W. (1984). "Use of Thiophenic Organosulfur Compounds in Characterizing Crude Oils Derived from Carbonate Versus Siliciclastic Sources". In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonates Rocks*. Edited by Palacas, J.P. A.A.P.G, 181-196.
43. Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, I.P. (1995). "The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, 3581-3598.
44. Hunt, J.M., (1996): "Petroleum Geochemistry and Geology (2nd Edition)", San Francisco, Freeman and Company, 617 p.
45. Jacobson, S.R., (1991): "Petroleum Source Rocks and Organic Facies, In, Source and Migration Processes and Evaluation Techniques"; *Treatise Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology*, Edit. by Robert K. Merrill, p. 8-10.
46. Jaillard É. (1997) "Síntesis Estratigráfica y Sedimentológica del Cretáceo y Paleógeno de la Cuenca Oriental del Ecuador". Edición Petroproducción-ORSTOM, 163 p.

47. Kartsev, A.A. (1964). "Geochemical transformations of petroleum", in Colombo U. and Hobson G.D., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1963*, 11-14. New York.
48. Killops, S.D., Killops, V.J. (1993). "An Introduction to Organic Geochemistry", New York, Longman, pp. 265.
49. Killops, S., Killops, V. (2005). "Introduction to Organic Geochemistry", 2a edición. Blackwell Publishing Ltd, pp. 393
50. Kodina, L.A., Galimov, E.M. (1984). "Formation of carbon isotope composition of organic matter of "humic" and "sapropelic" types in marine sediments". *Geokhimiya*. vol. 11, 1742–1756.
51. Lafarge, E., Barker, C. (1988). "Effect of water washing on crude oil compositions", *A.A.P.G Bull.*, vol. 72, 236-276.
52. Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Jokanola, O., Oldenburg, T., Jones, M., Head, I., Riediger, C., Fowler, M., (2006): "The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction", *A.A.P.G Bull.*, vol. 90, 921-938

53. Lewan, M. D., Maynard, J. B. (1982). "Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, 2547–2560.
54. Lewan, M.D., (1984). "Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, 2231-2238
55. Lijmbach, G.W.M., 1975, "on the origin of petroleum: Proceedings Ninth World Petroleum Congress", Applied Sciences Publisher, London, v. 2, p. 357-369.
56. Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., Prausnitz, J.M. (1994). "Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics": *Fluid Phase Equilibria*, vol. 102, 143-149.
57. López, L., Lo Monaco, S., Richardson, M. (1998). "Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela". *Organic Geochemistry*, vol. 29, 613-629.
58. Leythaeuser, D., Welte, D. H., (1969). "Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Soar

District, Germany”, in Schenck P.A. and Havenaar I., eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 429-442, Oxford, Pergamon Press.

59. Lorant, F., Prinzhofer, A., Behar, F. y Huc, A.Y. (1998). “Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases”. *Chemical Geology*, vol.147, 240–264

60. Mackenzie, A.S. (1984). “Applications of biological marker in petroleum geochemistry”. En Brooks, J. And Welte, D., eds., *Advances in petroleum geochemistry* vol. 1, 115-214.

61. Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eginton, G., Maxwell, J.R. (1982). “Chemical fossils: The geological fate of steroids”. *Science*, vol. 217, 491-504.

62. Mansuy, L., Philp, R.P., Allen, J. (1997). “Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples”. *Environmental Science and Technology*, vol. 31, 3417–3425.

63. McKirdy, D. M., Aldridge, A.K., Ypma, P. J. M.,(1983). “A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks”. En:

Advances in Organic Geochemistry 1981 (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds). John Wiley & Sons, New York, 99-107

64. McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K. y Aldridge, A. K. (1984). "Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of tge Eastern Officer Basin, South Australia". En: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks (J. G. Palacas, ed.). A.A.P.G, 13-31.
65. Milner, C.D.W., Rogers, M.A., Evans, C.R. (1977). "Petroleum transformations in reservoirs". J. Geochemistry Exploration, vol. 7, 101-153
66. Moldowan, J.M., Fago, F.J. (1986). "Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum". Geochimica et Cosmochimica Acta. vol. 50, 343-351.
67. Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J. (1985). "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks". A.A.P.G Bull., vol. 69, 1255-98

68. Nakasone, O.M. (1999). "Geoquímica Orgánica de Crudos en Yacimientos del Eoceno, Areniscas C4 y CS, Bloque 1, Segregación Lagomar, Lago de Maracaibo", Venezuela. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, 163 p.
69. Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1982). "Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes". Trends in biochemical sciences, vol. 7, 236-239
70. Palmer, S.E. (1984). "Effect of water washing on C15 + hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines" A.A.P.G Bull., vol. 68, 137-149
71. Peters, K.E y Cassa, M.R. (1994): "Applied source rock geochemistry". En the Petroleum System- From Source to Trap" (L.B. Magoon y W.G. Dow, eds.), A.A.P.G, 93-117.
72. Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1991). "Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum". Organic Geochemistry, vol. 17, 47-61

73. Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. (2005): "The Biomarker Guide, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History": New York, Cambridge University Press, 490 p.; The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History: New York, Cambridge University Press, 700 p
74. Philp, R.P., (1985): "Biological markers in fossil fuel production", *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 4, 1-54.
75. Philp, P., Gilbert, T.D. (1986). "Biomarkers distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material". *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry*, 73-84
76. Powell, T.G., McKirdy, D.M. (1973). "The effect of source material, rock type and on the n-alkane content of sediments. *Geochemica et Cosmochimica. Acta*, vol. 37, 623-633
77. Price, L.C. (1980). "Crude oil degradation as an explanation of the depth rule", *Chemical Geology*, vol. 28, 1-30.

78. Baby, P., Rivadeneira, M. (1999). "Los principales campos de Petroproducción estilo tectónico, etapas de deformación y características geológicas. Petroproducción, IRD 1(1): 1-88.
79. Radke, M. (1988). "Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils". *Marine and Petroleum Geology*, vol.5, 224-236.
80. Radke, M., Welte, D.H. (1983). "The Methylphenantrene Index (MPI). A maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type", in Leythaeuser D. y Rullkotter J., eds, *Advances in Organic Geochemistry 1985: Organic Geochemistry*, vol. 10, 51-63.
81. Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1982). "Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, 1-10.
82. Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1986). "Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type", in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry*, vol. 10, 51-63.

83. Radke, M. y Willsch, H., (1994): "Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yield to petroleum formation" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, 5223-5244.
84. Rodriguez y Mosquera, "Optimización de las facilidades de producción del campo Cuyabeno, Tesis, 2010."
85. Rullkotter, J., Wendisch, D. (1982). "Microbial alteration of 17 α (H)-hopane in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, 1543-53
86. Sajgó, C.S. (2000). "Assessment of generation temperatures of crude oils". *Organic Geochemistry*, vol. 31, 1301-1323
87. Santamaría-Orozco, D., Horsfield, B., Di Primio, R., Welte, D.H. (1998). "Influence of maturity on distributions of benzo- and bibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils", Sonda de Campeche, Mexico, *Organic Geochemistry*, vol. 28, 423-439
88. Schoell, M. (1988). "Multiple origins of the methane in the Earth". *Chemical Geology*, vol.71, 1-10.

89. Schowalter, T.T.(1979). "Mechanisms of secondary hydrocarbons migration and entrapment". A.A.P.G Bull., vol. 63, 723-760
90. Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1978). "Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 42, 77-95
91. Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1986). "Use of biological markers in petroleum exploration", in Johns R.B., ed., *Methods in Geochemistry and Geophysics*, vol. 24, 261-290
92. Silverman, S.R. (1965). "Migration and segregation of oil and gas", in Young A. and Galley J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments*, Tulsa, A.A.P.G Memoir, vol. 4, 53-65.
93. Sofer, Z (1984): "Stable carbon isotope composition of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration". A.A.P.G Bull, vol.68, 31-49.
94. Stahl, W.J. (1978): "Source rock—crude oil correlation by isotopic type curves" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.42, 1573-1577.

95. Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damste, J.S. (1987). "Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator" *Nature*, vol. 330, 641-643.
96. Thompson, K.F.M. (1987). "Fractionated aromatic petroleums and the generation of gascondensates" *Organic Geochemistry*, vol. 11, 573-590
97. Tissot, B.P. y Welte, D., (1984), "Petroleum Formation and Occurrence (2nd Edition)", New York, Springer-Verlag, 699 p.
98. Tocque, E., Behar, F., Budzinski, H., Lorant, F. (2005). "Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system". *Organic Geochemistry*, vol. 36, 893-905.
99. Trolie, R., Grice, K., Fisher, S.J., Alexander, R., Kagi, R.I. (1999). "Alkylbiphenyls and alkyl-diphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation", *Organic Geochemistry*, vol. 30, 1241-1253
100. Tyson, R.V., Pearson, T. H. (1991). "Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview". In *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society of London, Special Publication, no. 58 (eds. R.

V. Tyson and T. H. Pearson). Geological Society of London, London, 1–24.

101. Ungerer, P., Espitalié, J., Béhar, F., Eggen, S. (1988). “Modélisation mathématique des interactions entre craquage thermique et migration lors de la formation du pétrole et du gaz”, C.R. Acad. Sc. Ser. II, 927-934.
102. Vanderbroucke, M., Durand, B., Oudin, J.L. (1983). “Detecting migration phenomena in a geological series by means of C1-C35 hydrocarbon amounts and distributions”, in Bjoroy M. et al., eds., Advances in Organic Geochemistry 1981, Organic Geochemistry 147-155
103. Waples, D.W. (1981). “Organic Geochemistry for Exploration Geologist”, Minneapolis, Burgess Publishing Company, 151.
104. Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. SPE Reservoir Evaluation and Engineering 5, 375-383.
105. Whiticar, M. (1996): “Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases”. International Journal of Coal Geology, vol. 32, 91-125.

106. Winters J.C., Williams J.A. (1969). Microbiological alteration of crude oil in the reservoir: Amer. Chem. Soc., Petrol. Chem. Div., New York Meeting Preprints, vol. 14, E22-E31.

107. Zengler, K., Richnow, H.H., Rossello-Mora, R., Michaelis, W., Widdel, F., (1999) "Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms" Nature, vol. 401, 266 - 269.

108. Zhao-An, F., Philp, R.P. (1987). "Laboratory biomarker fractionations y implications for migration studies": Organic Geochemistry, vol. 11, 169-175