

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**“ESTUDIO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBUROS MEDIANTE TÉCNICAS CONVENCIONALES DE GEOQUÍMICA ORGÁNICA Y ANÁLISIS ISOTÓPICO APLICADO A CRUDOS DEL CAMPO MELONES EN EL ESTADO ANZOÁTEGUI-VENEZUELA”**

**Tutores:**

Lic. Felipe Quintero

Dr. Grony Garbán

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el **Br. Jesús Evelio Suárez Sánchez** para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

## ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **ESTUDIO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBUROS MEDIANTE TÉCNICAS CONVENCIONALES DE GEOQUÍMICA ORGÁNICA Y ANÁLISIS ISOTÓPICO APLICADO A CRUDOS DEL CAMPO MELONES, ESTADO ANZOÁTEGUI, VENEZUELA**, presentado por el Br. Jesús Evelio Suárez Sánchez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por esta Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.

---

Dr. Grony Garbán

Tutor

---

Lic. Felipe Quintero

Tutor

---

Profa. Patricia Lugo

Jurado

---

Prof. José Centeno

Jurado

*Dedicado a Dios, a mis padres,*

*A mis hermanas, mis maestros y mi familia*

*A mis fieles amigos*

*A todos esos ángeles que Dios ha puesto en mi camino*

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente a Dios todopoderoso y a la Virgen María, por haberme permitido nacer y crecer en esta hermosa tierra llamada Venezuela.

A mis padres Luz Sánchez y Evelio Suárez, por darme la vida y proporcionarme todo lo necesario para crecer y educarme, y por su apoyo incondicional. A mis hermanas Lucevelim y Fátima Suárez, no me alcanzará la vida para agradecerles por todo.

A mis maestros de música, Lelis Requena, Antonio Laya, Benjamín Díaz, Guillermo Hernández y Leonard Jacome, quienes me enseñaron el maravilloso arte de ser arpista, y siempre me recordaron que todo en la vida se logra con constancia, responsabilidad y sobre todas las cosas humildad.

A mi familia, especialmente a mis tías Mariana Pereira y Corina Suarez, mil gracias por todo su apoyo y por recibirme en sus hogares como un hijo más en esta ciudad que apenas conocía.

A la Universidad Central de Venezuela y a la Facultad de Ciencias por permitir formarme como profesional entre sus aulas. Aquí encontré los mejores profesores, que me guiaron durante el desarrollo de mi carrera y con quienes estaré siempre agradecido.

A PDVSA-INTEVEP, donde tuve la oportunidad de conocer y compartir con un extraordinario personal, quienes me brindaron su ayuda y apoyo en los momentos indicados para poder cumplir con los objetivos del trabajo.

A mis tutores Grony Garbán, Felipe Quintero y también al profesor Carlos Barrios, gracias por siempre guiarme durante el desarrollo del trabajo con el cual cierro este ciclo en mi vida.

A todos mis queridos amigos, especialmente a Carla Márquez, Endrina Ferreira, Luis Arreaza, Karly Padrón, Javier Salazar, Jefferson Escobar, Luis Omaña, Yulimar De Araujo, Francis Núñez, Gabriela Lares, Maria Alejandra De Andrade, Nairobis Esparragoza, María Emilia Rodríguez, Juan Volcán, Grace Navas, Yrasenia Ceballos, Rebeca Mirabal, Andrés Piñango, Elías Azar, Sissy Custodio, Samuel

Bergolla, mil gracias a ustedes y a los que quizá me faltó nombrar, por su apoyo y ayuda en todo momento. Cada uno de ustedes hizo de esta carrera una serie de años inolvidables, repletos de experiencias maravillosas e incontables momentos felices.

A quienes siempre me apoyaron en el transcurso de mi carrera de una u otra forma y además hemos compartido momentos inolvidables, al profesor Carlos Cordero, Johan Meléndez, Cesar Marrero, Pedro Terán; y aquellos que siempre aún en la distancia me han apoyado: Daniela Ramírez, Manuel Fernández, Luis y Martha Díaz, Niorka Vásquez, Claret Rodríguez y familia, Freddy Barrios, Jorge A. Baloa y su familia, Jairo Bastidas, Ismael Contreras, Julio Sojos, Marcos Hernández, Armando Escobar, Rosana Ledezma, Miroslaba Sánchez. Gracias por ser amigos incondicionales y estar siempre pendiente y al tanto del desarrollo de mi carrera.

A todos ustedes y a los que me faltaron por nombrar MIL GRACIAS!! Siempre los llevaré presente conmigo en todo momento y lugar. Y Que Dios les bendiga siempre...

## RESUMEN

Con el objetivo de analizar geoquímicamente una serie de muestras de crudos provenientes del campo Melones (estado Anzoátegui, Venezuela) y correlacionarlas entre sí, se procedió a examinar características moleculares e isotópicas de dichos crudos mediante técnicas convencionales de la geoquímica orgánica y mediante el análisis de los isótopos estables de carbono en el crudo y sus fracciones, respectivamente. En primera instancia, los resultados asociados a las concentraciones de V y Ni, indican la presencia de una familia de crudos provenientes de una roca madre común, los cuales fueron clasificados como pesados y extrapesados según su gravedad API, y como crudos normales (poco alterados) según su composición SARA. Además, mediante el análisis de biomarcadores se estableció que la materia orgánica precursora es de tipo marino, y una roca fuente carbonática con influencia de litología siliclástica, depositada bajo condiciones anóxicas de sedimentación. En cuanto a la madurez térmica, los biomarcadores y marcadores aromáticos señalan un nivel de inicio de ventana de petróleo aproximadamente. En lo referente al nivel de biodegradación de los crudos, para la mayoría de ellos se identificaron *n*-alcanos de 16 a 30 átomos de carbono mientras que para otro grupo de las muestras ya han sido removidos. Otros biomarcadores como terpanos y esteranos permanecen intactos excepto en dos muestras. La presencia de hopanos demetilados en el fragmentograma *m/z* 177 de todos los crudos analizados indica un nivel de biodegradación mayor a 6 en la escala de Peters y Moldowan. Asimismo, con la escala de Manco se lograron discernir dos grupos de crudos. Los crudos más biodegradados se encuentran en yacimientos del Terciario, y lo menos biodegradados están en los del Cretácico. Estos niveles de biodegradación y la presencia de *n*-alcanos intactos señalan hacia un proceso de mezcla de crudos.

La similitud de las curvas de composición isotópica (en el crudo y sus fracciones) permite correlacionar los crudos e indicar que provienen de una misma roca fuente, la cual pudo haber generado distintos pulsos de generación expuestos a distintos niveles de biodegradación en el yacimiento, y a su vez dando lugar al desarrollo de los procesos de mezcla. Además, el análisis isotópico en las fracciones comparados con parámetros moleculares sustenta los resultados que indican materia orgánica marina y litología carbonática; y se infiere una tendencia hacia el enriquecimiento de <sup>13</sup>C en un intervalo de madurez térmica.

## ÍNDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
<b>3. MARCO TEORICO</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1 Petróleo</b> .....	<b>4</b>
3.1.1 Origen y generación.....	4
3.1.2 Composición del petróleo.....	8
3.1.3 Composición SARA.....	8
3.1.4 Metales traza.....	11
<b>3.2 Biomarcadores</b> .....	<b>12</b>
3.2.1 Análisis de biomarcadores. ....	13
3.2.1 Biomarcadores mayormente utilizados. ....	16
<b>3.3 Procesos de alteración del crudo</b> .....	<b>16</b>
3.3.1 Biodegradación .....	17
3.3.2 Lavado por aguas .....	18
3.3.3 Desasfaltación.....	18
3.3.4 Segregación gravitacional.....	19
3.3.5 Fraccionamiento evaporativo .....	19
<b>3.4 Isótopos en el análisis de crudos.</b> .....	<b>20</b>
3.4.1 Definición. ....	20
3.4.2 Notación isotópica.....	21
<b>3.5 Análisis isotópico en el crudo y sus fracciones</b> .....	<b>22</b>
3.5.1 Factores y procesos que alteran la composición isotópica. ....	23
<b>3.6 ANTECEDENTES</b> .....	<b>25</b>
3.6.1 Estudios asociados a composición isotópica y su aplicación.....	25
3.6.2 Estudios realizados mediante técnicas convencionales en Venezuela y en la Faja Petrolífera del Orinoco.....	30

<b>3.7 Zona de estudio</b> .....	<b>33</b>
3.7.1 Estratigrafía regional .....	34
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1 Muestreo.</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2 Técnicas experimentales.</b> .....	<b>38</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>46</b>
<b>5.1 Composición elemental y propiedades físicas de los crudos</b> .....	<b>46</b>
5.1.1 Concentración de V y Ni .....	46
5.1.2 Gravedad API y azufre .....	49
5.1.3 Composición SARA.....	50
<b>5.2 Análisis de biomarcadores</b> .....	<b>52</b>
5.2.1 Tipo de materia orgánica precursora .....	52
5.2.1.1 <i>n</i> -alcanos e isoprenoides .....	52
5.2.1.2 Terpanos.....	53
5.2.1.3 Esteranos.....	55
5.2.2 Litología de la roca fuente y condiciones Redox .....	57
5.2.2.1 <i>n</i> -alcanos e isoprenoides .....	57
5.2.2.2 Terpanos.....	59
5.2.2.3 Diasteranos y esteranos .....	65
5.2.2.4 Marcadores aromáticos .....	66
5.2.3 Madurez térmica .....	67
5.2.3.1 <i>n</i> -alcanos e isoprenoides .....	68
5.2.3.2 Terpanos.....	68
5.2.3.3 Epimerización de esteranos.....	69
5.2.3.4 Marcadores aromáticos .....	69
5.2.4 Nivel de biodegradación.....	72
<b>5.3 Otras escalas de biodegradación</b> .....	<b>76</b>
<b>5.4 Composición isotópica</b> .....	<b>87</b>



5.4.1 Tipo de materia orgánica precursora .....	89
5.4.2 Composición isotópica y madurez térmica .....	92
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>95</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>98</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>107</b>
<b>Anexo 1. Biomarcadores comúnmente utilizados.....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo 2. Nomenclatura utilizada en la identificación de los biomarcadores ..</b>	<b>118</b>
<b>Anexo 3. Incertidumbre de los datos obtenidos.....</b>	<b>120</b>
<b>Anexo 4. Condiciones experimentales .....</b>	<b>123</b>
<b>Anexo 5. Cromatogramas de masas de la fracción de hidrocarburos saturados .....</b>	<b>124</b>
<b>Anexo 6. Cromatogramas de masas de hidrocarburos aromáticos .....</b>	<b>145</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del origen del querógeno en rocas sedimentarias.....	6
Figura 2. Composición de materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias.....	7
Figura 3. Hidrocarburos más comunes y compuestos heteroatomicos simples en crudos .....	9
Figura 4. Separacion SARA de las fracciones constituyentes del petroleo.....	10
Figura 5. Clasificación de los crudos a partir de su composición.....	11
Figura 6. Evolución general del material orgánico durante y después de la deposición.....	13
Figura 7. Cromatograma de gases típico para la fracción C <sub>15</sub> <sup>+</sup> de hidrocarburos saturados, de un crudo marino no alterado.....	15
Figura 8. Ejemplos de biomarcadores y su relación m/z utilizados en análisis de crudos.....	15
Figura 9. Procesos de alteración del crudo.....	17
Figura 10. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas.....	23
Figura 11. Curvas de composición isotópica que pueden ser usadas en correlaciones entre crudos o entre crudo- roca madre.....	25
Figura 12. Representación gráfica de la composición isotópica de la fracción de hidrocarburos saturados en función de la de hidrocarburos aromáticos.....	26
Figura 13. Relación pristano/fitano en función de la composición isotópica del crudo total.....	27
Figura 14. Composición isotópica de C en crudo total y C <sub>15</sub> <sup>+</sup> a partir de una secuencia de biodegradación natural.....	28
Figura 15. (a) Representación gráfica de Pristano/Fitano versus δ <sup>13</sup> C en hidrocarburos aromáticos y (b) Pristano/Fitano versus δ <sup>13</sup> C en crudo total.....	29
Figura 16. Ubicación del campo Melones en el contexto de la FPO.....	33
Figura 17. Mapa estructural de la FPO.....	36
Figura 18. Ubicación geográfica del campo Melones; estado Anzoátegui.....	37
Figura 19. Esquema experimental.....	38
Figura 20. Sistema de deshidratación por destilación.....	39
Figura 21. Hidrómetro utilizado en la determinación de la gravedad API.....	40
Figura 22. Equipo marca Brurker S4 para la determinación de V, Ni y S.....	41

Figura 23. (a) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas del ICT. (b) Controlador de condiciones del equipo. (c) Brazo automatizado para la inyección de muestras.....	43
Figura 24. Balanza micro analítica empleada para el pesado de las muestras.....	44
Figura 25. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas. ....	44
Figura 26. Gráfico de V y Ni indicando ambientes de sedimentación. ....	48
Figura 27. Representación gráfica de la concentración de azufre en función de la gravedad API.....	50
Figura 28. Composición SARA graficada mediante un diagrama triangular.....	51
Figura 29. Cromatograma de masas m/z 113 para la muestra Mel 236.....	53
Figura 30. Cromatograma de masas m/z 113 para la muestras Mel 341. ....	53
Figura 31. Cromatograma de masas 191 para la muestra Mel 104(2) seleccionada como ejemplo de la distribución de los terpanos para las muestras. ....	55
Figura 32. Cromatograma m/z 217 para la muestra Mel 064 como ejemplo representativo de la distribución de esteranos. ....	56
Figura 33. Distribución de esteranos.....	56
Figura 34. Diagrama triangular de distribución de esteranos para los crudos analizados. ....	57
Figura 35. Ejemplos de cromatogramas de masas 113 para algunas de las muestras analizadas. ....	58
Figura 36. Pristano/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> en función de Fitano/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> para las muestras analizadas.	59
Figura 37. Establecimiento de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C <sub>22-3</sub> /C <sub>21-3</sub> y C <sub>24-3</sub> /C <sub>23-3</sub> . ....	61
Figura 38. Gráfico para establecimiento de litología según la relación C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S vs. C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopano. ....	63
Figura 39. Cromatograma de masas m/z 191 para la muestra Mel-381 donde se aprecia el patrón de distribución de los hopanos extendidos. ....	64
Figura 40. Patrón de distribución de los homohopanos u hopanos extendidos a partir de las proporciones de cada uno de los compuestos.....	64
Figura 41. Patrón de distribución de Me-DBT para las muestras Mel 236 y Mel 376 (a) y Mel 341 y Mel 348 (b).....	67
Figura 42 .Gráfico para la reflectancia de vitrinita calculada. ....	71
Figura 43. Ubicación de los parámetros basado en esteranos aromáticos, esteranos y terpanos en función de las escalas de madurez térmica.....	72

Figura 44. Fragmentogramas m/z 217 correspondientes a los esteranos donde no hay alteración aparente.....	73
Figura 45. Comparación de cromatograma de masas 191 (línea negra) con el cromatograma de masas 177 (línea roja) para la muestras Mel 046. ....	75
Figura 46. Comparación de cromatograma de masas 191 (línea negra) con el cromatograma de masas 177 (línea azul) para la muestras Mel 189, la cual es una de las más biodegradadas. ....	75
Figura 47.(a) Patrón de distribución de alquil toluenos en una muestra sin alteración. Tomado de Albaiges <i>et al.</i> , 2013. 47 (b) Cromatograma de masas m/z 105 de la muestra Mel 236 como ejemplo. ....	78
Figura 48. Fragmentograma m/z 128+142 de la muestra 376 (como ejemplo de las demás) donde los picos de naftaleno (N) y metilnaftaleno (MN) han sido removidos casi en su totalidad.....	79
Figura 49. Cromatogramas de masas m/z 156 para los dimetilnaftaleno (C2N). ....	80
Figura 50. Distribución de trimetilnaftalenos en las muestras. ....	81
Figura 51. Cromatogramas de masas m/z=198 para las muestras analizadas con la distribución de Me-DBT.....	82
Figura 52. Distribución de tetrametil naftalenos (m/z 184) para las muestras analizadas.....	83
Figura 53. Fragmentograma compuesto m/z 178+192+206 para las muestras analizadas.....	84
Figura 54. Mapa con distribución de las muestras a partir de los fragmentogramas m/z=113. ....	86
Figura 55. Representación gráfica de las composiciones isotópicas de las muestras analizadas.....	87
Figura 56 Composición isotópica para muestras del Cretácico.....	88
Figura 57. Composición isotópica para muestras del Terciario.....	88
Figura 58. Composición isotópica de hidrocarburos saturados en función de la composición isotópica de los hidrocarburos aromáticos. ....	89
Figura 59. Relación pristano/fitano versus composición isotópica de crudo total.....	90
Figura 60. Relación pristano/fitano en función de la composición isotópica de la fracción de hidrocarburos aromáticos. ....	90
Figura 61. Variable Canónica versus pristano/fitano.....	92

Figura 62. Relación de la composición isotópica de la fracción de saturados en función de $T_s/T_s+T_m$ .....	93
Figura 63. Composición isotópica de la fracción de hidrocarburos saturados en función de $4/4+1-MeDBT$ .....	93
Figura 64. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1).....	124
Figura 65. Cromatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 117.....	125
Figura 66. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179.....	126
Figura 67. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 189, Mel 229 y Mel 236.....	127
Figura 68. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 307, Mel 325 y Mel 341.....	128
Figura 69. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1).....	129
Figura 70. Comatogramas de masas $m/z$ 113 para las muestras Mel 380(1), Mel 381.....	130
Figura 71. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1).....	131
Figura 72. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 116.....	132
Figura 73. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179.....	133
Figura 74. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 189, Mel 229(1) y Mel 236.....	134
Figura 75. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 307, Mel 325 y Mel 341.....	135
Figura 76. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1).....	136
Figura 77. Comatogramas de masas $m/z$ 191 para las muestras Mel 380(2) y Mel 381.....	137
Figura 78. Cromatogramas de masas $m/z$ 217 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1).....	138

Figura 79. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 117 .....	139
Figura 80. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179. ....	140
Figura 81. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 189, Mel 229(1) y Mel 236.....	141
Figura 82. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 307, Mel 325 y Mel 341 .....	142
Figura 83. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1).....	143
Figura 84. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 380(2) y Mel 381 .....	144
Figura 85. Cromatogramas de masas m/z 105 para las muestras seleccionadas. .	145
Figura 86. Cromatogramas de masas m/z 128+142 para las muestras seleccionadas. ....	145
Figura 87. Cromatograma de masas m/z 178 para las muestras Mel 236, Mel 341 y Mel 348.....	146
Figura 88. Cromatograma de masas m/z 184 para las muestras Mel 236, Mel 341 y Mel 348 .....	147
Figura 89. Cromatograma de masas m/z 231 para las muestras Mel 236, Mel 341 y Mel 348 .....	148

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del crudo y gas .....	8
Tabla 2. Fragmentogramas de espectrometría de masas utilizados para la detección e identificación de biomarcadores y marcadores aromáticos.....	14
Tabla 3. Patrones utilizados para la determinación de isótopos de carbono.....	21
Tabla 4. Iones a analizar mediante CG-EM.....	42
Tabla 4. Concentración de V, Ni y relaciones V/(V+Ni) y V/Ni. ....	46
Tabla 5. Gravedad API y contenido de azufre para los crudos analizados. ....	49
Tabla 6. Áreas de los terpanos tricíclicos, hopano C <sub>30</sub> y abundancia relativa de los esteranos.....	54
Tabla 7. Relación entre los terpanos tricíclicos C <sub>22-3</sub> /C <sub>21-3</sub> , C <sub>24-3</sub> /C <sub>23-3</sub> , pristano/fitano y diasteranos/esteranos. ....	60
Tabla 8. Proporción de hopanos extendidos y relación Ts/Ts+Tm.....	62
Tabla 9. Relación diasteranos/esteranos. ....	65
Tabla 11. Índice de homohopanos, relación moretano/hopano y epimerización del esterano C <sub>29</sub> como indicadores de madurez. ....	67
Tabla 12. Relaciones para hidrocarburos aromáticos .....	70
Tabla 13. Alteración de diversos compuestos en las muestras analizadas.....	74
Tabla 14. Categorías de compuestos empleados para la escala que demuestran la resistencia a la alteración.....	77

Tabla 15. Valores asignados para clase de compuestos con los MN1 y MN2 obtenidos.....	78
Tabla 16. Composición isotópica del crudo total y sus fracciones.....	87
Tabla 16. Resultados para la Variable Canónica. ....	91
Tabla 19. Replicas para la composición SARA de la muestra Mel 348.....	121
Tabla 20. Resultados de composición isotópica.....	122



## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las mayores reservas de petróleo son principalmente de crudos pesados y extrapesados (Curtis *et al.*, 2003); y dado la gran demanda de combustibles, los altos precios del petróleo, y la necesidad de restituir las reservas, en la industria se ha incrementado el interés en la exploración y explotación de crudos de este tipo (Curtis *et al.*, 2003). Desde los inicios de la industria petrolera en Venezuela, se han caracterizado crudos de la Cuenca de Maracaibo y de la Cuenca Oriental, específicamente en la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez Frías” (FPO), la cual constituye el más grande yacimiento de crudos extrapesados del mundo (EIA, 2014); por lo tanto, el estudio de los campos de la FPO representa un impulso para la investigación en las áreas de exploración y producción. En este sentido, el presente trabajo va dirigido al estudio de crudos pertenecientes al campo Melones, el cual se encuentra dentro de la FPO. Así como otros crudos de la Faja, los crudos presentes en este campo se clasifican como pesados, según su gravedad API, en pesados y extrapesados (López y Lo Mónaco, 2010). Los crudos pesados y extrapesados por lo general son el resultado de procesos como biodegradación y lavado por aguas, o bien pueden ser generados en una etapa de madurez temprana de la roca fuente. En el caso particular de los crudos de la Faja, la biodegradación es el factor fundamental (Alberdi, 1996; López y Lo Mónaco, 2010).

Los estudios realizados para crudos de la Cuenca de Maracaibo y la Cuenca Oriental se han llevado a cabo empleando técnicas convencionales de geoquímica orgánica asociadas con análisis elemental y molecular, tales como gravedad API, concentración de S, V y Ni, composición SARA y biomarcadores. A partir de las interpretaciones obtenidas, se ha logrado recopilar información básica y útil para las áreas de investigación, exploración y producción. Sin embargo, para crudos biodegradados como los de la Faja, las interpretaciones asociadas a las características del crudo, realizadas a partir de estas técnicas, pueden verse afectadas dado el alto nivel de alteración que presentan los crudos, por lo que se hace necesario recurrir a otras técnicas especializadas que proporcionen una mayor resolución.

De esta manera, los estudios de caracterización y de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente han sido cada vez mejorados mediante la aplicación de técnicas asociadas al análisis isotópico tanto del crudo total como de sus fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) (Stahl, 1978; Sofer, 1984; Chung *et al.*, 1992; Sun *et al.*, 2005). Así se ha logrado obtener mejor caracterización de distintos crudos a nivel mundial. Adicionalmente se ha determinado que a pesar de los procesos de alteración (como biodegradación y lavado por aguas) es posible establecer correlaciones positivas (Stahl, 1978; Sofer, 1984; Sun *et al.*, 2005). Por esta razón, los análisis isotópicos representan para el caso de la FPO, una herramienta que puede mejorar la confiabilidad de los estudios de los crudos de esta zona en las áreas de exploración y producción.

Partiendo del hecho de que los datos asociados a la composición isotópica se pueden utilizar en los estudios de crudos biodegradados, se espera que su aplicación permita realizar interpretaciones más precisas acerca de las características de estos crudos, específicamente los del campo Melones, los cuales no han sido caracterizados hasta la fecha. Si bien, Venezuela es uno de los principales productores de petróleo del mundo, se hace necesario realizar estudios de caracterización más precisos que permitan conocer y establecer claramente los sistemas petrolíferos con los que se cuenta en la FPO. Es por esta razón que para este proyecto se plantean los siguientes objetivos:

## **2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar mediante técnicas convencionales de geoquímica orgánica y análisis isotópico de crudo total y sus fracciones, las características de los crudos provenientes del campo Melones, estado Anzoátegui, Venezuela.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Identificar las posibles familias de crudos mediante el análisis de V y Ni, gravedad API y composición SARA.

Establecer las posibles correlaciones, tipo de materia orgánica, las condiciones de sedimentación de la roca fuente, litología y grado de madurez térmica mediante el estudio de biomarcadores presentes en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, así como el análisis isotópico de las fracciones.

Establecer el grado de alteración que hayan sufrido los crudos estudiado mediante el análisis de biomarcadores y análisis isotópico.

### **3. MARCO TEORICO**

En las páginas siguientes se presenta una serie de conceptos básicos y consideraciones importantes asociadas al contexto de la investigación, las cuales abarcan desde las técnicas convencionales de geoquímica orgánica como análisis, SARA, biomarcadores, marcadores, metales traza y azufre; así como el análisis isotópico en crudos y en sus fracciones constituyentes.

#### **3.1 Petróleo**

El petróleo es una mezcla compleja de origen natural constituida predominantemente de compuestos de carbono e hidrogeno. Adicionalmente contiene cantidades considerables de nitrógeno, azufre y oxígeno, así como la presencia de metales traza como vanadio, níquel, entre otros. Puede estar en forma gaseosa, líquida o sólida; gas natural, crudo o asfaltos, respectivamente. La importancia económica del crudo y del gas natural, y los problemas asociados con su producción, han estimulado el interés en el origen del petróleo y los factores que controlan sus propiedades físicas y su composición química. Tanto la naturaleza física como la composición química del petróleo son determinadas inicialmente por el tipo de materia orgánica depositada en la roca fuente donde el petróleo es generado. Sin embargo, puede haber cambios considerables en la composición durante la migración al yacimiento y como resultado de los procesos de maduración y alteración en el mismo (Donaldson *et al.*, 1984).

Generalmente, el petróleo se encuentra en los poros de rocas profundas, en donde se ha almacenado como consecuencia de un largo procesos que incluye su generación a partir del craqueo de la materia orgánica (Escobar, 2005).

##### **3.1.1 Origen y generación**

El origen biogénico a partir de material carbonoso en el petróleo es ahora ampliamente aceptado. En la medida en que los procesos inorgánicos generan mezclas racémicas, la presencia de compuestos ópticamente activos en el crudo (especialmente los cicloalcanos de varios ciclos (naftenos)) proveen una fuerte evidencia para la hipótesis biológica. Los crudos también contienen los llamados “fósiles químicos” o “marcadores biológicos” los cuales son compuestos con estructuras características que pueden ser relacionados a sistemas vivientes. Estos

compuestos incluyen isoprenoides, porfirinas, esteranos, hopanos y muchos otros (Donaldson *et al.*, 1984).

La acumulación de materia orgánica en los sedimentos es controlada por la energía del medio y el aporte de materia orgánica como partículas vivas o muertas (Tissot y Welte, 1984). Entre ambos procesos debe existir una dualidad que conserve y concentre la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984). La energía del medio es un parámetro muy importante. Regímenes altos en energía, como por ejemplo la orilla de una playa sometida a la acción de las olas, conducen más bien a un evento de erosión, en lugar de depositación, o a la acumulación de sedimentos de tamaño grueso. Estos no permiten la retención de partículas orgánicas de baja densidad y a su vez favorecen una alta difusión de oxígeno, promoviendo la oxidación (y consumo casi total) del material orgánico acumulado. Por su parte, si el nivel de energía es muy bajo, prácticamente no hay aportes de sedimentos (y materia orgánica) al medio (Escobar, 2005).

A medida que los sedimentos son depositados, los granos que constituyen las rocas, tales como arena y arcilla y también la materia orgánica (plantas y animales muertos) son mezclados. Las rocas sedimentarias con alto contenido orgánico incluyen el carbón, y las facies negras de lutitas, lutitas calcáreas y algunas calizas (Hyne, 2001).

Posterior a procesos de policondensación y polimerización que se desarrollan en la digénesis, Como primer producto se genera el querógeno después de diversas transformaciones de la materia orgánica (Figura 1).

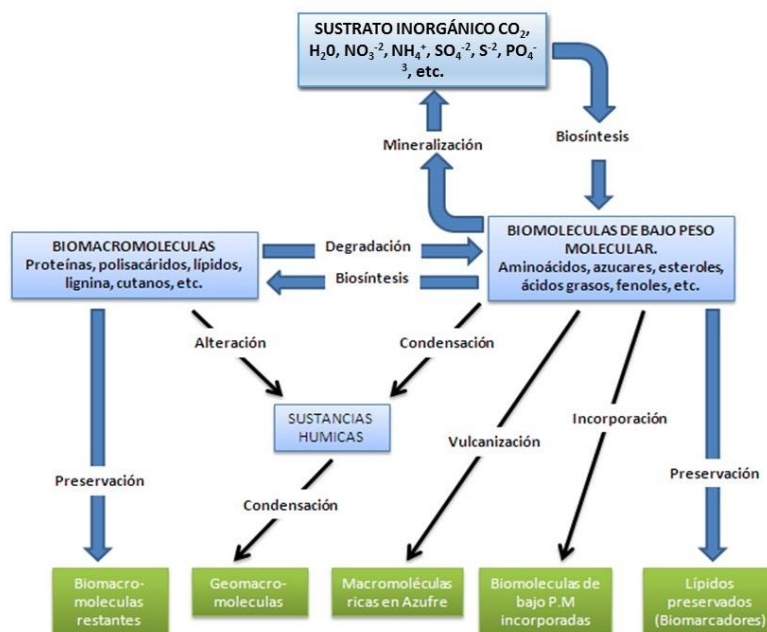


Figura 1. Esquema del origen del querógeno en rocas sedimentarias. Tomado de Escobar, 2005.

En geoquímica orgánica el término diagénesis es aplicado a los procesos que afectan los productos de la productividad primaria que toman lugares previos a la depositación y durante las etapas tempranas, bajo condiciones de temperatura y presión relativamente bajas. Durante la diagénesis, la profundidad de soterramiento se incrementa y los sedimentos se compactan y consolidan. Hay una disminución en el contenido de agua y un incremento en la temperatura, que no supera los  $50^\circ\text{C}$  (Peters *et al.*, 2005). A mayores profundidades se restringe la actividad biológica pero la energía térmica es suficiente para romper enlaces químicos, y así es como se alcanza la etapa de catagénesis, donde la alteración térmica de la materia orgánica domina. El límite entre diagénesis y catagénesis no está bien definido; generalmente se relaciona con la formación de bitumen, la cual corresponde a temperaturas tan bajas como  $60^\circ\text{C}$  y es usualmente cercana a  $150^\circ\text{C}$  o  $200^\circ\text{C}$  (Tissot y Welte, 1984). En la catagénesis los fluidos ricos en hidrocarburos (líquidos y gases) incluidos en la composición del querógeno son progresivamente convertidos en bitumen. La generación de bitumen es, por lo tanto, una consecuencia del intento de la estructura del querógeno por alcanzar un equilibrio termodinámico a medida que aumentan la temperatura y la presión. La cantidad y composición del petróleo generado depende de la cantidad y composición de la materia orgánica incorporada en el querógeno (Killips y Killips, 2005). En la etapa de metagénesis las temperaturas suelen ser

superiores a los 200°C y ocurre principalmente generación de gas (Tissot y Welte, 1984).

Durante la zona de mayor generación de bitumen (o ventana de petróleo) se producen hidrocarburos líquidos de bajo a medio peso molecular. El bitumen generado durante la diagénesis, el cual es conocido como un producto inicial de la ventana de petróleo y representado por hidrocarburos solubles en solventes orgánicos convencionales, se encuentra previamente atrapado en la matriz del querógeno (Lewan, 1984; Escobar, 2005). A su vez es progresivamente diluido por los hidrocarburos generados térmicamente, los cuales presentan en su mayoría una distribución al azar en el número de átomos de carbono (Killops y Killops, 2005). En la figura 2, se puede apreciar que el querógeno y el bitumen (y sus fracciones) representan una porción muy pequeña en la masa total de una roca sedimentaria (Tissot y Welte, 1984).

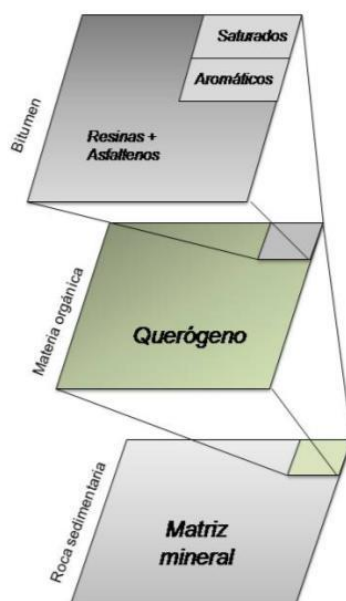


Figura 2. Composición de materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias. Tomado de Tissot y Welte, 1984.

Los crudos exhiben un amplio espectro de densidades y viscosidades. La densidad se define usualmente en términos de grados API (Instituto Americano del Petróleo) y está relacionado con la gravedad específica; mientras más denso es el petróleo, más baja es la gravedad API. Los valores de gravedad API del hidrocarburo líquido varían desde 4 para el bitumen rico en brea hasta 70 para los condensados. El

petróleo pesado abarca un vasto rango a lo largo de este espectro que existe entre el petróleo extrapesado y el petróleo liviano (Curtis *et al.*, 2003).

Originalmente, cuando la roca fuente produce crudo, este no es pesado. Los expertos en geoquímica generalmente coinciden en que casi todos los crudos comienzan con densidades de entre 30 y 40 grados API. El petróleo se vuelve pesado solo luego de una degradación sustancial ocurrida durante la migración y luego del entrapamiento.

El crudo pesado se produce típicamente de formaciones geológicamente jóvenes; Pleistoceno, Plioceno y Mioceno. Estos yacimientos tienden a ser someros y poseen sellos menos efectivos, exponiéndolos a condiciones que conducen a la formación de petróleo pesado (Curtis *et al.*, 2003).

### 3.1.2 Composición del petróleo

La composición química por peso de un crudo típico y gas natural es como se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del crudo y gas (Hyne, 2001).

<b>Elemento</b>	<b>Crudo</b>	<b>Gas</b>
Carbono	84-87%	65-80%
Hidrogeno	11-14%	1-25%
Azufre	0,06-2%	0-0,2%
Nitrógeno	0,1-2%	1-15%
Oxígeno	0,1-2%	0%

### 1.1.3 Composición SARA

Desde su formación, el bitumen posee dentro de su composición fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos, así como también el crudo una vez que ha migrado. Los hidrocarburos alifáticos (Figura 3), también conocidos como saturados o parafinas, están divididos en alcanos acíclicos



o alifáticos (normales y ramificados) y cicloalcanos (o naftenos). Los alcanos normales usualmente predominan en crudos, con abundancia entre los picos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. Por su parte los hidrocarburos aromáticos incluyen compuestos a anillos de benceno sustituidos (Killops y Killops, 2005).

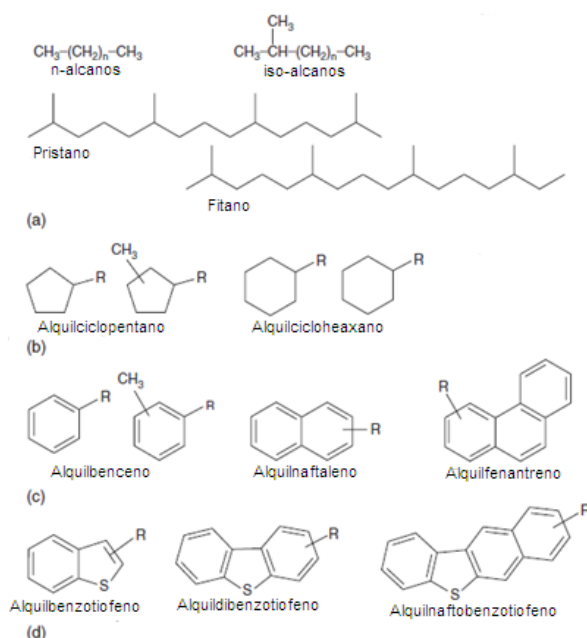


Figura 3. Hidrocarburos más comunes y compuestos heteroatomicos simples en crudos: (a) parafinas; (b) naftenos; (c) aromáticos; (d) aromáticos sulfurados. R=Grupo alquilo. Tomado de Killops y Killops, 2005.

Por su parte las resinas y los asfaltenos son las fracciones más polares donde se encuentra asociada la mayoría del nitrógeno, oxígeno y azufre; son comúnmente llamados compuestos NSO (Killops y Killops, 2005).

La separación de crudos en sus fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromaticos, resinas y asfaltenos (SARA)) como se muestran en la figura 4, es un paso esencial en los estudios geoquímicos y químicos del petróleo debido a su compleja composición y a las bajas proporciones en que se encuentran los biomarcadores utilizados en geoquímica del petróleo (Leal, 2011). La separación de los componentes del crudo se lleva a cabo atendiendo a diferencias en sus polaridades y se realiza, entre otras cosas, con el objetivo de concentrar compuestos de interés como los biomarcadores. En primer lugar, se separan los maltenos, los cuales son solubles en solventes organicos no polares (como *n*-heptano). Mediante

cromatografía de columna, la muestra de malteno es vertida en una columna de vidrio rellena con alumina u otro adsorbente, y se van obteniendo las fracciones de creciente polaridad (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas) a medida que se hacen pasar solventes a través de la columna (Peters *et al.*, 2005).

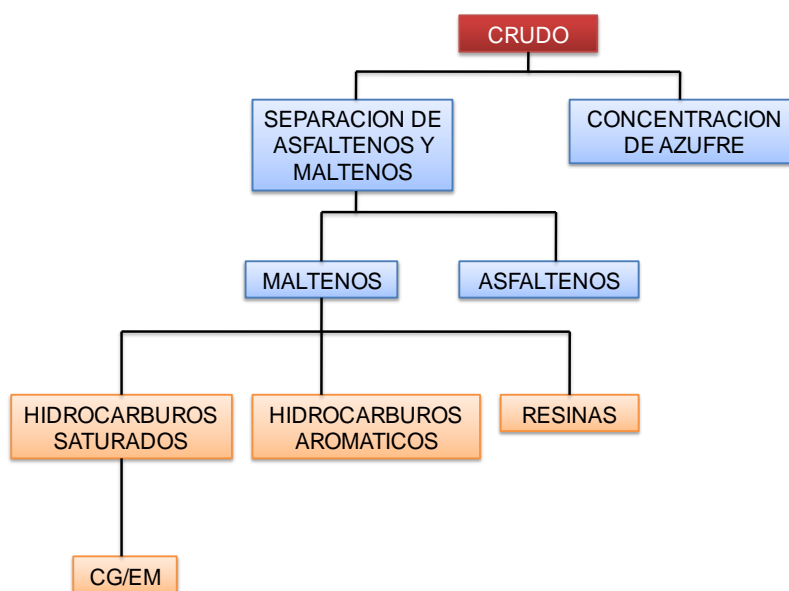


Figura 4. Esquema de análisis de crudo y separación SARA de sus fracciones constituyentes. Modificado de Tissot y Welte 1984 en Labrador, 1995.

Las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos se pueden separar mediante HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) equipada con una columna de seguridad de sílice. El eluyente utilizado separa los hidrocarburos saturados, mono, di y triaromáticos, y compuestos polares. Bajo condiciones normales de flujo, los hidrocarburos saturados y los hidrocarburos aromáticos eluyen con *n*-hexano, mientras que los compuestos polares eluyen con cloruro de metileno (Peters *et al.*, 2005).

Una vez separadas las fracciones SARA, y a partir de su proporción, los crudos pueden ser clasificados de acuerdo a las cantidades relativas de alcanos alifáticos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos más compuestos NSO presentes (Tissot y Welte, 1984). Empleando la distribución y cuantificación de las distintas fracciones constituyentes es posible construir diagramas ternarios que permitan distinguir entre rocas fuentes de crudo de diversos ambientes (Figura 5).

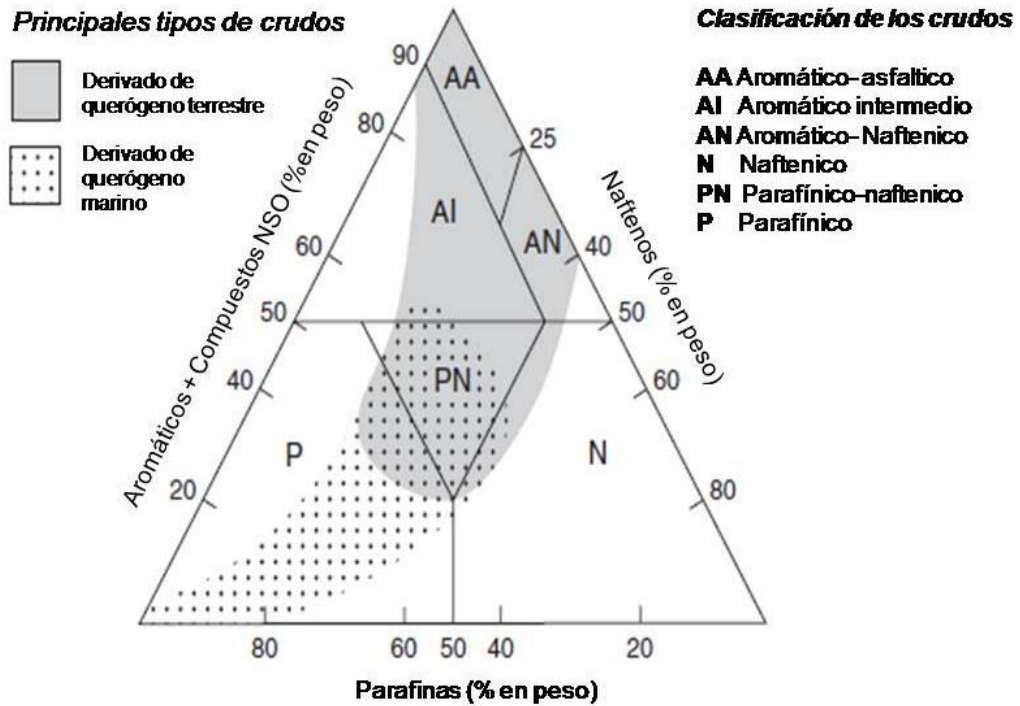


Figura 5. Clasificación de los crudos a partir de su composición. Tomado de: Tissot y Welte, 1984.

La distribución de los hidrocarburos generados durante catagénesis depende de la composición química del querógeno en la roca fuente y su madurez térmica (Killops y Killops, 2005). A medida que avanza la madurez térmica, el querógeno se descompone en moléculas más pequeñas y de mayor movilidad que pueden migrar desde la roca fuente hasta entramparse en un yacimiento. Sin embargo, no todos los tipos de querógeno generan crudos, ello dependerá de la actividad biológica y del tipo de materia orgánica asociada (Tissot y Welte, 1984).

### 3.1.4 Metales traza

Durante la depositación de los sedimentos, la incipiente degradación de la materia orgánica sedimentada puede propiciar la pérdida de magnesio dentro de las estructuras porfirínicas de la molécula de clorofila. Posteriormente, en etapas más avanzadas de diagénesis, metales como el V y el Ni pueden incorporarse en la estructura de las geoporfirinas. Una vez que la porfirina se integra a la composición del crudo a partir de la roca fuente, lleva consigo la proporción de vanadio-níquel intacta (Hunt, 1996).

El contenido de metales en los crudos puede variar desde menos de 1ppm hasta 150ppm para el caso de vanadio y níquel. La abundancia de un metal es variable, pero es generalmente alta en crudos ricos en azufre, donde el vanadio predomina sobre el níquel (Hunt, 1996).

Existe buena correlación entre metales, azufre, y contenido de asfaltenos en los crudos. Como resultado de esta correlación, los crudos degradados, los cuales por lo general son enriquecidos en asfaltenos, poseen un contenido mayor de metales en comparación con crudos no degradados del mismo origen (Tissot y Welte, 1984). Sin embargo, y como se mencionó anteriormente, los valores de algunas relaciones interelementales (particularmente V y Ni) se pueden preservar.

Otros metales como hierro, cinc, cobre, plomo, arsénico, molibdeno, cobalto, manganeso, cromo, y otros, han sido reportados. Diversos metales se incorporan en los complejos de las porfirinas, y estas a su vez se encuentran en la fracción de resinas del crudo. Varios mecanismos han sido propuestos para explicar la incorporación de los metales traza en la materia orgánica: a.- a través de la incorporación de complejos metálicos provenientes de material de origen biológico; b.- a través de la incorporación en la matriz inorgánica durante la diagénesis de metales adsorbidos por minerales de arcillas o presentes en soluciones acuosas intersticiales; c.- a través del contacto con fases minerales solubles, durante la migración primaria y d.- por la incorporación al petróleo durante la migración secundaria o por la presencia de elementos traza en aguas formacionales (Filby, 1975 en Lo Mónaco *et al.*, 1997).

### **3.2 Biomarcadores**

Los biomarcadores son moléculas fósiles, lo cual quiere decir que se originan de organismos vivos (Eglinton y Calvin, 1967). Son compuestos orgánicos complejos constituidos de carbón, hidrogeno y otros elementos. Están presentes en el crudo en cantidades relativamente pequeñas (usualmente <1% en masa) y generalmente se originan de lípidos (Killops y Killops, 2005). Se hallan en extractos orgánicos obtenidos de sedimentos, rocas y crudos, y tienen una estructura similar al precursor biológico respectivo. La utilidad de los biomarcadores radica en el hecho de que su estructura compleja, frente a otros compuestos, revela información acerca de su origen. La principal característica estructural de los biomarcadores en la cual se basa su aplicación es que son químicamente estables durante la sedimentación, diagénesis y

catagénesis (López, 2013). La escala de profundidad puede variar dependiendo de factores como el gradiente geotérmico y del tipo de materia orgánica (Peters *et al.*, 2005).

Muchos biomarcadores permanecen inalterados durante la diagénesis y gran parte de la etapa de catagénesis antes de alcanzar la destrucción de la estructura durante la metagénesis (Figura 6). Además, debido a que los biomarcadores representan un particular grupo de aporte de organismos específicos, su distribución en una roca fuente efectiva es una huella digital que puede ser usada para correlacionar la roca fuente con el crudo expulsado así haya migrado muchos kilómetros (Peters *et al.*, 2005).

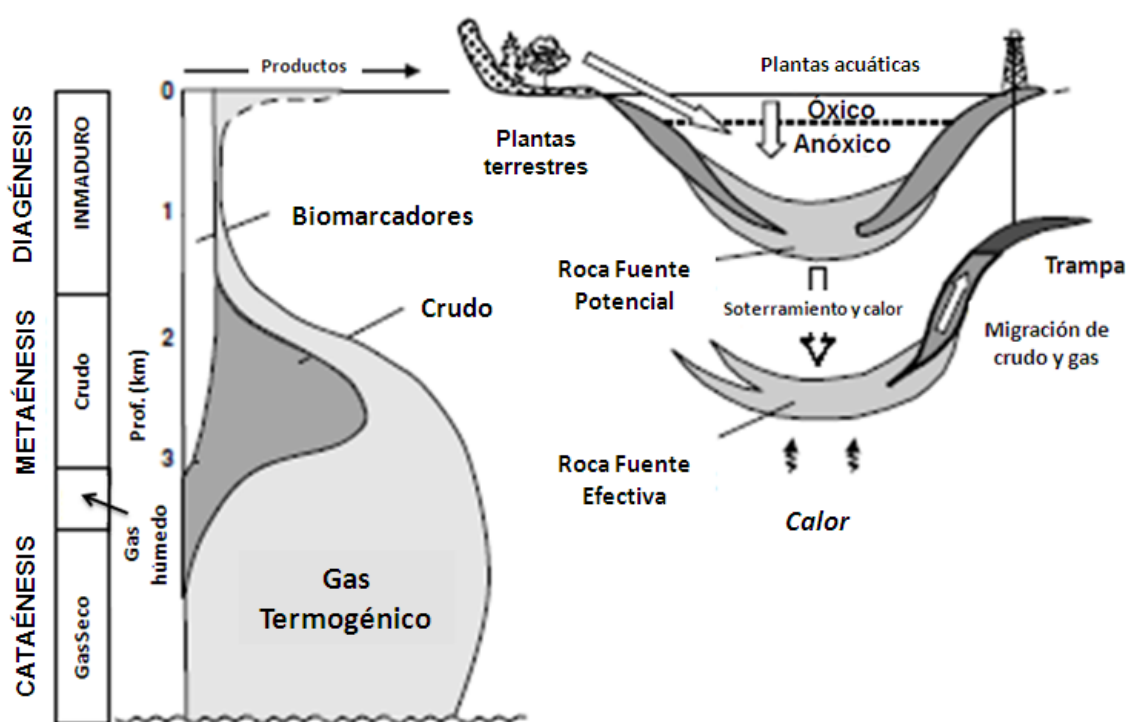


Figura 6. Evolución general del material orgánico durante y después de la depositación. Modificado de Peters *et al.*, 2005.

### 3.2.1 Análisis de biomarcadores

Los biomarcadores se identifican mediante el análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM). De este análisis se obtienen las distribuciones denominadas fragmentogramas o cromatogramas de masas, con relaciones específicas masa/carga ( $m/z$ ). En la tabla 2 y en las figuras 7 y 8 se presentan ejemplos de algunos biomarcadores y las relaciones  $m/z$  para su

identificación. Adicionalmente los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos se pueden identificar mediante el análisis de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID). Un ejemplo se muestra en la figura 7.

Tabla 2. Fragmentogramas de espectrometría de masas utilizados para la detección e identificación de biomarcadores y marcadores aromáticos. Tomada de López, 2013.

<b>Grupo</b>	<b>Biomarcador</b>	<b>m/z</b>
Acíclicos	<i>n</i> -alcanos, isoprenoides	99, 113
Cíclicos	Terpanos (tri, tetra y pentacíclicos)	191
	25-norhopanos.	177
	Esteranos.	217, 218
	Diasteranos.	259
Aromáticos	Esteranos monoaromáticos	253
	Esteranos triaromáticos	231
	Fenantreno	178
	Naftaleno	128
	Metilnaftalenos	142
	Dimetilnaftalenos	156
	Trimetilnaftalenos	170
	Metilfenantrenos	192
	Dibenzotiofeno	184
	Metildibenzotiofenos	198

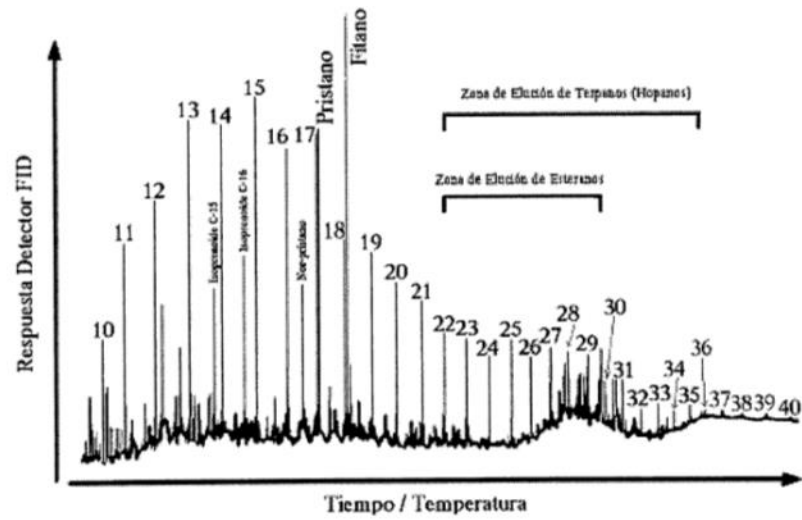


Figura 7. Cromatograma de gases típico para la fracción C<sub>15</sub><sup>+</sup> de hidrocarburos saturados, de un crudo marino no alterado. Tomada de Escobar, 2005.

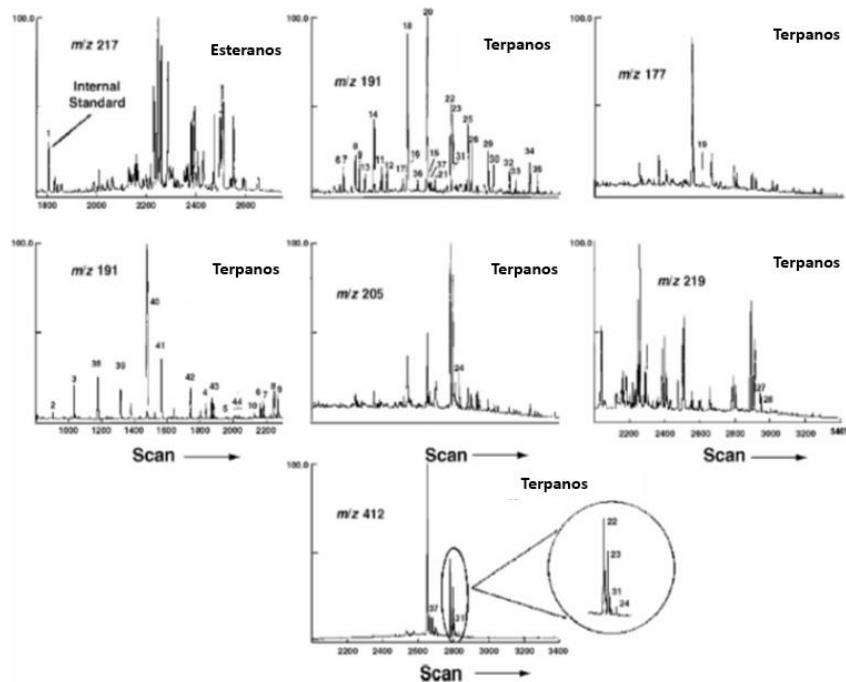


Figura 8. Ejemplos de biomarcadores y su relación m/z utilizados en análisis de crudos. Tomada de Escobar, 2005.

Los marcadores biológicos más utilizados en estudios geoquímicos son las *n*-parafinas, los isoprenoides pristano y fitano, los hopanoides, los terpanos tri, tetra y pentacíclicos, algunos compuestos aromáticos (fenantrenos, dibenzotiofenos, carbazoles), esteranos, diasteranos, los diamondoides y las porfirinas (Escobar, 2005).

El análisis de biomarcadores es una herramienta altamente utilizada en los estudios de caracterización de hidrocarburos y de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. De acuerdo con Peters *et al.*, 2005, las aplicaciones más comunes son:

- ✓ El establecimiento condiciones de sedimentación de la roca fuente.
- ✓ Definir el grado de madurez térmica alcanzado por la roca fuente.
- ✓ Establecer el tipo de materia orgánica precursora (marina, lacustre, terrestre o mixta).
- ✓ Establecer rutas de migración.
- ✓ Conocer el grado de alteración del crudo cuando es afectado por procesos como la biodegradación.

### **3.2.1 Biomarcadores mayormente utilizados**

Por lo general, en geoquímica orgánica los biomarcadores más utilizados abarcan los *n*-alcanos, esteranos, terpanos y marcadores aromáticos. Para una descripción más detallada véase anexo 1 de tabla de biomarcadores.

### **3.3 Procesos de alteración del crudo**

Cuando el crudo ya se ha acumulado en el yacimiento puede ser afectado por procesos de alteración que cambian sus características. En la figura 9 se presentan los principales procesos de alteración que pueden variar la composición de un crudo; entre los más importantes se mencionan: biodegradación, lavado por aguas, desasfaltación, segregación gravitacional y fraccionamiento evaporativo (Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).



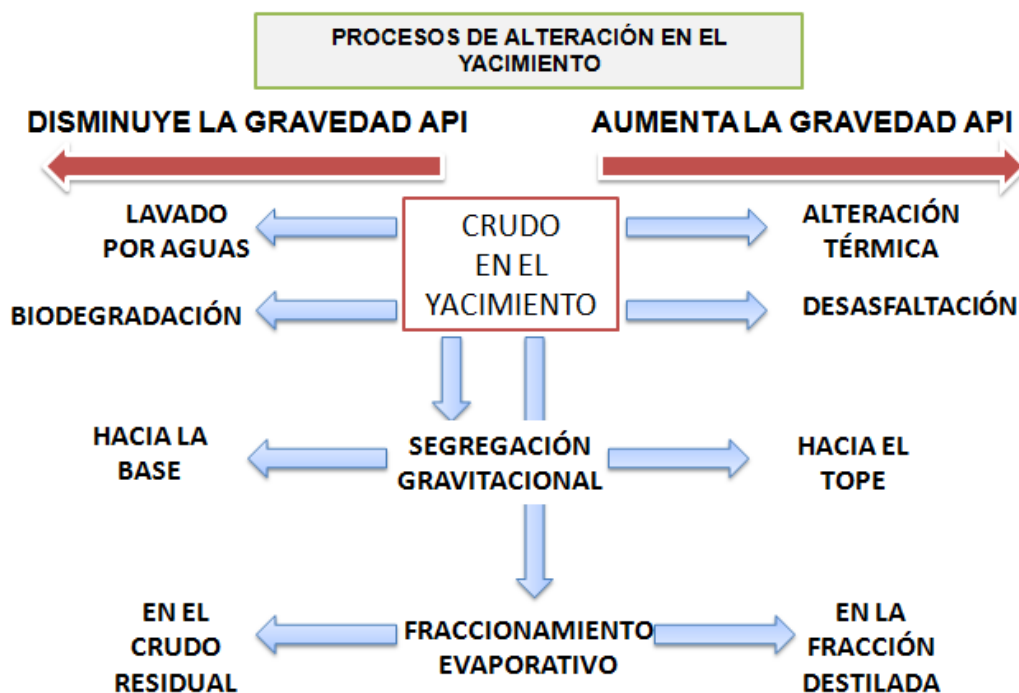


Figura 9. Procesos de alteración del crudo. Modificado de Waples, 1981.

### 3.3.1 Biodegradación

La biodegradación es el proceso por el cual los crudos en los yacimientos son alterados por bacterias, principalmente del tipo aeróbicas. Este proceso trae como resultado una remoción selectiva de ciertos tipos de compuestos orgánicos presentes en el crudo (Escobar, 2005; López, 2013). Compuestos como parafinas, naftenos y aromáticos, incluyendo gases, líquidos y sólidos, son susceptibles al ataque de las bacterias (Hunt, 1996).

Para que pueda haber degradación microbial aeróbica se requieren las siguientes condiciones: (1) presencia de aguas meteóricas, principalmente en yacimientos someros, (2) debe haber una interfase de contacto agua-crudo, (3) cantidad suficiente de nutrientes, (4) presencia de microbios o bacterias y (5) temperatura no mayor a 100°C (Connan, 1984).

A medida que avanza la biodegradación, por efectos de cinética se degradan primero las fracciones de saturados y aromáticos, mientras que los compuestos NSO y los asfaltenos presentan mayor resistencia ante el ataque bacterial (Connan, 1984).

Peters y Moldowan en el año 1993 establecieron una escala de biodegradación en la cual los componentes del crudo son removidos en el orden *n*-alcanos> alcanos monocíclicos> bencenos alquílicos> isoprenoides> naftalenos> alcanos bicíclicos> esteranos> hopanos.

En la actualidad, se reconoce que la biodegradación puede ocurrir por la acción de bacterias aeróbicas o anaeróbicas (Zengler *et al.*, 1999). Sin embargo, la biodegradación aeróbica domina sobre la anaeróbica, probablemente debido a que esta última ocurre de una manera más lenta (Peters *et al.*, 2005). La biodegradación en el contacto agua-crudo en niveles profundos, puede proceder en condiciones anóxicas, a través del ataque por bacterias reductoras del ion sulfato (Holba *et al.*, 1996); este proceso trae como resultado un incremento en las concentraciones de azufre en los crudos. Además, a medida que avanza el proceso de biodegradación los crudos se empobrecen en las fracciones livianas (hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos) y se enriquecen en las pesadas (resinas y asfaltenos) (López y Lo Mónaco, 2010).

### **3.3.2 Lavado por aguas**

Este proceso de alteración trae como resultado la remoción gradual de los constituyentes del petróleo más solubles en agua. La forma como las aguas pueden penetrar hasta un yacimiento, es a través de fallas, fracturas y zonas de alta permeabilidad. Cabe mencionar el hecho que procesos de alteración como el lavado por aguas y la biodegradación, operan generalmente al mismo tiempo (Evans *et al.*, 1971; Bailey *et al.*, 1973; Palmer, 1984 en Escobar 2005). El lavado por aguas ocasiona una disminución relativa de los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Las aguas de formación que fluyen a través de un yacimiento tienden a remover aquellos hidrocarburos alrededor de 15 átomos de C e incluso más, considerando el tiempo geológico durante el cual el agua fluyó (Hunt, 1996). También enriquecimiento de las fracciones de resinas y asfaltenos, por lo tanto una disminución en la gravedad API (Hunt, 1996).

### **3.3.3 Desasfaltación**

Este proceso de alteración se produce por la precipitación de asfaltenos en crudos de gravedad API medios a pesados por la disolución del crudo en grandes

cantidades de gas o hidrocarburos livianos de entre uno a seis átomos de carbono. La presencia de estos compuestos más livianos puede deberse a un proceso de alteración térmica en el yacimiento o por la inyección de gases desde otro yacimiento como resultado de migración secundaria (Tissot y Welte, 1984).

El proceso de desasfaltación es un proceso natural en crudos pesados y extrapesados, siempre y cuando se haya generado una cantidad importante de hidrocarburos gaseosos a partir de alteración térmica o por la inyección de gas resultante de la migración secundaria. En laboratorios y refinerías, rutinariamente se emplea la precipitación de asfaltenos en los crudos mediante hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Este procedimiento es muy efectivo para la separación de asfaltenos de otros constituyentes del crudo (Tissot y Welte, 1978).

En la industria petrolera la desasfaltación se lleva a cabo mediante el uso de solventes (frecuentemente propano) con el fin de separar los componentes livianos de los asfaltos para utilizarlos como lubricantes o como carga a otros procesos. Este procedimiento se lleva a cabo en una torre de extracción líquido-líquido (usmpetrolero, 2015). Por otro lado, el proceso de desasfaltación se reconoce como un mecanismo que genera la precipitación de cantidades considerables de asfaltenos. En este caso se pueden llegar a formar mantos asfálticos como es el caso del campo El Furrial en el estado Monagas, Venezuela (PDVSA, 2001).

#### **3.3.4 Segregación gravitacional**

La segregación gravitacional ocurre en respuesta al efecto del campo gravitacional de la Tierra, observándose que los compuestos pesados (resinas y asfaltenos) descienden en la columna de petróleo, mientras que los hidrocarburos livianos se concentran en la parte superior del yacimiento (Escobar, 2005).

#### **3.3.5 Fraccionamiento evaporativo**

Este proceso consiste en la separación de los fluidos en el yacimiento en una fase gaseosa y una fase residual empobrecida en volátiles. La fase gaseosa y de compuestos volátiles es capaz de migrar hacia un yacimiento de menor profundidad. Una vez ahí, por disminución de la temperatura y la presión se fracciona en dos fases: una gaseosa y un condensado. Recargas secuenciales del crudo residual permiten el

establecimiento de un nuevo equilibrio entre la fase gaseosa y la líquida, y así la fase gaseosa migra nuevamente para formar un condensado (Thompson, 1987).

A partir de la gravedad API, el porcentaje de azufre y la predominancia de las fracciones pesadas (resinas y asfaltenos) sobre las livianas, se ha podido establecer que los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco son crudos alterados por el proceso de biodegradación (López y Lo Mónaco, 2010). Por lo tanto, las interpretaciones realizadas a partir de los biomarcadores pueden verse limitadas dado el alto grado de biodegradación, lo que hace necesario utilizar técnicas que proporcionen una mayor resolución asociadas al análisis isotópico del crudo y sus fracciones constituyentes. Técnicas de este tipo pueden proporcionar información adicional a nivel molecular, de la cual se extraen interpretaciones más certeras dirigidas hacia la fuente del crudo, correlaciones crudo-crudo, crudo-roca fuente, entre otras (Freeman *et al.*, 1999).

### **3.4 Isótopos en el análisis de crudos**

#### **3.4.1 Definición**

Los isótopos son átomos de un mismo elemento que se diferencian en el número de neutrones de su núcleo y por tanto, en su masa atómica. Pueden ser estables o radiactivos; en geoquímica orgánica, los más utilizados son los estables, los cuales no se desintegran espontáneamente transcurrido un cierto periodo de tiempo (Redondo, 2006). En los isótopos estables, las diferencias de masas son suficientes como para que las características físicas y químicas de las moléculas que lo contienen sean ligeramente diferentes (Hoefs, 2009). La forma en que los isótopos se reparten entre diferentes sustancias o entre diferentes fases de una misma sustancia está determinada por una serie de procesos fisicoquímicos conocidos como fraccionamiento isotópico. El fraccionamiento isotópico en general, depende de varias clases de procesos (Faure, 1986):

- i) Las reacciones de intercambio isotópico que consideran las redistribuciones de isótopos de un elemento entre las diferentes moléculas que contienen ese elemento.
- ii) Las reacciones unidireccionales en las que la velocidad de reacción depende de las composiciones isotópicas de los reactantes y productos.

- iii) Los procesos físicos, tales como evaporación y condensación, fusión y cristalización, adsorción y desorción, y difusión de iones o moléculas debido a la concentración o a gradientes de temperatura en las que entra en juego la diferencia (Faure, 1986).

### 3.4.2 Notación isotópica

La nomenclatura acostumbrada “<sup>13</sup>C” señala que el exponente a la izquierda del símbolo químico del elemento indica el número de protones más neutrones en el isótopo (Hoefs, 2009). Por su parte, la notación empleada para reportar resultados isotópicos se define como:

$$\delta n^E = \left( \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} - 1 \right) \times 1000$$

El signo griego δ (delta) es utilizado para expresar la composición en isótopos estables e inestables. Es expresada en partes por mil, lo cual significa que puede existir un enriquecimiento o empobrecimiento con respecto a un estándar de composición isotópica conocida. Si se tienen dos sustancias A y B donde δ<sub>A</sub> > δ<sub>B</sub>, se dice que A presenta un enriquecimiento en el isótopo pesado comparado con B (Hoefs, 2009).

La composición isotópica de las sustancias es representada en función de un patrón certificado mundial que varía según sea el elemento a analizar, los más utilizados en geoquímica orgánica se muestran en la siguiente tabla (Hoefs, 2009).

Tabla 3. Patrones utilizados para la determinación de isótopos de carbono (Hoefs, 2009).

Estándar	Relación	Valor aceptado (x106) (con 95% de intervalo de confianza)
<b>SMOW</b>	D/H	155,76 ± 0,10
	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O	2.005,20 ± 0,43
	<sup>17</sup> O/ <sup>16</sup> O	373 ± 15

PDB	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	11.237,2 ± 2,9
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2067,1 ± 2,1
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	379 ± 15
Troilita del Cañón del Diablo	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	45.004,5 ± 9,3

### 3.5 Análisis isotópico en el crudo y sus fracciones

El análisis isotópico en crudo total y en las fracciones constituyentes ha sido objeto de estudios desde hace varios años. Generalmente las interpretaciones asociadas a isótopos de carbono son aplicadas como indicador de ambiente depositacional y como una herramienta en correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente (Sofer, 1984). En cuanto a estudios de correlación se refiere, una buena correlación se obtiene cuando las fracciones analizadas difieren en menos de 1‰ (considerando muestras cercanas geográficamente). Algunos autores consideran que este método presenta limitaciones cuando se aplica a crudos biodegradados que pueden llevar a interpretaciones equívocas. No obstante, otros autores establecen que no han un fraccionamiento isotópico del todo, lo cual permite emplear los análisis de composición isotópica en estudios de correlación (Hirner *et al.*, 1984; Yanik *et al.*, 2003; Peters *et al.*, 2005; Sun *et al.*, 2005).

En la actualidad, la mayoría de los análisis para isótopos estables de carbono son realizados usando sistemas de combustión con un analizador elemental y un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas acoplado (IRMS) (Hoefs, 2009). Esta técnica ha permitido analizar cantidades de muestra cada vez más pequeñas (en el orden de los mg). Además, al acoplar un cromatógrafo de gases al sistema, es posible determinar relaciones isotópicas dentro de componentes individuales del crudo, también conocido como análisis isotópico de compuestos específicos (Peters *et al.*, 2005)

El equipo instrumental para el análisis de composición isotópica consiste en un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (*Isotope Ratio Mass Spectrometers*,

IRMS por sus siglas en ingles). Por lo general, en un IRMS se encuentran los siguientes componentes: (1) un sistema de doble admisión de gases, para muestra y referencia, (2) una fuente ionización donde los gases son ionizados, generalmente por un filamento emisor de electrones, (3) un tubo de vuelo curvo introducido en un campo magnético que es capaz de resolver los iones de distintas masas, (4) una serie de detectores conocidos como copas de Faraday, (5) un sistema de bombeo que pueda mantener el vacío en el analizador, (6) un sistema computarizado que se encarga de la adquisición de datos y el control instrumental (figura 10) (Hoefs, 2009).

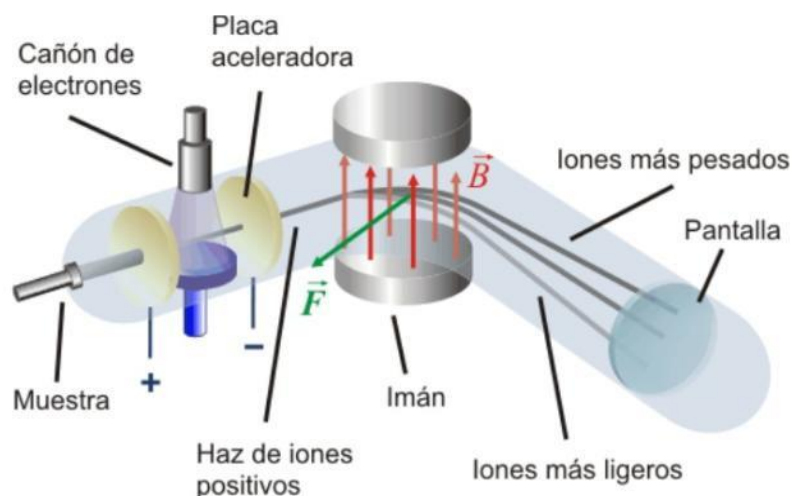


Figura 10. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas. Tomada de:

<http://www.datuopinion.com/espectrometro-de-masa>

La técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de razones isotópicas es quizás uno de los avances más importantes de la geoquímica orgánica en las últimas décadas. Después del desarrollo de esta técnica, los estudios geoquímicos estuvieron basados en valores isotópicos de muestras sin ningún tipo de fraccionamiento en las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Cortes *et al.*, 2010).

### 3.5.1 Factores y procesos que alteran la composición isotópica

Las relaciones entre los isótopos estables de C, H, N y S de cualquier crudo pueden ser controladas por distintos factores presentes en los sistemas petrolíferos tales como fuente de materia orgánica, madurez, migración y procesos de alteración post- acumulación (Marcano *et al.*, 2013).

En ese sentido, la madurez y los efectos de los procesos de alteración post-acumulación tales como biodegradación, fraccionamiento evaporativo pueden inducir el fraccionamiento en los isótopos estables y así jugar un papel importante en la composición isotópica final de los crudos (Galimov, 2006; Marcano *et al.*, 2013). Para el caso de crudos biodegradados como los de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” en Venezuela, y la cuenca de Alberta en Canadá, es importante determinar en qué grado la biodegradación puede afectar la composición isotópica de los crudos en determinadas fracciones.

Es bien sabido que la composición isotópica de los componentes como gas natural (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) es altamente fraccionada durante la biodegradación (James y Burns, 1984; Pallaser, 2000 *en* Sun *et al.*, 2005). Como ya se mencionó con anterioridad, procesos secundarios como migración y biodegradación pueden causar variaciones en las distribuciones de ciertos compuestos como hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos en el crudo, y de esta manera influir en la composición isotópica. Es por ello, que se debe tener precaución al comparar la composición isotópica de crudos que presenten diferencias notorias en propiedades como su gravedad API o cuando se comparan crudos con bitumen (Peters *et al.*, 2005). En cuanto a biodegradación y lavado por aguas, la remoción de ciertos componentes livianos y solubles del crudo puede traer como consecuencia variaciones en la composición isotópica de las fracciones. A pesar de que diversos autores han encontrado resultados contrastantes, la variación en la composición isotópica por biodegradación no supera los 2‰. Sin embargo, es importante también considerar el tipo de materia orgánica precursora (Sofer, 1984; Murray *et al.*, 1994; Sun *et al.*, 2005).

En referente a la madurez, mediante pruebas simuladas de madurez térmica en querógeno realizadas en laboratorios, se ha establecido que a condiciones de catagénesis ocurren los cambios más notables en cuanto a la composición isotópica tendiendo hacia un enriquecimiento de <sup>13</sup>C y D en el querógeno. Partiendo de un querógeno inicial con el mayor H/C y la composición isotópica más negativa, el máximo enriquecimiento en querógeno asociado a material algal es de 5 y 50 ppt en <sup>13</sup>C y D respectivamente. Por su parte en un querógeno proveniente de materia orgánica húmica el enriquecimiento máximo es de 1,6 y 90 ppm respectivamente (Peters *et al.*, 1993).



### 3.6 ANTECEDENTES

#### 3.6.1 Estudios asociados a composición isotópica y su aplicación

A partir de datos de composición isotópica es posible construir curvas de composición isotópica (figura 11) a partir de las cuales se pueden establecer correlaciones entre crudos, bitumen y querógenos (Galimov, 1974; Stahl, 1978; Peters *et al.*, 2005). Los datos obtenidos sirven de apoyo en estudios de correlación genética.

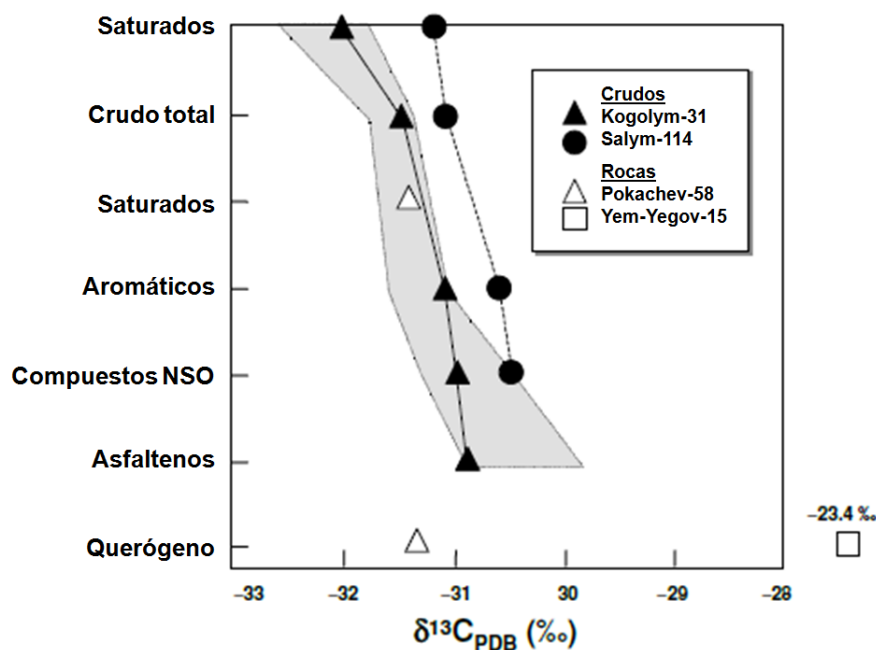


Figura 11. Curvas de composición isotópica que pueden ser usadas en correlaciones entre crudos o entre crudo- roca fuente. Modificada de Peters *et al.*, (2005).

En principio, Stahl (1978) utilizó la composición isotópica de crudos y sus fracciones constituyentes (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) con el fin de correlacionarlos con su roca fuente. En su estudio, observó que las fracciones más polares estaban enriquecidas en  $\delta^{13}C$ , y partir de la composición y su representación gráfica le fue posible establecer patrones de distribución o curvas de composición isotópica que le permitieron correlacionar los crudos con su roca fuente.

En el año 1984 Sofer llevó a cabo una evaluación estadística de datos geoquímicos asociados a la composición isotópica de 339 crudos a nivel mundial, y de sus fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. Dichas fracciones y sus composiciones isotópicas de carbono se relacionaron mediante un parámetro estadístico conocido como Variable Canónica (VC). Para el cálculo de la

variable canónica se emplean las siguientes expresiones algebraicas correspondientes a crudos provenientes de materia orgánica terrígena y materia orgánica marina.

Para crudos terrígenos:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{aro}} = 1,12\delta^{13}\text{C}_{\text{sat}} + 5,45$$

Para crudos de origen marino

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{aro}} = 1,10\delta^{13}\text{C}_{\text{sat}} + 3,75$$

La diferencia entre las ecuaciones anteriormente expuesta es evaluada mediante la variable canónica:

$$\text{CV} = -2,53 \delta^{13}\text{C}_{\text{sat}} + 2,22 \delta^{13}\text{C}_{\text{aro}} - 11,65$$

A partir de esta variable y de la representación gráfica de la composición isotópica de las fracciones se hizo posible diferenciar entre crudos provenientes de materia orgánica terrestre y materia orgánica marina (Figura 12). Además logró establecer que la composición isotópica permite correlacionar crudos biodegradados con su precursor no alterado.

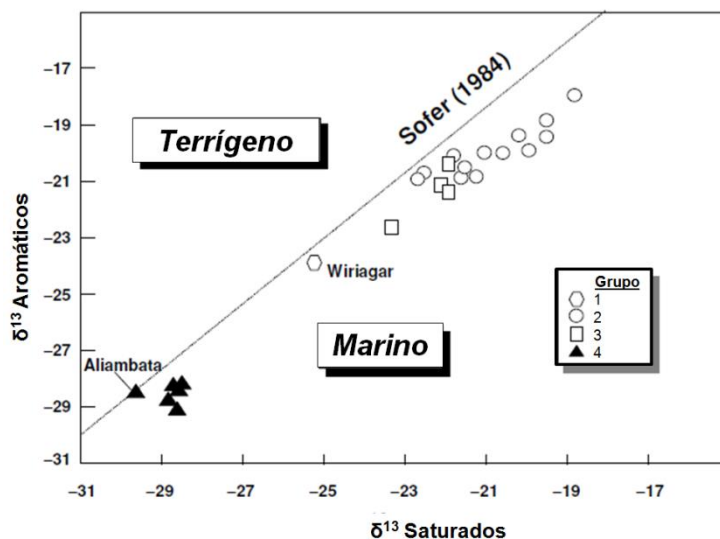


Figura 12. Representación gráfica de la composición isotópica de la fracción de hidrocarburos saturados en función de la de hidrocarburos aromáticos (Sofer, 1984).

En el año 1992, Chung *et al.*, llevaron a cabo el análisis de 621 crudos de origen marino a partir de su composición isotópica, concentración de azufre y la relación de los isoprenoides pristano/fitano. En una representación gráfica de la relación pristano/fitano versus la composición isotópica de crudo total (figura 13) pudieron diferenciar entre diversos tipos de crudos de diferentes edades y ambientes de sedimentación. En el gráfico, los puntos de muestras que se encontraban cercanos no necesariamente se encontraban relacionados genéticamente.

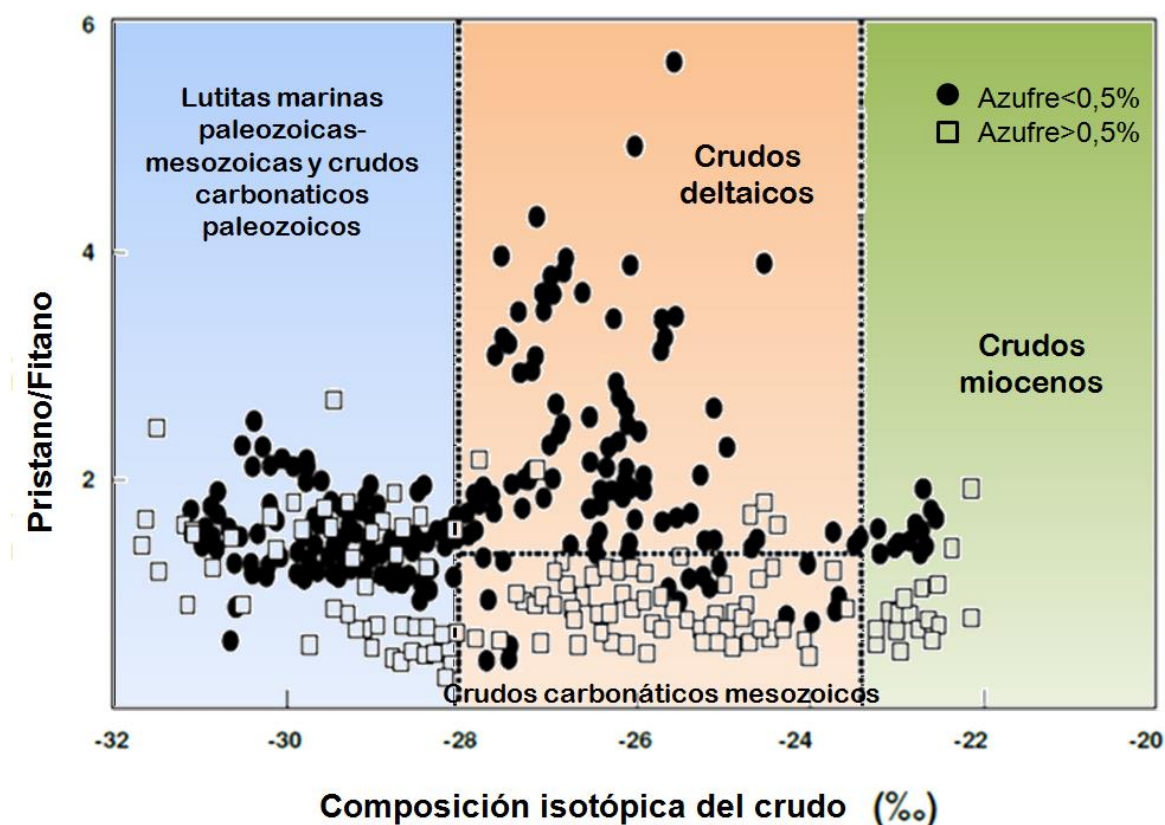


Figura 13. Relación pristano/fitano en función de la composición isotópica del crudo total. Modificado de Chung *et al.*, 1992.

Posteriormente, Permanyer y Salas (2003) emplearon datos isotópicos obtenidos a partir de IRMS para demostrar la fuerte correlación existente entre la formación Mas d'Ascla con crudos de un pozo costa afuera perteneciente al campo Amposta. De esta manera lograron determinar que esta formación, depositada en una zona de transición hacia plataforma carbonática con algunos episodios de condiciones euxinicas, es la roca fuente de los crudos encontrados en el campo Amposta en costa afuera.

Más tarde, Sun *et al.*, (2005) plantearon determinar la dirección y magnitud de los cambios en los isótopos de C e H durante la biodegradación empleando un proceso secuencial de biodegradación para crudos de similar roca fuente y grado de madurez. En el análisis se tomaron 7 muestras de crudos de la Cuenca Liahoe en China. Los crudos pesados fueron generados por biodegradación de crudos normales expulsados por una roca fuente madura de materia orgánica lacustre. En el estudio utilizaron la escala de biodegradación de Wenger. Para este caso los hopanos aún no se veían alterados. En su estudio observaron que la composición isotópica de la fracción de hidrocarburos saturados tendía a valores más negativos a medida que la biodegradación avanzaba. Al representarlos mediante curvas de composición isotópica (figura 14), lograron establecer que los cambios en la composición isotópica no superan los 2‰ por lo que se pueden usar datos como este para estudios en crudos severamente biodegradados.

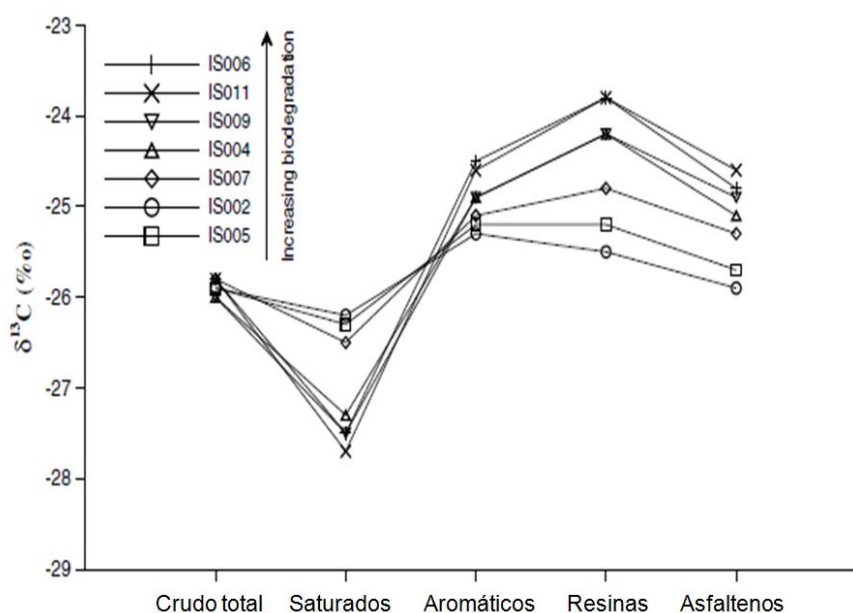


Figura 14. Composición isotópica de C en crudo total y  $C_{15}^+$  a partir de una secuencia de biodegradación natural. Tomado de Sun *et al.*, 2005.

Por su parte, Cuñado (2012) realizó un estudio de 7 pozos en la cuenca de los Llanos en Colombia empleando técnicas convencionales de geoquímica orgánica basadas en composición elemental y molecular de los crudos, integrado a técnicas asociadas a composición isotópica. En su estudio encontró buena correlación entre

las composiciones isotópicas de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en los crudos. Los resultados ubican varias de las muestras en el sector de crudo marino, y otras en el de no marino del gráfico propuesto por Sofer (1984). Los valores obtenidos de la variable canónica en 5 de los crudos indican una roca madre de origen marino, mientras que para los otros 2 se sugiere la influencia de materia orgánica terrestre durante la sedimentación de la roca fuente. Desde el punto de vista isotópico se diferencian dos familias de crudos. La similitud entre las curvas de composición isotópica de las fracciones permitió establecer que los crudos provienen de una roca fuente común. Los gráficos de pristano/fitano en función de  $\delta^{13}\text{C}$  en el crudo total y en la fracción de hidrocarburos aromáticos también permitieron establecer la existencia de dos familias de crudos (figura 15a y b).

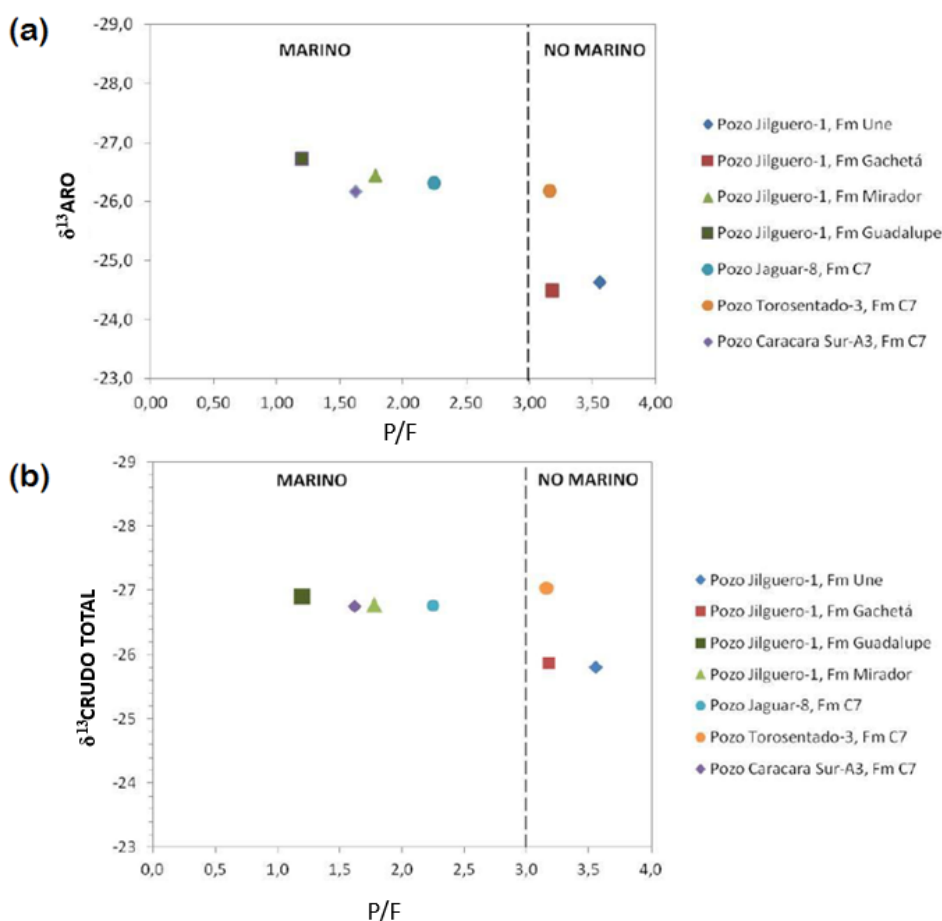


Figura 15. (a) Representación gráfica de pristano/fitano versus  $\delta^{13}\text{C}$  en hidrocarburos aromáticos y (b) pristano/fitano versus  $\delta^{13}\text{C}$  en crudo total. Tomado de Cuñado (2012).

Marcano *et al.*, en 2013 estudiaron las variaciones de la composición isotópica de C, H, N y S en 14 muestras de crudos de la cuenca de Alberta en Canadá. A partir

de parámetros moleculares lograron establecer dos familias de crudos que poseían niveles de biodegradación de 3-4 y 5-6 respectivamente en la escala de Peters y Moldowan (1993). A pesar de los cambios sufridos por la composición molecular en los crudos, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  no presentaron mayor variación (aproximadamente 1,2‰). La composición isotópica de carbono de crudo total encontrada en este estudio se cree que puede ser representativa de ambiente depositacional de la roca fuente y del tipo de materia orgánica, y puede ser utilizada en conjunto a isotopos de N y S en crudos biodegradados para identificar distintas facies de una roca fuente.

### **3.6.2 Estudios realizados mediante técnicas convencionales en Venezuela y en la Faja Petrolífera del Orinoco**

Escobar *et al.*, 2007 emplearon técnicas convencionales de geoquímica orgánica con el fin de evaluar y completar el modelo geológico propuesto para el yacimiento, asociado al campo Alturitas en el estado Zulia. En este sentido, lograron determinar madurez térmica y ambiente de sedimentación mediante el empleo de biomarcadores como *n*-alcanos, terpanos, dibenzotiofeno y sus homólogos metilados, fenantrenos y sus homólogos metilados, esteranos, hopanos y benzocarbazoles. También lograron establecer a partir de la ausencia de 25-norhopanos que no hay condiciones del yacimiento que promuevan la biodegradación.

Grobas y Escobar (2012) realizaron una evaluación geoquímica a partir de diversos parámetros convencionales como composición SARA y análisis de biomarcadores en un conjunto de 6 muestras de crudos y los integraron con análisis isotópico en uno de esos crudos y extractos de la Formación La Luna y una roca fuente del Terciario. A partir de parámetros moleculares (biomarcadores y composición SARA) se propone la presencia de mezcla de crudos no biodegradados con otros biodegradados de niveles estratigráficos diferentes. En cuanto a la composición isotópica, la tendencia de las curvas relaciona al crudo con la Formación La Luna, no obstante las diferencias observadas entre ambas curvas son atribuidas a efectos de madurez térmica.

En el contexto de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” y sus áreas administrativas de Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo se han realizado diversos

estudios aplicando técnicas convencionales de geoquímica orgánica, y también técnicas asociadas con análisis isotópico.

En primer lugar, Alberdi *et al.*, en 1996, realizaron una caracterización de los crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela y de la Faja Petrolífera del Orinoco con el fin de identificar posibles familias de crudos. Para la FPO identificaron, a partir de la relación V/Ni, tres familias de crudos. Según el %S determinado, y de los parámetros moleculares, pudieron establecer que los crudos están biodegradados. Además identificaron la presencia de una roca fuente asociada a ambientes marinos y la presencia de una roca fuente de materia orgánica terrígena de edad terciaria.

En el año 1999 Tocco *et al.*, llevaron a cabo un estudio geoquímico de crudos en una de las áreas de la FPO, específicamente en el área Machete (actualmente Boyacá). El estudio se basó en 8 muestras de crudo extrapesados de gravedad API entre 5-14,7°. La variabilidad de estos valores y los de V/V+Ni y %S se deben a diferentes niveles de biodegradación. Con los parámetros moleculares fueron identificados dos grupos de crudos: A y B. Según el análisis de biomarcadores y los fragmentogramas correspondientes, los crudos del grupo A presenta un nivel de biodegradación mayor que los del B. Para el grupo B, muchos de los fragmentogramas muestran un levantamiento de la línea base bastante considerable.

Sánchez *et al.*, en 2007 emplearon herramientas como biomarcadores, %S, composición SARA, gravedad API, V/Ni y análisis isotópico de carbono en 17 muestras de crudos de la Faja. Los crudos fueron agrupados en dos familias provenientes de la misma roca fuente. Los grupos se diferencian en las condiciones redox de sedimentación y cambios en el valor  $\delta^{13}\text{C}$  de la materia orgánica. A partir de los biomarcadores determinaron bajo nivel de madurez térmica y biodegradación severa.

Por otra parte, López y Lo Mónaco en el año 2010 identificaron 3 familias de crudos basados en los valores de la relación V/Ni. El grupo I corresponde a los crudos de más baja relación V/Ni y abarca 1 crudo de Junín, 7 de Carabobo y 12 de Ayacucho; en el grupo II se incluyen 6 crudos de Ayacucho y 11 de Junín, y en el grupo III se incluyen 12 crudos de Junín. A partir de esto se proponen cambios en las condiciones redox del ambiente de sedimentación o cambios en las facies litológicas de la roca

fuelle. A partir del análisis de biomarcadores y el %S se puede asumir que los crudos estudiados son crudos biodegradados.

Por último López en 2014 llevó a cabo el análisis de 11 muestras de crudos provenientes del área de Junín en la Faja Petrolífera del Orinoco con el fin de describir el nivel de biodegradación de estos crudos mediante la escala de MANCO (*Molecular Analysis and Numerical Classification of Oils*), una nueva escala de biodegradación propuesta por Larter en 2012. En general, los crudos presentaron un nivel de biodegradación igual y superior a 4-5 en la escala de Peters y Moldowan. Sin embargo, a partir de los parámetros moleculares convencionales se distinguieron 3 grupos de crudos: el primero con un nivel de biodegradación de 6-7, el segundo con 5-6 y el tercero con 4-5 en la escala de Peters y Moldowan. Basándose en las variaciones presentadas por el dibenzotiofeno y C<sub>4</sub> alquilnaftaleno, mediante los parámetros MN (*Manco Number*) de la escala de Manco lograron describir de una manera más adecuada el nivel de biodegradación de algunos de estos crudos severamente biodegradados, entre 500 para nivel moderado hasta 963 para nivel severo.



### 3.7 Zona de estudio

El campo Melones está ubicado dentro del área de Ayacucho de la FPO. Geográficamente está localizado aproximadamente a 65 km. al sureste de la ciudad de El Tigre, en el Distrito Simón Rodríguez del estado Anzoátegui.

El área del campo es de 700km<sup>2</sup> y está enmarcada dentro de las coordenadas UTM (N.- 953100, E.- 390800, N.- 971900, E.- 428000) con Datum La Canoa. Limita al Norte con los campos Miga y Merey, al Sur con el campo Cariña, al Este con el campo Dobokubi y al Oeste con el campo Miga (Dasilva y Rendón, 2010). En cuanto a pozos perforados, este campo cuenta con 450 pozos (Pérez *et al.*)

El campo Melones está enmarcado en el contexto de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez", la cual posee una de las más grandes reservas de crudo pesado y extra-pesado en el mundo, con reservas de 150x10<sup>9</sup>barriles, esos hidrocarburos descubiertos en 1936 en el pozo La Canoa N°2, son crudos cuya gravedad API no supera los 15 grados (PDVSA, 1997).

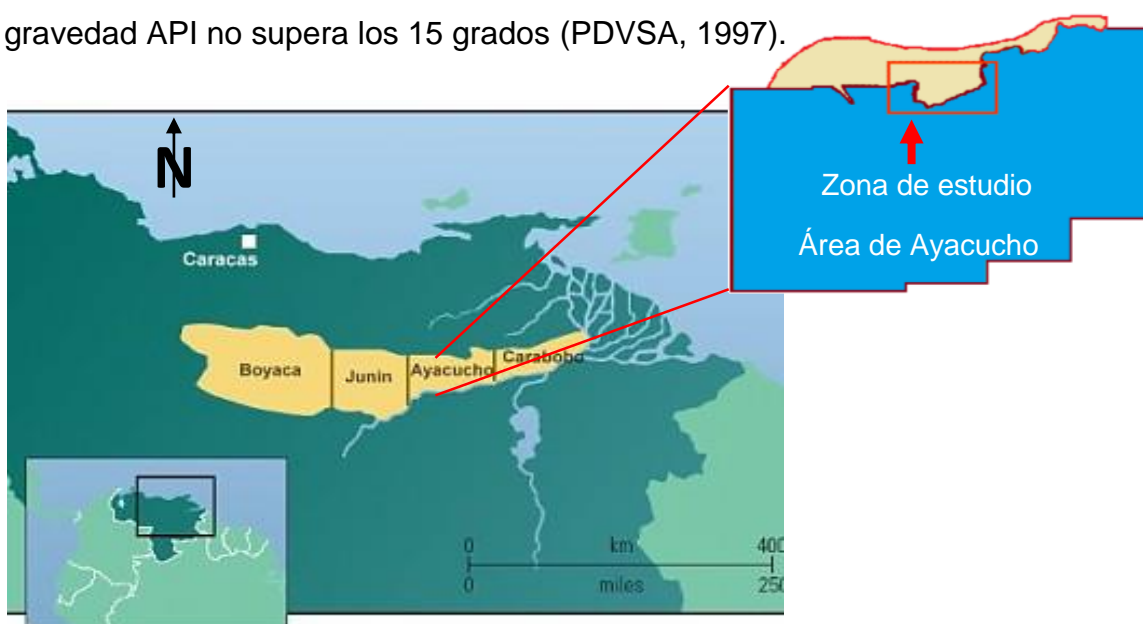


Figura 16. Ubicación del campo Melones en el contexto de la FPO.

En el contexto de la Cuenca Oriental de Venezuela, González *et al.*, 1980 la definen como una depresión topográfica y estructural limitada al sur por el río Orinoco, al oeste por el Arco de El Baúl, al norte por el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental, y al este por el estado Delta Amacuro. Posee una extensión areal de 153.000km<sup>2</sup>, y comprende las zonas petroleras de los estados

Anzoátegui, Monagas, Guárico, Sucre y Delta Amacuro. La Cuenca Oriental de Venezuela es asimétrica, su flanco sur buza suavemente al norte hasta una zona de perturbaciones tectónicas y plegamientos que constituyen el flanco norte. Se inclina hacia el este y su parte más profunda se encuentra hacia el noreste, hacia Trinidad (Méndez 1985 en Sánchez *et al.*, 2007).

Geológicamente, la FPO está ubicada en el borde del flanco sur de la Cuenca Oriental de Venezuela con un área de 54.000km<sup>2</sup>, donde los cuerpos de arena se adelgazan al sur, especialmente el Grupo Merecure y Formaciones Oficina y Freites, las cuales se acuñan contra el basamento ígneo-metamórfico, cuya línea de afloramiento va bordeando el Río Orinoco en una dirección aproximadamente este-oeste. Las rocas que la constituyen abarcan edades que van desde el Precámbrico hasta el Reciente, las cuales han sido afectadas por periodos y procesos tectónicos que han favorecido la acumulación de grandes cantidades de petróleo en trampas estratigráficas (Audemard *et al.*, 1985).

### **3.7.1 Estratigrafía regional**

En esta sección se describen las principales formaciones que componen la Faja Petrolífera del Orinoco y sus edades correspondientes. Regionalmente los niveles estratigráficos más importantes son los del Terciario. En algunas locaciones también hay acumulaciones de hidrocarburos importantes de niveles del Cretácico (Fiorillo, 1987)

#### **Basamento**

Las secuencias sedimentarias están depositadas sobre un basamento ígneo-metamórfico, el cual pertenece al Escudo de Guayana, y es representada por una diversidad litológica, dentro de la cual existe un alto porcentaje de rocas de composición granítica (Fiorillo, 1987).

#### **Paleozoico**

Durante el Paleozoico la acumulación comienza sobre el basamento y produce la depositación de las formaciones Hato Viejo (areniscas) y Carrizal (lutitas). Hacia el noreste de la FPO se encuentra una depresión tectónica conocida como el Graben de Espino, asociado a eventos tectónicos de gran magnitud, que involucran flujos

basálticos y fallamientos hacia el noreste de la Faja. Actualmente las evidencias de fallamiento se asocian con la zona de falla Altamira.

A continuación durante el Cretácico, se depositaron los sedimentos clásticos del Grupo Temblador, el cual abarca las formaciones Canoa y Tigre. Los ambientes depositacionales de esas formaciones son continental y fluvial-marino respectivamente (Fiorillo, 1987). En la parte oeste del área, la persistencia de dolomitas divide a la Formación Tigre en tres miembros: La Cruz, Infante y Guavinita (Tocco *et al.*, 1999).

En el Cretácico medio, Cenomaniense-Coniaciense (100-85 Ma) la transgresión marina alcanzó su máximo y en ambientes de poca circulación, marinos profundos, euxínicos, en el norte se depositó la Formación Querecual, con calizas negras, piríticas y laminares con lutitas negras y concreciones calcáreas. La Formación Querecual representa la principal roca fuente generadora de hidrocarburos en el Oriente y junto a la Formación San Antonio conforma el Grupo Guayuta (Mendoza, 2005)

### **Cenozoico**

Después de la orogénesis entre el Cretácico-Eoceno y el levantamiento de la Faja y el cratón, le área fue nuevamente erosionada hasta ser prácticamente una superficie plana. Hacia finales del Eoceno, comenzó un nuevo ciclo de sedimentación con una trasgresión, lo cual propició depositación de la Formación Roblecito (equivalente al Grupo Merecure). La secuencia sedimentaria correspondiente al Terciario en la FPO fue depositada durante tres ciclos de transgresión-regresión (Audemard *et al.*, 1985). El primero de los ciclos en el Oligoceno, reconocido solamente en las áreas de Boyacá y Junín y asociado a la depositación de las formaciones Roblecito, Chaguaramas y La Pascua (PDVSA, 1997).

Los yacimientos depositados durante el segundo ciclo yacen discordantemente sobre el basamento ígneo-metamórfico en la parte oriental de la FPO y corresponde gran parte a la Formación Oficina conformada por intercalaciones de lutitas y areniscas (Audemard *et al.*, 1985).

El tercer ciclo, corresponde a la parte superior de la Formación Oficina y la Formación Freites, representado mayormente por lutitas correspondientes al máximo del evento transgresivo (Audemard *et al.*, 1985).

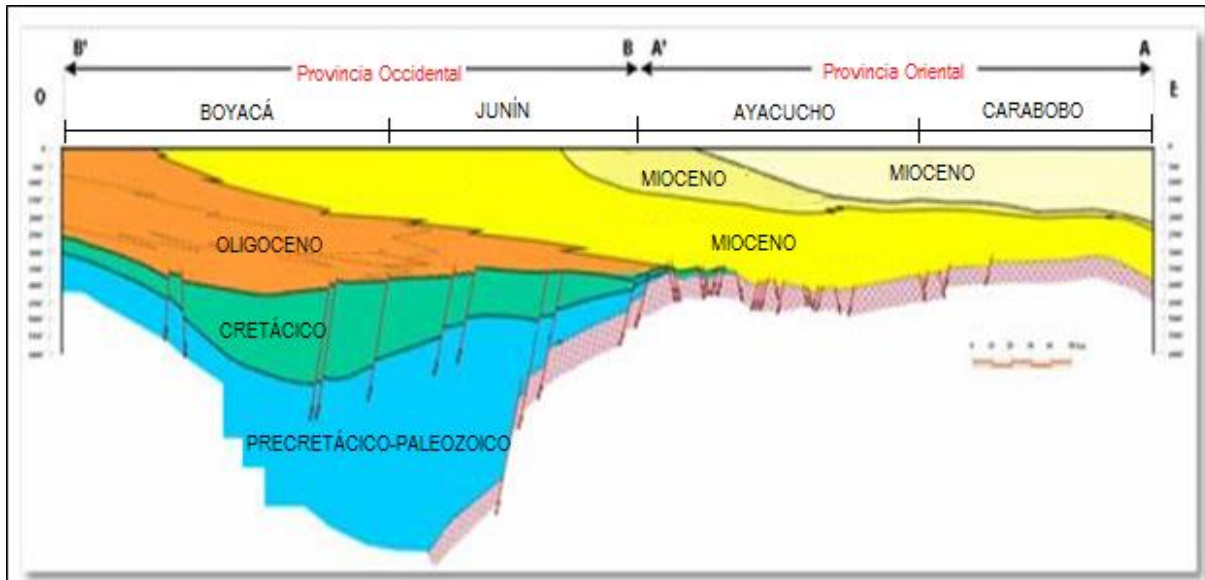


Figura 17. Mapa estructural de la FPO. Tomado de PDVSA, 1997.

### **Tectónica y estructuras geológicas**

Las más importantes estructuras geológicas de la FPO han sido establecidas utilizando mapas y secciones estructurales, lo cual ha permitido la identificación de dos provincias estructurales, separadas por el sistema de fallas de Hato Viejo (figura 17). La provincia oriental (ubicada hacia el este de la falla) es caracterizada por la transgresión del Terciario sobre el basamento ígneo-metamórfico. En la provincia occidental (ubicada hacia el oeste de la falla de Hato Viejo) los sedimentos del Terciario yacen discordantemente sobre secuencias delgadas de sedimentos correspondientes al Cretácico y Paleozoico (Fiorillo, 1987).

## PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Muestreo

Para el desarrollo de la siguiente propuesta trabajó con un total de 22 muestras de crudos provenientes del campo Melones, estado Anzoátegui. Las muestras fueron previamente tomadas por la empresa PDVSA y fueron identificadas bajo la nomenclatura Mel. Dichas muestras se restringen a intervalos cretácicos y terciarios del yacimiento. Aquellas identificadas como Mel 001, Mel 116, Mel 341 y Mel 348 corresponden al Terciario, el resto provienen de yacimientos del Cretácico. En el mapa de la figura 18 se encuentran enmarcadas las zonas correspondientes a los pozos de muestreo.

Una vez tomadas, las muestras fueron preservadas en bidones y trasladadas hasta las instalaciones de PDVSA-INTEVEP (Instituto Tecnológico Venezolano para el Petróleo) y al Instituto de Ciencias de la Tierra en la Universidad Central de Venezuela para los análisis correspondientes.

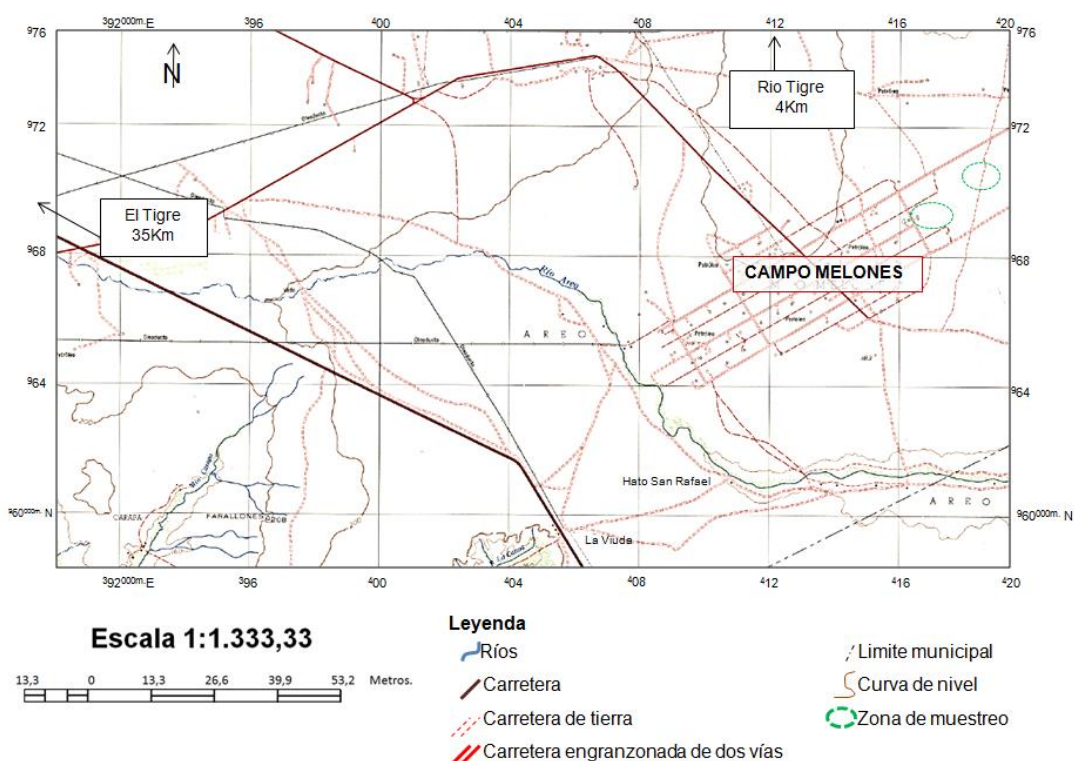


Figura 18. Ubicación geográfica del campo Melones; estado Anzoátegui.

## 4.2 Técnicas experimentales

En el próximo segmento se describen todas las partes del procedimiento experimental para cada muestra (figura 19).

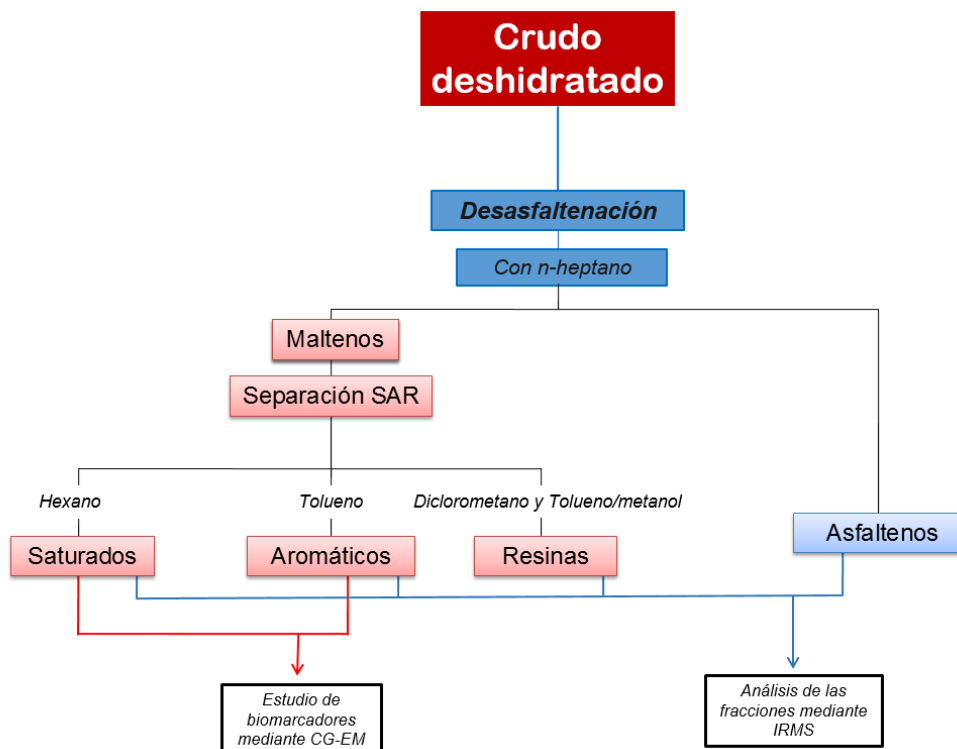


Figura 19. Esquema experimental.

### Deshidratación y separación de sedimentos

Para los análisis de biomarcadores, las muestras fueron deshidratadas pesando 5g de cada una en un beaker de 200ml con una precisión de 0,0001 con 10ml de diclorometano hasta ser completamente disuelta. Posteriormente se agregó sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) como agente desecante hasta no observarse presencia de agua, siguiendo la metodología utilizada por Leal *et al.*, 2011. El crudo disuelto fue envasado y llevado a una centrifuga a fin de garantizar la separación efectiva de los sedimentos. Finalmente se filtró por gravedad en un beaker previamente pesado y se dejó evaporar el solvente para cuantificar la muestra.

Por su parte para la determinación de gravedad API, densidad y concentración de V, Ni y S, las muestras de crudo fueron deshidratadas en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP mediante deshidratación por destilación, siguiendo la norma ASTM

D-4007 y realizando algunas modificaciones a la misma. El proceso fue realizado en un sistema como el mostrado en la figura 20, el cual está conformado por una manta de calentamiento donde va dispuesto el balón previamente pesado, con una cantidad de crudo (pueden ser 2,3,4 o hasta 12L de muestra) y un sistema de enfriamiento para condensar el vapor de agua generado.

El balón iba calentándose paulatinamente hasta alcanzar la temperatura de 180°C, temperatura a la cual con la experiencia de los analistas ha logrado determinarse que se ha deshidratado completamente un crudo pesado como es el caso de los crudos venezolanos.

Durante el proceso no es necesaria la adición de ningún emulsificante. Una vez que el balón está a temperatura ambiente, se pesa y por diferencia de pesos se determina la cantidad de agua perdida y por lo tanto el porcentaje de ésta en el crudo. El tiempo de deshidratación varía de un crudo a otro, pudiendo ser de 2 horas como hasta de 2 días.



Figura 20. Sistema de deshidratación por destilación.

## Determinación de gravedad API

La gravedad API se determinó mediante el método del hidrómetro en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP siguiendo la norma ASTM D-1298. Un hidrómetro como el mostrado en la figura 21 fue colocado a flote en la muestra, y la graduación más cercana a la intersección de la línea del líquido o la muestra con la escala vertical del hidrómetro, fue anotada. El valor se leyó una vez que se alcanzó el equilibrio térmico entre la temperatura de la muestra y la del ensayo. Para el caso de crudos pesados la temperatura se puede fijar entre  $-18^{\circ}\text{C}$  y  $90^{\circ}\text{C}$ .

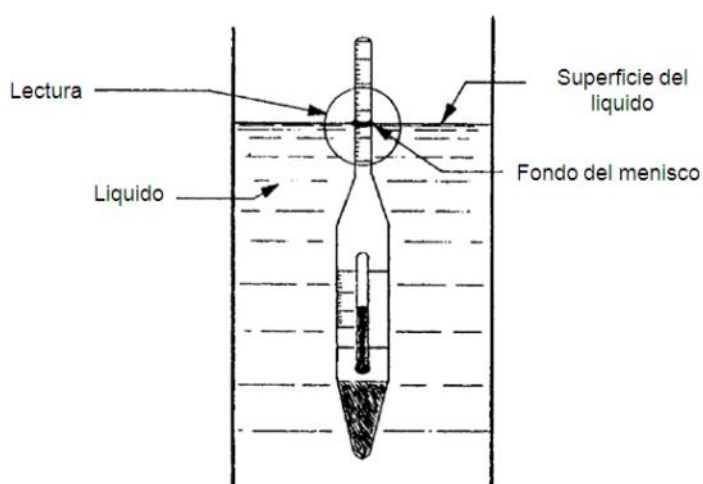


Figura 21. Hidrómetro utilizado en la determinación de la gravedad API. Tomado de: Norma ASTM D-1298.

## Determinación de V, Ni y S

La determinación de V, Ni y S para las muestras de crudo se realizó mediante la técnica de espectrometría de Fluorecencia de Rayos X con un equipo marca *S4 EXPLORER* ubicado en los laboratorios de PDVSA-INTEVEP (figura 22). Las condiciones consistieron en una atmósfera de helio con una velocidad de rotación de la muestra de 0,5rev/seg. El proceso consistió en colocar 50mL de cada muestra (previamente deshidratada) en un portamuestras de plástico, el cual es introducido en el equipo para la determinación. El tiempo de análisis fue de aproximadamente ocho minutos para V y Ni y dos minutos para azufre. Para la certificación del método se analizó un material de referencia certificado denominado NIST 1619b, cuyos resultados fueron similares a los de la marca. Con datos obtenidos con tres réplicas



de la muestra Mel-348 fue posible establecer la incertidumbre de los valores. Los resultados obtenidos son mostrados en el anexo 3.



Figura 22. Equipo marca Bruker S4 para la determinación de V, Ni y S.

### **Precipitación de los asfaltenos**

Para precipitar los asfaltenos se agregó *n*-heptano en una relación 1:40 v/v crudo-solvente (López y Pasquali, 1988) (ASTM D-3297). Luego de un tiempo de reposo de 12hrs, el contenido fue trasvasado a tubos de centrifuga previamente pesados. De esta manera, los asfaltenos que fueron precipitados son separados por centrifugación aplicando 2000rpm durante 15 minutos (Liao *et al.*, 2006 en Faraco, 2011). Los asfaltenos fueron lavados con *n*-heptano y centrifugados hasta remover la mayor cantidad de maltenos posible. Los maltenos fueron rotaevaporados, y los asfaltenos se disolvieron con diclorometano y trasvasados a un vial previamente pesado. Una vez evaporados los solventes a temperatura ambiente, las fracciones se cuantificaron.

### **Separación SAR**

Los maltenos se separaron por cromatografía de adsorción por columna, empleando alúmina neutra como fase estacionaria. Para la separación fueron pesados alrededor de 0,2g de maltenos con una precisión de 0,0001g en un vidrio de

reloj y agregando una mínima cantidad de diclorometano para disolver. Cada muestra fue depositada en la columna bajo un flujo de líquido de 1 gota por segundo aproximadamente. La fracción de los saturados fue eluida empleando entre 50-60ml de *n*-hexano, la de los aromáticos con 50-60ml de tolueno, y las resinas con 20ml de diclorometano aproximadamente. Los solventes se dejaron evaporar a temperatura ambiente mientras que para el caso de los aromáticos el tolueno fue rotoevaporado. Con el fin de evaluar la reproducibilidad de la separación SARA se realizaron 3 réplicas de la muestra Mel 348, los resultados se muestran en el anexo 2.

### Análisis de biomarcadores

Para el estudio de los biomarcadores y marcadores aromáticos, las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos fueron analizadas mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM) utilizando un equipo modelo *Agilent* 6890N ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra en la UCV (figura 23). Se analizaron los iones mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 4. Iones a analizar mediante CG-EM.

Saturados (m/z)	Aromáticos(m/z)
113 ( <i>n</i> -alcanos e isoprenoides)	253 (Esteranos monoaromáticos)
217 y 218 (Esteranos)	231 (Esteranos triaromáticos)
191 (Terpanos)	178 (Fenantreno)
177 (25-norhopanos)	128 (Naftaleno)
259 (Diasteranos)	142 (Metil naftalenos)
	156 (Dimetil naftalenos)
	170 (Trimetil naftalenos)
	192 (Metil fenantrenos)
	184 (Dibenzotiofeno)

198 (Metil dibenzotiofenos)

206 (2-Metil fenantrenos)

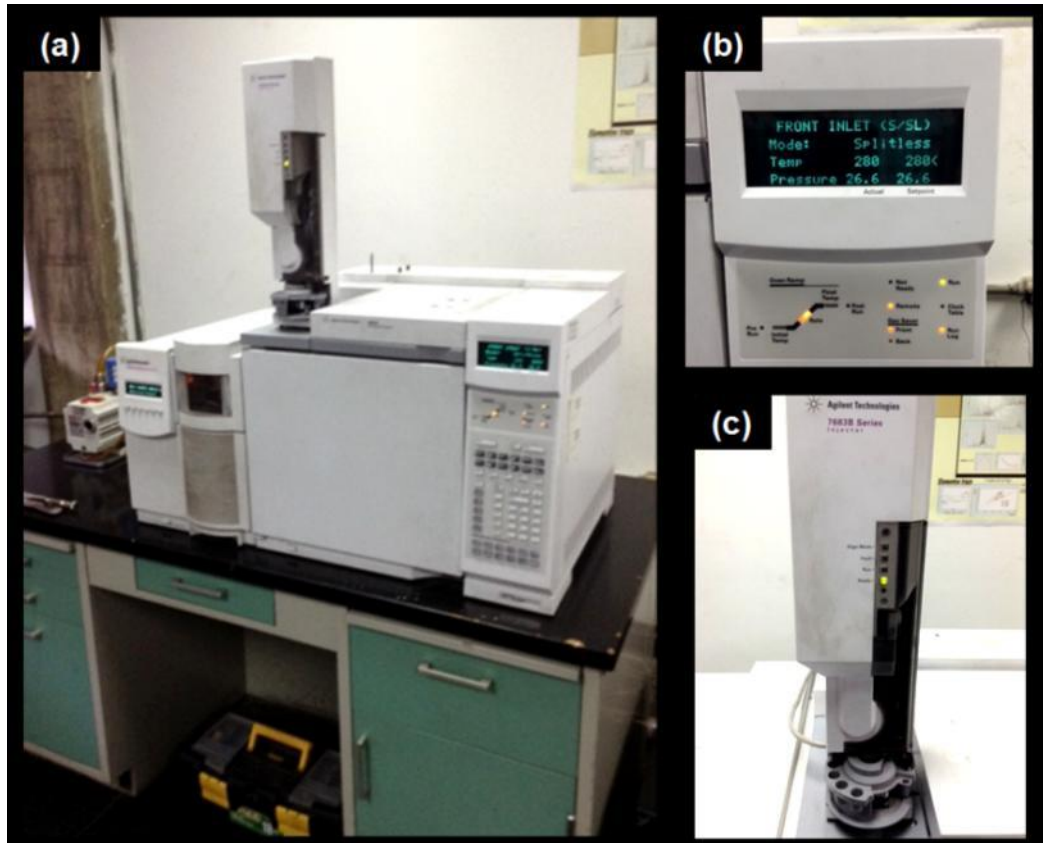


Figura 23. (a) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas del ICT. (b) Controlador de condiciones del equipo. (c) Brazo automatizado para la inyección de muestras.

Se usó una columna modelo I&W Scie 1220162 DB1-MS, de 60mts de longitud y un diámetro de  $250\mu\text{m}$  y un grosor de empaquetamiento de  $0,25\mu\text{m}$ . El gas de arrastre a utilizar fue helio a una presión de 19,37psi y un flujo de  $505,1\text{mL}/\text{min}$ .

### Composición isotópica de crudo total y las fracciones

Una vez que fueron separadas las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos se procedió a pesar una cantidad de cada una en una balanza microanalítica como la mostrada en la figura 24. Las muestras fueron cuidadosamente empacadas en capsulas de estaño para su posterior análisis.



Figura 24. Balanza micro analítica empleada para el pesado de las muestras

El equipo utilizado para la determinación de la composición isotópica del crudo y sus fracciones fue un espectrómetro de relaciones isotópicas (IRMS) modelo DELTA V plus, el cual está acoplado a un analizador elemental (EA) modelo Flash EA 1112, ambos marca *Thermo* ubicado en PDVSA-INTEVEP (figura 25). Como patrones internos fueron utilizados Actanilidad y Sacarosa, calibrados con patrones internacionales y a su vez referenciados al estándar internacional de carbono (V-PDB).



Figura 25. Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas.

Las muestras fueron introducidas mediante flujo continuo al analizador elemental. Las muestras almacenadas en la capsula de estaño fueron colocadas en

el analizador elemental (EA) por automuestreador. En primer lugar llegaban a un reactor de combustión fijado a 900°C, que posee una zona de oxidación donde se generan productos que son conducidos a un reactor de reducción de cobre a 680°C. Los gases provenientes del reactor ( $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ ) van hasta una trampa de agua de perclorato de magnesio. De esta manera, llegan a la columna cromatografía a 45°C solo  $N_2$ ,  $SO_2$  y  $CO_2$ , los cuales se separan y son introducidos al espectrómetro de masas de relaciones isotópicas en forma de  $CO_2$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el segmento ubicado a continuación se presentan los resultados obtenidos en el análisis de 22 muestras de crudos provenientes del campo Melones en el estado Anzoátegui. Dichas muestras fueron analizadas por medio de diversas técnicas analíticas que permiten abarcar desde la caracterización convencional de los crudos, asociada a propiedades físicas, concentración de metales y composición molecular, hasta técnicas más especializadas vinculadas al análisis isotópico de los componentes de la muestra. Todo esto con el fin principal de cumplir con los objetivos planteados al principio de este trabajo.

### 5.1 Composición elemental y propiedades físicas de los crudos

En este apartado se presentan los datos relacionados a concentración de elementos como V, Ni y S en los crudos analizados, y sus propiedades físicas como gravedad API y composición SARA. Integrado a ello, se encuentra las relaciones y gráficos realizados a partir de estos datos y su interpretación.

#### 5.1.1 Concentración de V y Ni

Como ya se mencionó en el contexto de la metodología experimental, para la determinación de las concentraciones de metales traza como V y Ni, se utilizó la técnica de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los valores obtenidos para V y Ni en las muestras, así como los resultados para las relaciones  $V/(V+Ni)$  y  $V/Ni$  se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Concentración de V, Ni y relaciones  $V/(V+Ni)$  y  $V/Ni$ .

Muestra	V(ppm) $\pm 1$	Ni(ppm) $\pm 1$	$V/(V+Ni)$	$V/Ni$
<b>MeI001</b>	306	73	0,81	4,192
<b>MeI046</b>	336	76	0,82	4,421
<b>MeI064</b>	233	54	0,81	4,315
<b>MeI104(1)</b>	366	86	0,81	4,256
<b>MeI104(2)</b>	366	85	0,81	4,306
<b>MeI116</b>	333	75	0,82	4,44
<b>MeI117</b>	328	74	0,82	4,432
<b>MeI172</b>	358	82	0,81	4,366

<b>Mel175</b>	361	82	0,81	4,402
<b>Mel179</b>	363	83	0,81	4,373
<b>Mel189</b>	344	79	0,81	4,354
<b>Mel229(1)</b>	372	86	0,81	4,326
<b>Mel229(2)</b>	375	87	0,81	4,31
<b>Mel236</b>	386	87	0,82	4,437
<b>Mel307</b>	382	89	0,81	4,292
<b>Mel325</b>	354	81	0,81	4,37
<b>Mel341</b>	242	57	0,81	4,246
<b>Mel348</b>	237	57	0,81	4,158
<b>Mel376</b>	334	79	0,81	4,228
<b>Mel380(1)</b>	332	76	0,81	4,368
<b>Mel380(2)</b>	330	75	0,81	4,4
<b>Mel381</b>	367	83	0,82	4,422

En los datos de la tabla 4, la concentración de V es notablemente superior a la de Ni en todas las muestras de crudo analizadas. Ambos metales suelen preservarse en complejos tetrapirrólicos preferencialmente, y a partir de la relación entre ellos es posible establecer condiciones del ambiente de sedimentación. En condiciones anóxicas a euxínicas de sedimentación, la presencia de H<sub>2</sub>S libre propicia la formación de sulfuro de níquel, mientras que el V (en forma de ion vanadilo) tiende a presentarse en complejos organometálicos muy estables. Bajo estas condiciones el vanadio se fija en las geoporfirinas y se encuentra en mayor proporción, por lo tanto la relación V/V+Ni tiende a ser mayor a 0,5 (Lewan, 1984; Algeo *et al.*, 2004; Lugo *et al.*, 2009). Para las muestras analizadas, la relación V/V+Ni es mayor a 0,5, lo que indica condiciones anóxicas de sedimentación.

Los resultados de la relación V/Ni arrojan valores muy similares entre sí (entre 4,1 y 4,4). Dichos permiten agrupar los crudos estudiados en una familia de crudos, que a su vez presenta características similares a los datos determinados por López y Lo Mónaco (2010) para crudos del área de Ayacucho de la FPO, que presenta V/Ni cercano a 4,4 y 3,7% de S.

La representación gráfica de V versus Ni permite confirmar la existencia de una familia de crudos, a partir de la tendencia lineal de los puntos y del coeficiente de correlación  $R^2$  (figura 26). Las muestras Mel 064, Mel 341 y Mel 348 presentan concentraciones más bajas de V y Ni, sin embargo están incluidas en el rango lineal del resto. Debido a que el V y el Ni y su proporcionalidad permanecen intactos durante los procesos de evolución y alteración de los crudos, pueden ser empleados como parámetro de correlación.

Al ubicar los crudos estudiados en el diagrama propuesto por Galarraga *et al.*, (2008) quedan dispuestos en la zona correspondiente a un ambiente de sedimentación marino-anóxico. En su estudio, los autores mencionados graficaron a partir de las concentraciones de V y Ni una serie de familias de crudos venezolanos (Ayoluengo, Ceibita, Hamaca, Silvestre y Urdaneta). Los crudos estudiados en este trabajo exhiben características similares a los del campo Urdaneta, con V/Ni mayor a 3 y asociados a una roca fuente tipo lutita calcárea.

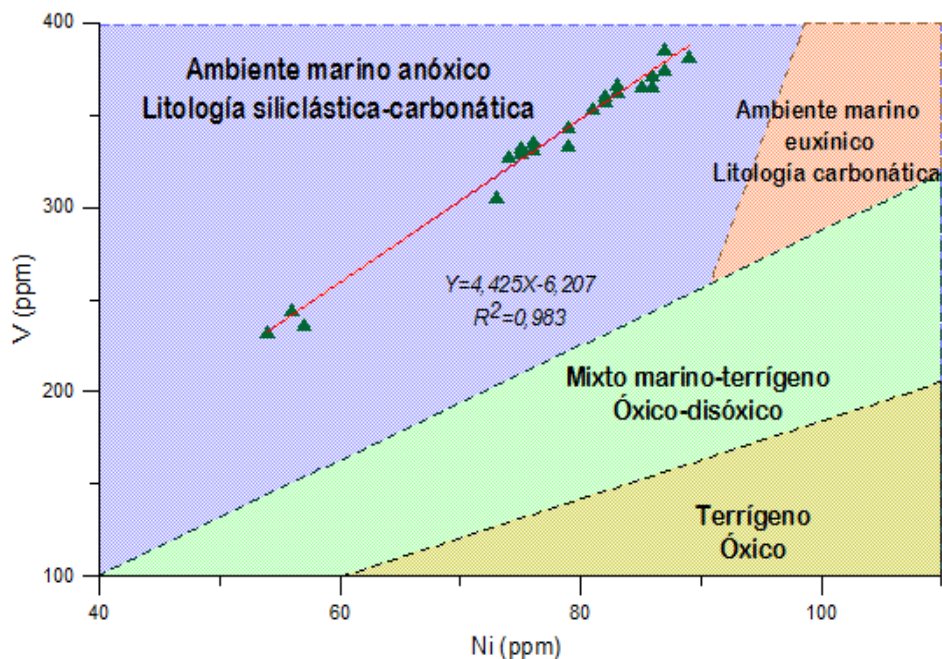


Figura 26. Gráfico de V y Ni indicando ambientes de sedimentación. Modificado de Galarraga *et al.*, (2008).



### 5.1.2 Gravedad API y azufre

En lo referente a las propiedades físicas de los crudos, los valores de gravedad API obtenidos oscilan entre 7 y 14 grados API ( tabla 5), lo cual permite clasificar los crudos como pesados y extrapesados según la clasificación del Instituto Americano del Petroleo (*American Petroleum Institute*). Mientras que el porcentaje de azufre es superior a 2% para todas las muestras.

Tabla 5. Gravedad API y contenido de azufre para los crudos analizados.

Muestra	S(%)±0,02	API
Mel 001	3,34	12,6
Mel 046	3,35	10
Mel 064	2,29	10,8
Mel 104(1)	3,75	10,8
Mel 104(2)	3,73	7,7
Mel 116	3,17	7,8
Mel 117	3,23	14,3
Mel 172	3,51	9,1
Mel 175	3,6	8,8
Mel 179	3,54	9,3
Mel 189	3,56	10
Mel 229(1)	3,69	8,1
Mel 229(2)	3,77	7,4
Mel 236	3,7	7,7
Mel 307	3,77	7,5
Mel 325	3,43	9,7
Mel 341	2,33	13,5
Mel 348	2,45	14,1
Mel 376	3,39	10,4
Mel 380(1)	3,25	10,8
Mel 380(2)	3,23	11,2
Mel 381	3,61	7,6

El incremento en la proporción de azufre en crudos está principalmente asociado a procesos de biodegradación en el yacimiento a partir de la remoción

preferencial de componentes livianos dentro del crudo (Connan, 1984). Los resultados en la concentración de azufre obtenidos para el campo Melones coinciden con valores reportados en crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (Herrera, 2007; Sánchez *et al.*, 2007; Galarraga *et al.*, 2008; López y Lo Mónaco 2010).

Al graficar la concentración de azufre en función de la gravedad API se puede observar que ambas variables se pueden relacionar por procesos de biodegradación (figura 27).

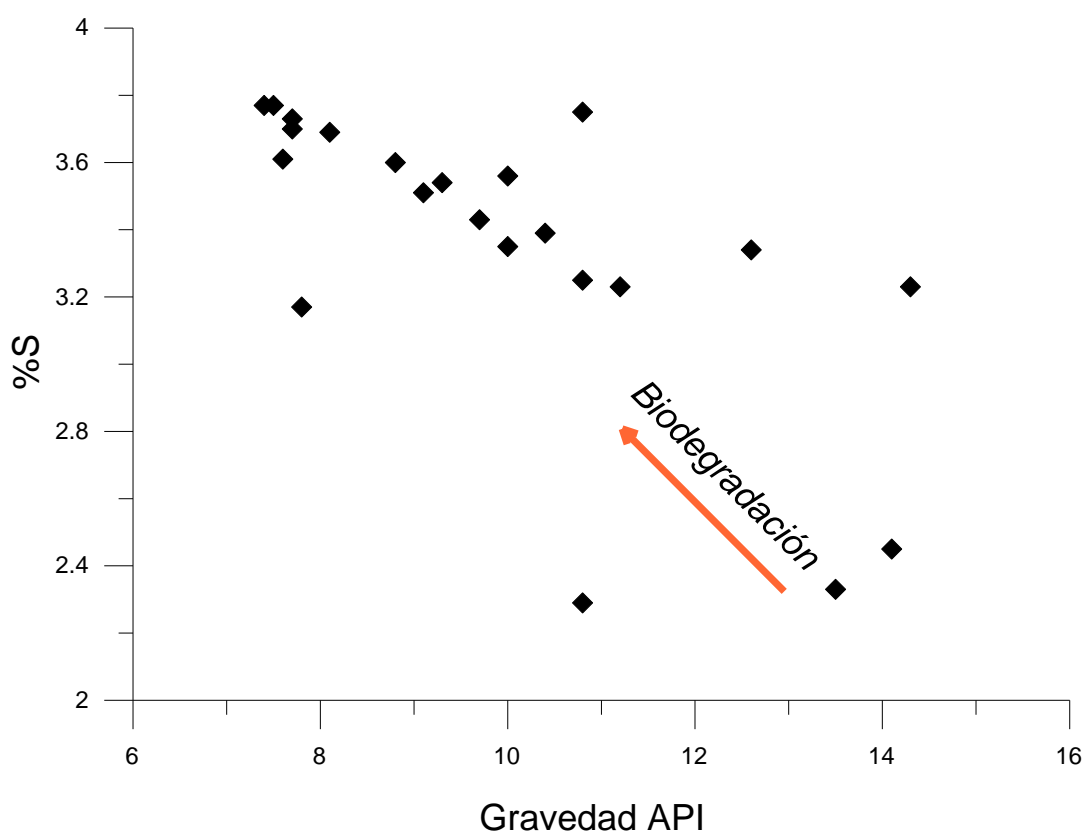


Figura 27. Representación gráfica de la concentración de azufre en función de la gravedad API. Tomado de López y Lo Mónaco, 2010.

### 5.1.3 Composición SARA

Las muestras de crudos analizadas presentaron una proporción de hidrocarburos saturados entre 10 y 30%, de hidrocarburos aromáticos entre 18 y 38% y de resinas entre 5 y 20% (los datos completos se presentan en el anexo 2). A partir de estos datos, se construyó el diagrama ternario de la figura 28, que muestra como la mayoría de los crudos analizados están ubicados hacia la zona

de crudos normales. Además, en dicho diagrama las muestras representadas en color rojo indican aquellas cuyas resinas fueron eluidas empleando una mezcla tolueno/metanol en proporción 70/30, mientras que las demás fueron eluidas empleando sólo diclorometano. Existe una diferencia notable en cuanto al % de resinas que puede llevar a una ubicación diferente de los crudos en el diagrama. Empleando la mezcla de tolueno/metanol se pueden separar de forma más eficiente esta fracción del crudo. La diferencia puede radicar que el momento dipolar de la mezcla tolueno/metanol es mayor que la del diclorometano.

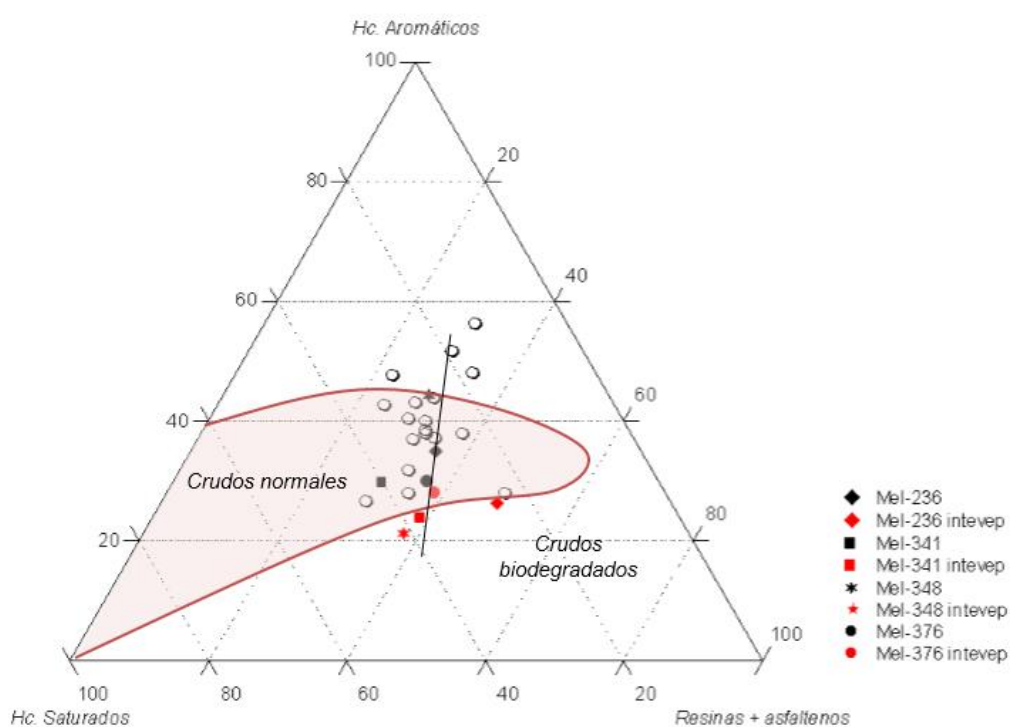


Figura 28. Composición SARA graficada mediante un diagrama triangular propuesto por Tissot y Welte (1984). Los iconos rojos corresponden a las muestras cuyas resinas fueron separadas con la mezcla 70/30 de tolueno metanol, mientras sus equivalentes en color negro fueron eluidas con diclorometano. Los iconos blancos corresponden al resto de los crudos.

Los crudos pesados y extrapesados analizados en este estudio, están ubicados en el campo de crudos normales y parafinicos naftenicos. Casos similares han sido descritos por Cassani y Eglinton (1991); y Grobas y Escobar (2012) en crudos venezolanos tanto normales como biodegradados.

## 5.2 Análisis de biomarcadores

A continuación se presentan los resultados correspondientes al análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos para las muestras de crudo analizadas. En cuanto a los biomarcadores de la fracción de saturados los iones analizados fueron los  $m/z$  113, 177, 191, 217, 218 y 412; y para los biomarcadores y marcadores aromáticos fueron analizados los iones 105, 128, 142 156, 170, 178, 184, 192, 206, 231 y 253 (ver página 42 tabla 4). A partir del análisis de los cromatogramas y las relaciones calculadas (relaciones en el anexo 1) fueron establecidos: tipo de materia orgánica precursora, litología de la roca fuente, condiciones del ambiente de sedimentación, madurez térmica y grado de alteración de los crudos.

### 5.2.1 Tipo de materia orgánica precursora

#### 5.2.1.1 *n*-alcanos e isoprenoides

Los *n*-alcanos y su distribución presentan patrones característicos que permiten sugerir el tipo de materia orgánica de origen. Basándose en la abundancia relativa de los *n*-alcanos de bajo peso molecular ( $nC \leq 25$ ) en función de los de alto peso molecular ( $nC > 25$ ) puede establecerse que los patrones de distribución con predominancia de los *n*-alcanos de  $nC < 25$  están asociados a materia orgánica marina o lacustre (principalmente algas de ambiente marino y lacustre) y cuando hay un máximo en aquellos *n*-alcanos de  $nC > 25$  se atribuye a organismo relacionados a materia orgánica terrígena (Peters et al., 2005).

La distribución de *n*-alcanos para la mayoría de las 20 muestras en las que fueron analizados los biomarcadores presenta una tendencia unimodal con máximo hacia los *n*-alcanos e isoprenoides de bajo peso molecular (figura 29), la cual está asociado a materia orgánica precursora de tipo marina (Peters *et al.*, 2005). Además, se nota la presencia de levantamiento de la línea base o UCM.

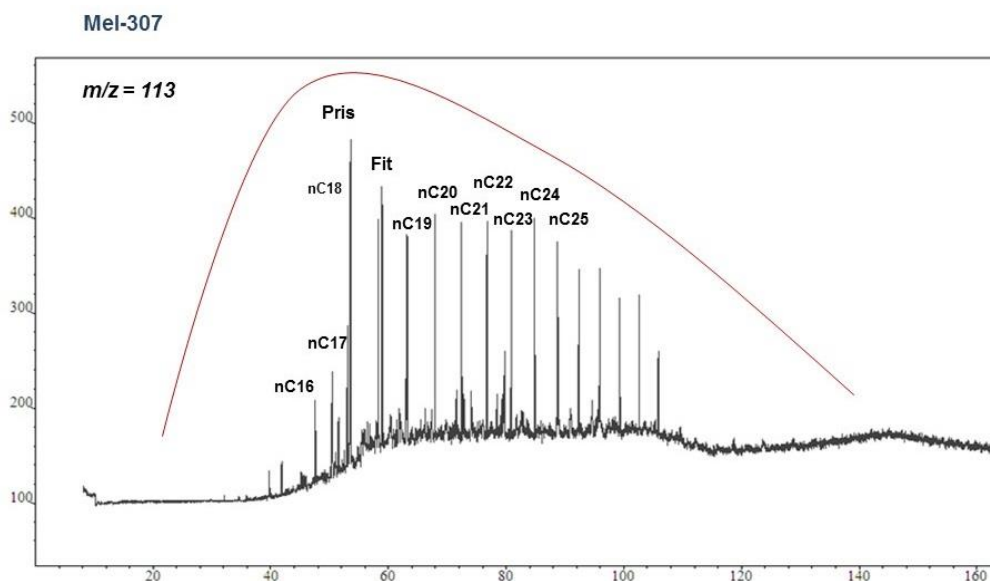


Figura 29. Cromatograma de masas  $m/z$  113 para la muestra Mel 236.

Por otra parte, existe un grupo más pequeño de muestras donde los  $n$ -alcanos han sido removidos casi en su totalidad (figura 30), lo cual se infiere está ligado a procesos secundarios de alteración como biodegradación.

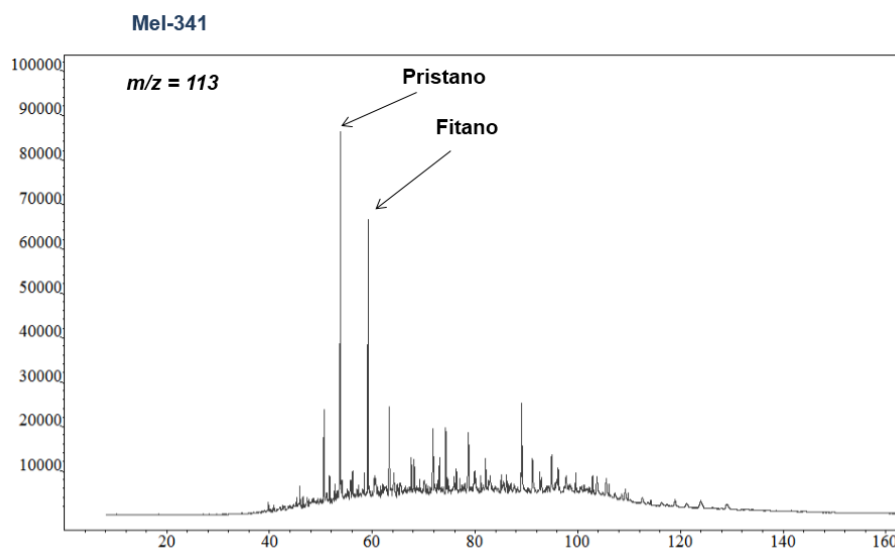


Figura 30. Cromatograma de masas  $m/z$  113 para la muestras Mel 341.

### 5.2.1.2 Terpanos

En todas las muestras de crudo, el terpano tricíclico de 23 átomos de carbono ( $C_{23-3}$ ) es el que tiene una proporción mayor a la del  $C_{24-3}$  y el  $C_{30}$  hopano (figura 31), casos así están asociados principalmente a materia orgánica precursora de tipo marina donde se forma en mayor proporción el  $C_{23-3}$  (Peters

et al., 2005). La tabla 6 presenta los datos de área obtenidos a partir de la integración de cada uno de los terpanos tricíclicos en los crudos analizados del campo Melones.

Tabla 6. Áreas de los terpanos tricíclicos, hopano C<sub>30</sub> y abundancia relativa de los esteranos.

Muestra	Áreas			Abundancia relativa		
	C <sub>23-3</sub>	C <sub>24-3</sub>	H <sub>30</sub>	C <sub>27</sub> (%)	C <sub>28</sub> (%)	C <sub>29</sub> (%)
Mel 046	463.761.000	225.308.000	446.024.000	41,11	34,10	24,79
Mel 064	621.806.000	288.057.000	546.885.000	41,37	33,49	25,14
Mel 104(1)	44.692.000	20.628.000	52.026.000	40,84	34,16	25,01
Mel 104(2)	290.356.000	127.819.000	291.783.000	41,68	33,76	24,57
Mel 116	214.106.000	103.369.000	206.116.000	40,77	33,92	25,31
Mel 117	187.563.000	87.604.000	179.248.000	40,20	34,78	25,02
Mel 172	1.742.535.000	834.304.000	578.053.000	39,63	34,15	26,22
Mel 175	489.552.000	227.314.000	435.821.000	41,07	34,11	24,82
Mel 179	548.197.000	256.381.000	593.782.000	40,44	33,62	25,94
Mel 189	566.028.000	223.011.000	381.599.000		Biodegradado	
Mel 229(1)	387.961.000	175.366.000	407.041.000	41,18	34,22	24,60
Mel 236	548.000.000	251.423.000	582.486.000	41,05	34,28	24,67
Mel 307	17.902.000	8.307.000	18.494.000	44,12	30,49	25,39
Mel 325	745.459.000	350.443.000	753.706.000	40,31	34,29	25,41
Mel 341	765.784.000	453.109.000	533.861.000	38,34	34,38	27,28
Mel 348	528.348.000	307.061.000	409.852.000	37,91	35,84	26,25
Mel 376	421.937.000	200.315.000	433.787.000	39,57	34,85	25,59
Mel 380(1)	1.163.100.000	565.613.000	1.251.797.000	40,10	34,84	25,05
Mel 380(2)	621.432.000	298.250.000	611.496.000	40,22	34,15	25,63
Mel 381	151.470.000	69.547.000	156.808.000	41,35	34,07	24,58

Por otro lado, el oleanano no fue identificado en ninguno de los cromatogramas interpretados, lo cual permite inferir que no hay aporte de materia orgánica terrestre tipo angiospermas asociada con el origen de los crudos (figura 31).

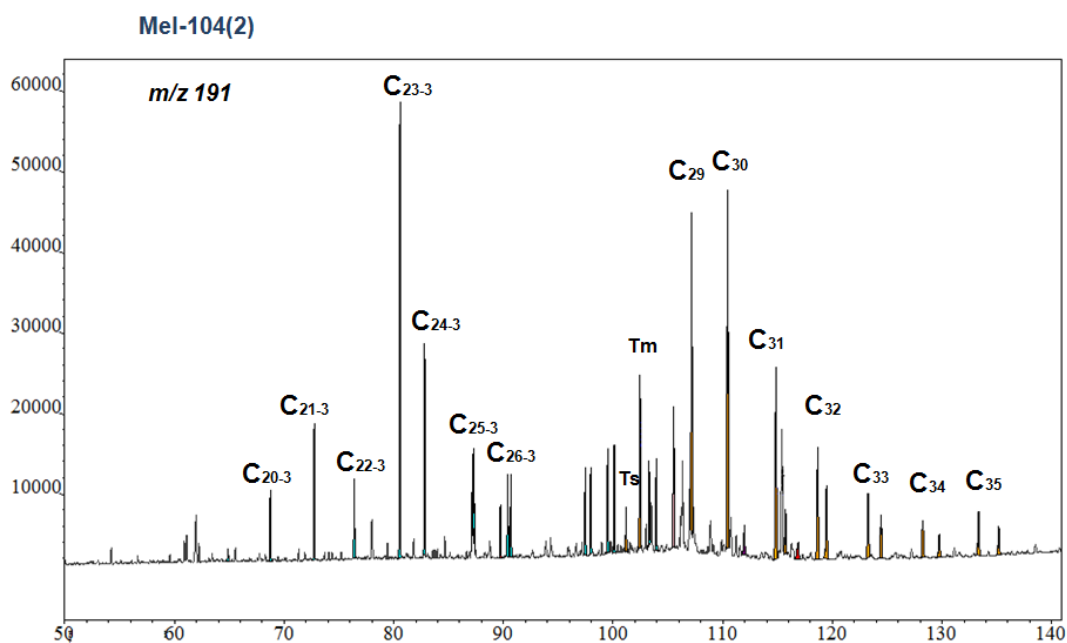


Figura 31. Cromatograma de masas 191 para la muestra Mel 104(2) seleccionada como ejemplo de la distribución de los terpanos para las muestras.

### 5.2.1.3 Esteranos

A partir de las proporciones de los esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  en el cromatograma de masas  $m/z$  217 (figura 32) presentadas en la tabla 6 y graficados en la figura 33, podría establecerse que el tipo de materia orgánica es predominantemente tipo marina, debido a que el  $C_{27}$  es el esteroano con mayor abundancia con respecto a los esteranos  $C_{28}$  y  $C_{29}$ . Adicionalmente el esteroano  $C_{27}$  y el  $C_{28}$  están asociados con la presencia de algas rojas, verdes y zooplancton (Peters *et al.*, 2005).

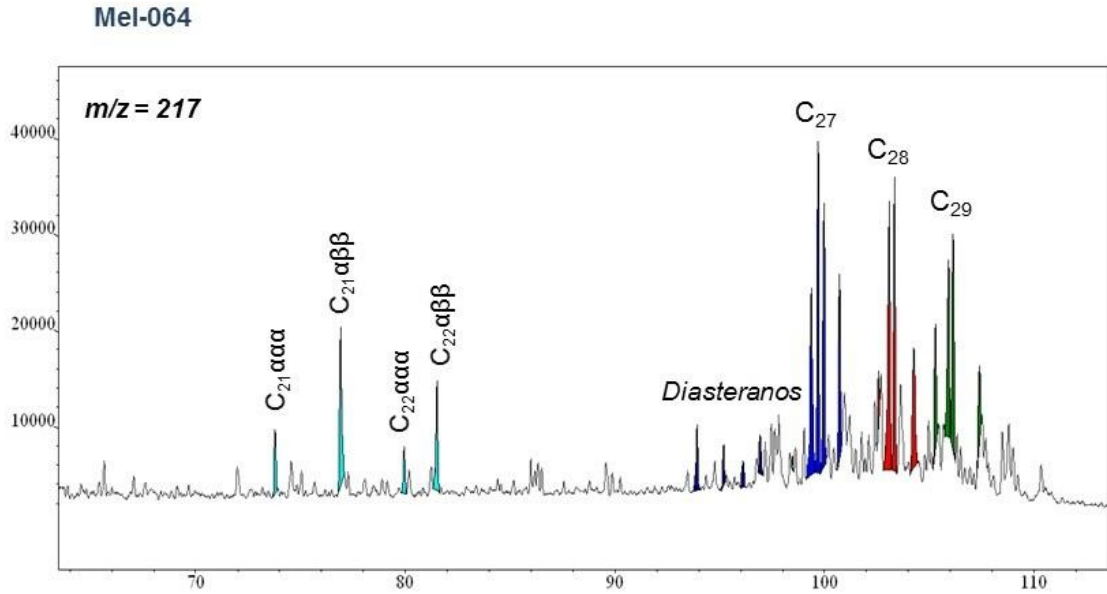


Figura 32. Cromatograma m/z 217 para la muestra Mel 064 como ejemplo representativo de la distribución de esteranos.

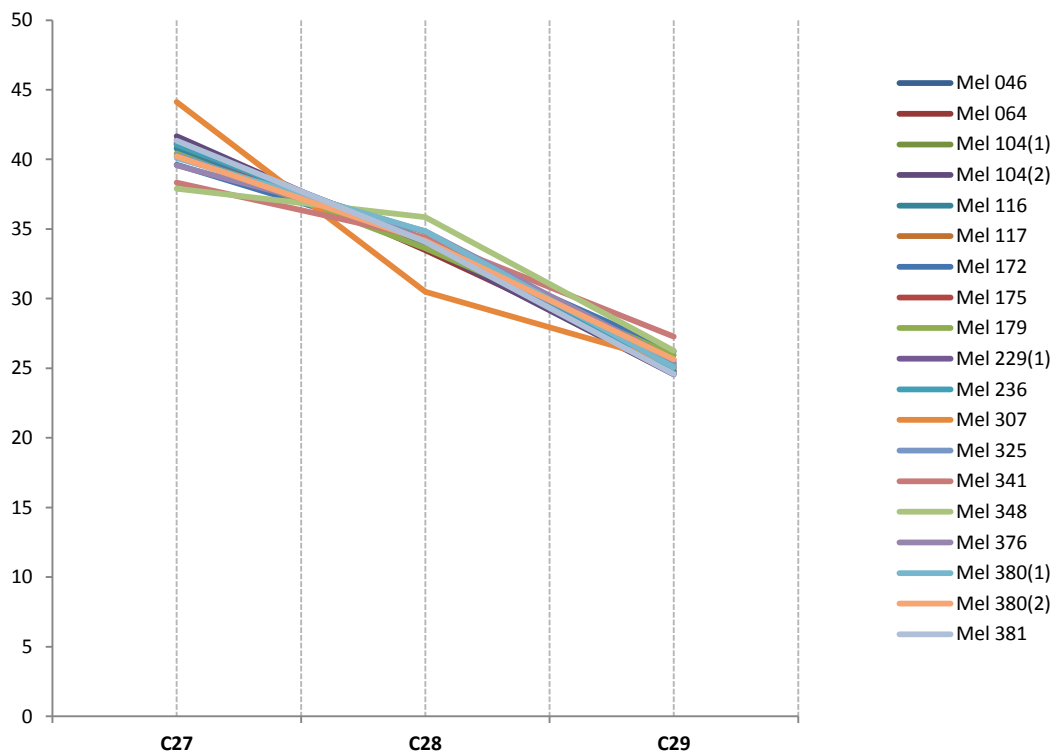


Figura 33. Distribución de esteranos.

Por otro lado, una representación gráfica como la mostrada en la figura 34 basada en el diagrama ternario propuesto por Moldowan *et al.*, (1985), permite



visualizar que las muestras están asociadas a litología del tipo de lutitas marinas y rocas fuente tipo carbonáticas.

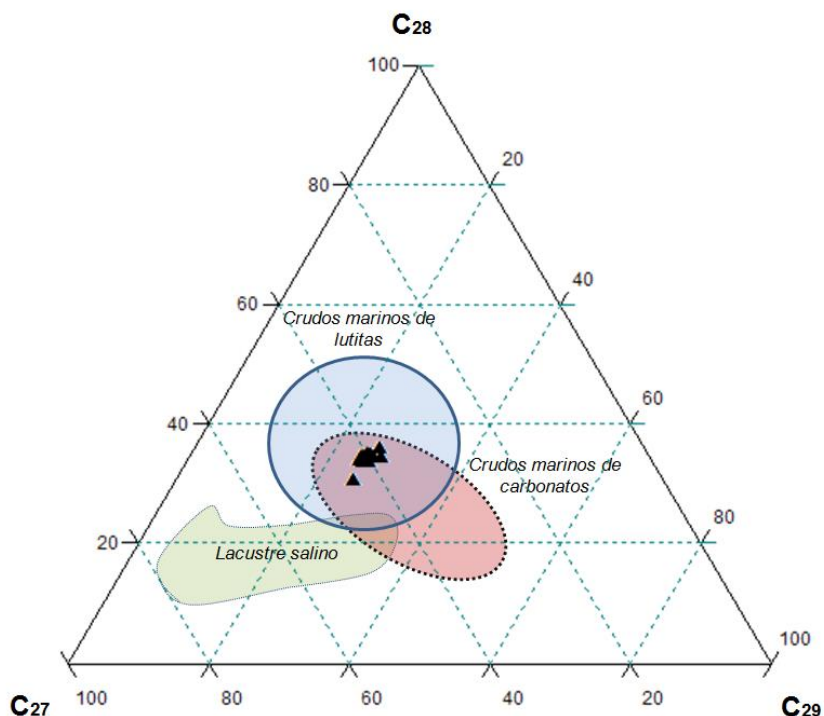


Figura 34. Diagrama triangular de distribución de esteranos para los crudos analizados. Modificado de Moldowan *et al.*, (1985).

En síntesis, los parámetros evaluados hasta ahora apuntan hacia materia orgánica precursora de tipo marina. No obstante la proporción de esteranos señala hacia litologías carbonáticas y lutitas de acuerdo al diagrama ternario. A continuación se presenta parámetros que permiten evaluar detalladamente la litología de la roca fuente y las condiciones redox.

## 5.2.2 Litología de la roca fuente y condiciones redox

### 5.2.2.1 *n*-alcanos e isoprenoides

En la mayoría de los crudos analizados fue posible identificar gran parte de los *n*-alcanos e isoprenoides (figura 35). En aquellos crudos donde estaban en poca proporción se infiere que fueron crudos afectados por procesos secundarios de alteración. La relación pristano/fitano arrojó valores superior a 1. En este caso, cuando la relación presenta valores mayores o cercanos a 1 se sugiere condiciones moderadamente anóxicas, favoreciéndose así la formación de pristano frente a fitano (Lo Mónaco *et al.*, 1999).

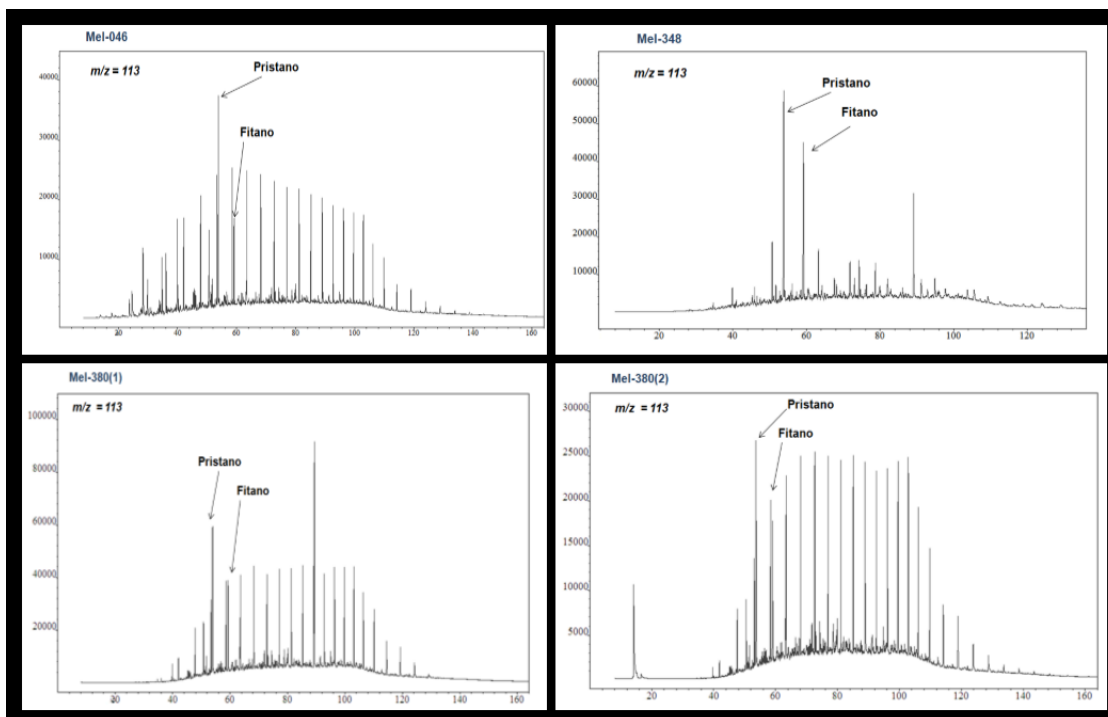


Figura 35. Ejemplos de cromatogramas de masas 113 para algunas de las muestras analizadas.

Por su parte, el gráfico de pristano/ $nC_{17}$  en función de fitano/ $nC_{18}$  (figura 36) indica condiciones predominantemente anóxicas de sedimentación. Es importante tomar en cuenta que relaciones basadas en estos isoprenoides y sus  $n$ -alcanos correspondientes pueden verse afectados por el nivel de madurez térmica del querógeno, diferentes fuentes de materia orgánica (Tissot y Welte, 1984), coelución de otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención (López, 2013) y a efectos de la migración primaria durante la expulsión preferencial de los  $n$ -alcanos frente a los isoprenoides (Leythaeuser y Schwarzkopf, 1986). Las relaciones de pristano/ $nC_{17}$  y fitano/ $nC_{18}$  se calcularon para aquellas muestras en las que se pudieron identificar e integrar los picos, las muestras Mel 104(1), Mel 104(2), Mel 189, Mel 341 y Mel 348 están exentas de este grupo, ya que se encuentran biodegradadas a nivel de afectar pristano y fitano.

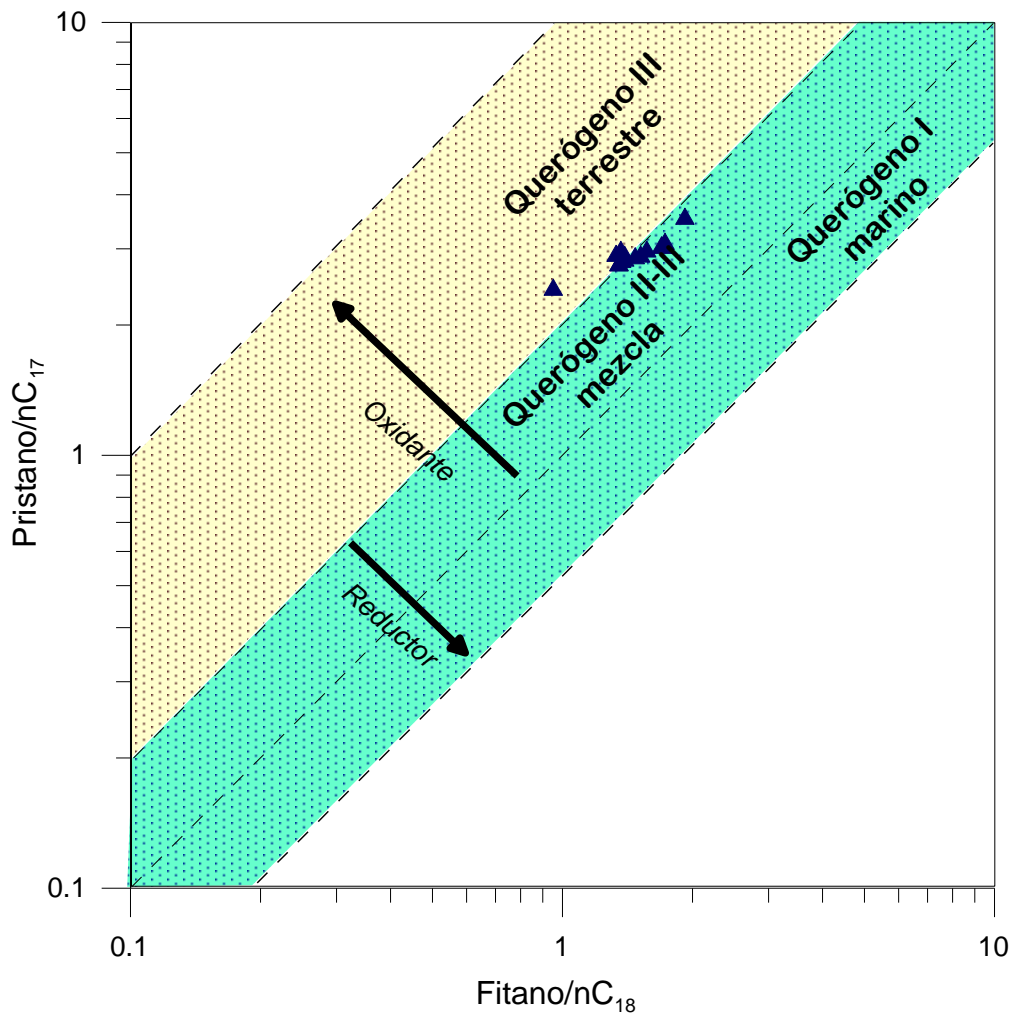


Figura 36. Pristano/ $nC_{17}$  en función de Fitano/ $nC_{18}$  para las muestras analizadas. Las muestras Mel 104(1), Mel 104(2), Mel 189, Mel 341y Mel 348 no están incluidas en el gráfico debido a que no se pudieron identificar los picos correspondientes a los  $n$ -alcanos el fragmentograma  $m/z$  113.

### 5.2.2.2 Terpanos

Los terpanos tricíclicos y su abundancia pueden representarse gráficamente, y así poder distinguir los tipos de roca de fuente que posiblemente originaron los crudos. Al graficar la relación  $C_{24-3}/C_{23-3}$  en función de  $C_{22-3}/C_{21-3}$  es posible discernir entre varias litologías como margas, evaporitas y carbonatos (Peters *et al.*, 2005).

Los datos obtenidos para estas relaciones en las muestras están presentados en la tabla 7.

Tabla 7. Relación entre los terpanos tricíclicos  $C_{22-3}/C_{21-3}$ ,  $C_{24-3}/C_{23-3}$ , pristano/fitano y diasteranos/esteranos.

<b>Muestra</b>	<b><math>C_{22-3}/C_{21-3}</math></b>	<b><math>C_{24-3}/C_{23-3}</math></b>	<b>Pris/Fit</b>	<b>Pris/nC17</b>	<b>Fit/nC18</b>
Mel 046	0,52	0,49	2,35	2,41	0,95
Mel 064	0,54	0,46	1,71	2,81	1,39
Mel 104(1)	0,59	0,46	Biodegradado		
Mel 104(2)	0,56	0,44	Biodegradado		
Mel 116	0,54	0,48	1,71	2,75	1,35
Mel 117	0,55	0,47	1,7	2,88	1,52
Mel 172	0,55	0,48	1,75	2,89	1,33
Mel 175	0,56	0,46	1,6	2,95	1,57
Mel 179	0,56	0,47	1,62	2,85	1,47
Mel 189	0,66	0,39	Biodegradado		
Mel 229(1)	0,56	0,45	1,56	3,08	1,73
Mel 236	0,57	0,46	1,22	3,02	1,70
Mel 307	0,54	0,46	1,08	3,51	1,92
Mel 325	0,54	0,47	1,67	2,74	1,35
Mel 341	0,43	0,59	1,36	Biodegradado	
Mel 348	0,44	0,58	1,35	Biodegradado	
Mel 376	0,54	0,47	1,73	2,79	1,37
Mel 380(1)	0,54	0,49	1,71	2,95	1,37
Mel 380(2)	0,56	0,48	1,45	2,87	1,39
Mel 381	0,55	0,46	1,45	3,01	1,71

La figura 34 ilustra estas relaciones de  $C_{24-3}/C_{23-3}$  y  $C_{22-3}/C_{21-3}$ , e indica el tipo de litología a la cual se encuentran asociados. En este caso, las muestras están dispersas entre margas y lutitas marinas. Sin embargo, es importante considerar que este último parámetro puede verse afectado por la madurez térmica (Peters *et al.*, 2005).

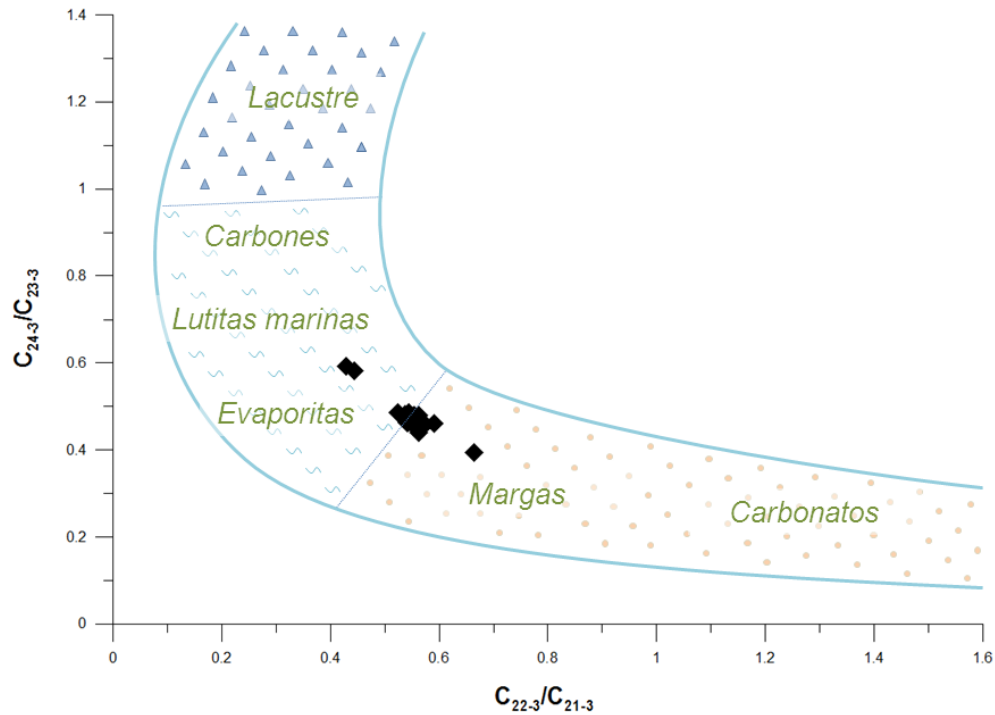


Figura 37. Establecimiento de la litología de la roca fuente basada en las relaciones  $C_{22-3}/C_{21-3}$  y  $C_{24-3}/C_{23-3}$ . Tomado de López, 2013.

Por otra parte, basándose en los parámetros evaluados hasta ahora que respaldan el hecho de que son crudos provenientes de una misma roca fuente, es viable suponer que los valores obtenidos de la relación  $T_s/T_s+T_m$  (tabla 8), los cuales resultaron ser bajos para la mayoría de las muestras (alrededor de 0,20), se asocian a litología de tipo carbonática para la roca fuente que dio origen a los crudos estudiados. Generalmente, esta relación tiende a aumentar al ser catalizada por la presencia de minerales de arcilla (López, 2013).

Tabla 8. Proporción de hopanos extendidos y relación

Muestra	<i>T<sub>s</sub>/T<sub>s+T<sub>m</sub></sub></i>	<i>C<sub>31</sub>(R+S)</i>	<i>C<sub>32</sub> (R+S)</i>	<i>C<sub>33</sub> (R+S)</i>	<i>C<sub>34</sub>(R+S)</i>	<i>C<sub>35</sub>(R+S)</i>	<i>H29/H30 HOPANO</i>	<i>C<sub>35</sub>S/C<sub>34</sub>S</i>
Mel 046	0,82	439886000	280423000	173487000	105868000	126294000	0,70	1,15
Mel 064	0,21	392445000	325192000	183001000	105441000	122540000	0,78	1,14
Mel 104(1)	0,21	43175000	37773000	23103000	14095000	17324000	0,72	1,20
Mel 104(2)	0,2	223397000	186699000	111663000	64555000	75909000	0,79	1,17
Mel 116	0,22	145296000	123310000	71766000	43039000	50354000	0,75	1,15
Mel 117	0,22	130252000	111416000	65872000	39305000	47195000	0,77	1,17
Mel 172	0,63	612868000	460282000	261202000	160513000	189164000	0,98	1,14
Mel 175	0,21	445880000	277540000	166872000	100469000	120262000	0,81	1,21
Mel 179	0,21	440074000	376259000	217768000	127598000	146249000	0,77	1,13
Mel 189	0,2	305539000	249013000	170916000	103178000	152621000	0,90	1,49
Mel 229(1)	0,21	309541000	253653000	154635000	90390000	111190000	0,78	1,24
Mel 236	0,21	437487000	360240000	210610000	124419000	149597000	0,78	1,19
Mel 307	0,2	14142000	11508000	6675000	3467000	4232000	0,73	1,35
Mel 325	0,22	737988000	455462000	272029000	155299000	182773000	0,77	1,15
Mel 341	0,28	315013000	255789000	134473000	80732000	92142000	0,65	1,09
Mel 348	0,26	342217000	206777000	110618000	66184000	79246000	0,61	1,18
Mel 376	0,22	329969000	272430000	164324000	101059000	122286000	0,76	1,20
Mel 380(1)	0,2	896867000	749565000	437343000	249947000	281871000	0,75	1,09
Mel 380(2)	0,22	426833000	347825000	200875000	115440000	134977000	0,76	1,13
Mel 381	0,21	120056000	100245000	61057000	35786000	43795000	0,77	1,21

En este mismo sentido, el gráfico propuesto por Peters *et al.* (2005) es utilizado para establecer la litología de la roca fuente basándose en la relación  $C_{35}S/C_{34}S$  en función de la relación  $C_{29}/C_{30}$  Hopano. En la figura 38, las muestras de este trabajo están distribuidas hacia el extremo superior derecho del gráfico, que corresponde al campo de litología carbonática y margas, donde dado las condiciones anóxicas de sedimentación el  $C_{35}$  puede preservarse.

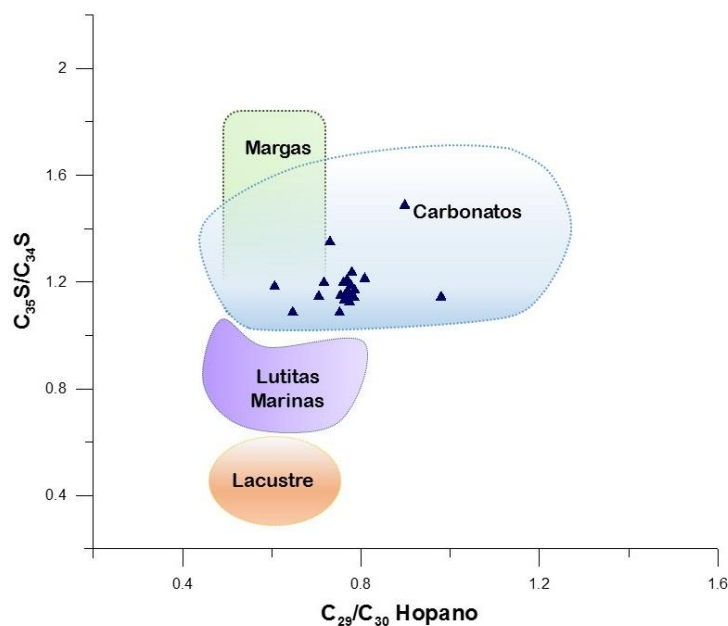


Figura 38. Gráfico para establecimiento de litología según la relación  $C_{35}S/C_{34}S$  vs.  $C_{29}/C_{30}$  Hopano. Tomado de Peters *et al.*, 2005.

Además, los terpanos pentacíclicos presentan una distribución en “V”; es decir el  $C_{35}$  es más abundante respecto al  $C_{34}$  (figura 39 y tabla 8), distribución que es característica de rocas fuente tipo carbonáticas depositadas predominantemente bajo condiciones anóxicas de sedimentación (Peters *et al.*, 2005).

La normalización de las áreas a partir de los cromatogramas de masa 191 para los compuestos desde  $C_{31}$  hasta  $C_{35}$ , permite observar mediante una representación gráfica que todas las muestras analizadas presentan un patrón de distribución en forma de “V” (figuras 39 y 40), lo cual indica que dado las condiciones anóxicas de sedimentación el compuesto  $C_{35}$  logró preservarse más que otros compuestos como el  $C_{34}$  hopano.

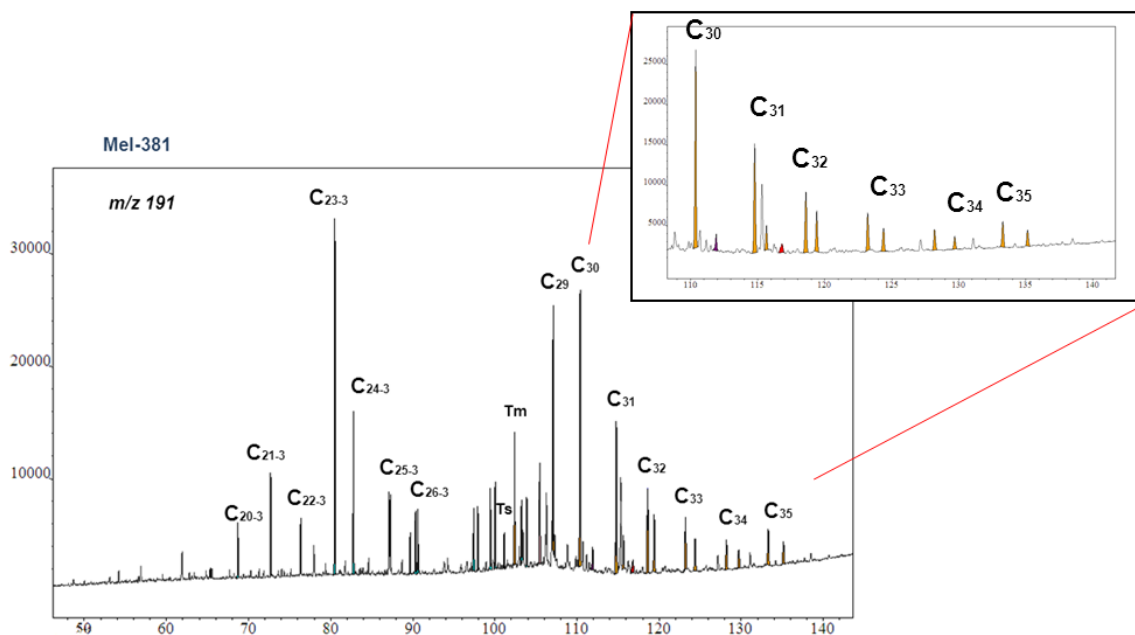


Figura 39. Cromatograma de masas m/z 191 para la muestra Mel-381 donde se aprecia el patrón de distribución de los hopanos extendidos.

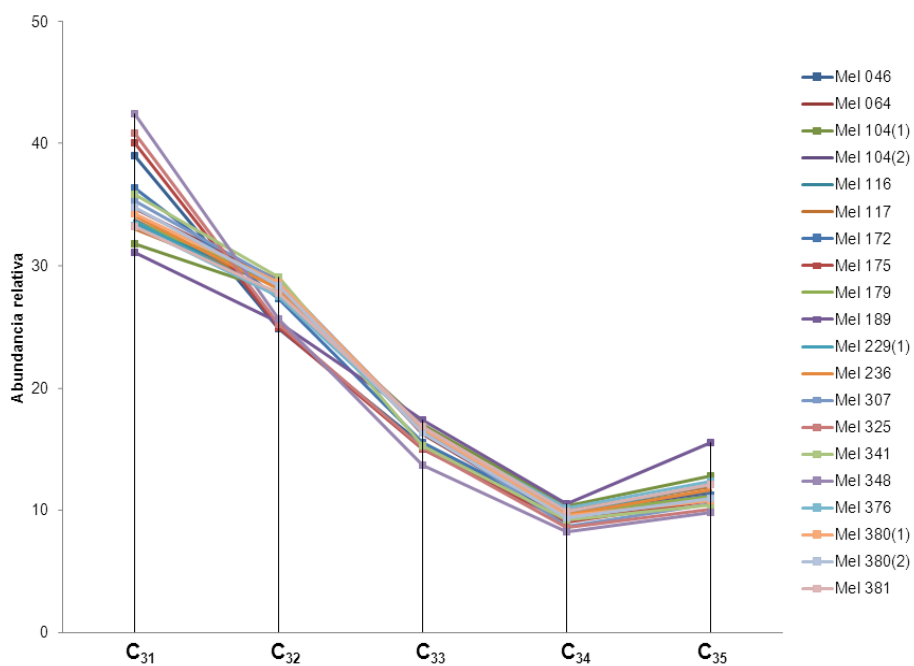


Figura 40. Patrón de distribución de los homohopanos u hopanos extendidos a partir de las proporciones de cada uno de los compuestos.



### 5.2.2.3 Diasteranos y esteranos

La transformación de esteranos a diasteranos es catalizada por la presencia de minerales de arcilla, por lo tanto en rocas fuentes de tipo carbonáticas relacionadas a un ambiente anóxico, la relación diasteranos/esteranos es baja (Mello *et al.*, 1988). Los valores calculados mediante la relación diasteranos/esteranos a partir del cromatograma de masas 217 para las muestras en estudio indican la presencia de litología de tipo carbonática de la roca fuente, lo que coincide con la información obtenida sobre el tipo de roca fuente en los parámetros previamente discutidos.

En la tabla 9 son mostrados los valores de la relación diasteranos/esteranos obtenidos para las distintas muestras. Los cuales oscilan entre 0,23 y 0,43 para la relación diasteranos/esteranos y entre 18,90 y 29,85 para diasteranos/diasteranos+esteranos.

Tabla 9. Relación diasteranos/esteranos.

Muestra	<i>Dias/Est</i>	<i>Dias*100/Dias+Est</i>
Mel 046	0,31	23,84
Mel 064	0,30	23,18
Mel 104(1)	0,27	20,95
Mel 104(2)	0,27	21,08
Mel 116	0,27	21,56
Mel 117	0,32	24,11
Mel 172	0,43	29,85
Mel 175	0,30	23,06
Mel 179	0,27	21,42
Mel 229(1)	0,23	18,90
Mel 236	0,26	20,92
Mel 307	0,29	22,59
Mel 325	0,29	22,43
Mel 341	0,29	22,64
Mel 348	0,31	23,94
Mel 376	0,29	22,67
Mel 380(1)	0,28	21,89
Mel 380(2)	0,27	21,49
Mel 381	0,25	20,30

#### 5.2.2.4 Marcadores aromáticos

Debido a limitaciones con la disponibilidad de los equipos para el análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se seleccionaron 4 muestras representativas para el análisis de hidrocarburos aromáticos. Dichas muestras fueron seleccionadas atendiendo a valores extremos de V, Ni, S y gravedad API, los cuales se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Valores de V, Ni, S y API para la selección de las muestras representativas.

Muestra	V ppm)	Ni (ppm)	S (%)	API
Mel 236	386	87	3,7	7,7
Mel 341	242	57	2,33	13,5
Mel 348	237	57	2,45	14,1
Mel 376	334	79	3,39	10,4

En cuanto al patrón de distribución de dibenzotiofeno y sus isómeros metilados, en las muestras Mel, 236 y Mel 376 se presenta un patrón de distribución de metil-dibenzotiofeno en "V", que indica litología carbonática, mientras que para las muestras Mel 341 y Mel 348 el patrón es en escalera, característico de litología siliciclástica. Las diferencias pueden deberse a variaciones en la madurez térmica o podría indicar la presencia de rocas como lutitas marinas en el origen de estos crudos (López y Lo Mónaco, 2010). En la Formación Querecual han sido reconocido facies siliciclásticas dentro de la columna estratigráfica que pudieran estar ligadas al origen de los crudos (Crespo *et al.*, 1999; Lugo *et al.*, 2009).

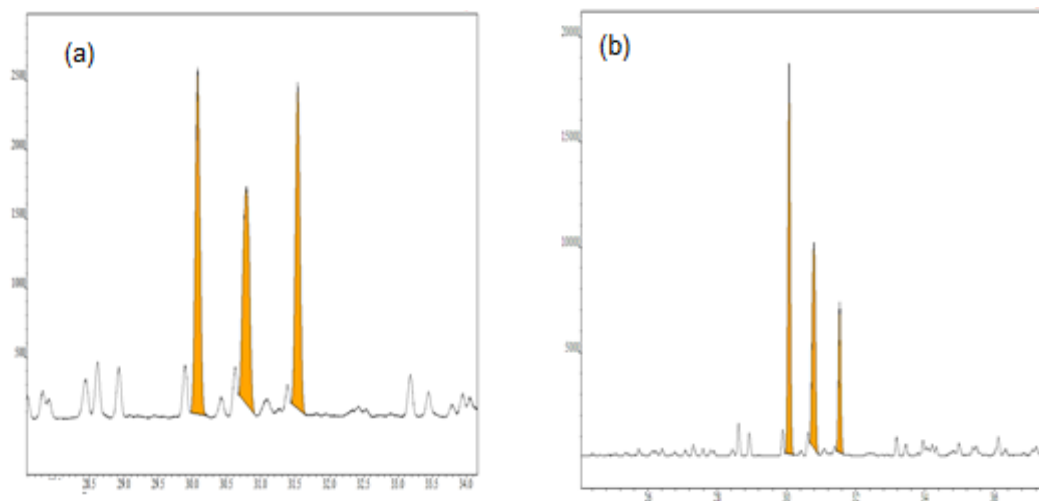


Figura 41. Patrón de distribución de Me-DBT para las muestras Mel 236 y Mel 376 (a) y Mel 341 y Mel 348 (b).

### 5.2.3 Madurez térmica

Diversos parámetros basados en biomarcadores de la fracción de saturados y aromáticos fueron utilizados para establecer el nivel de madurez térmica para los crudos analizados. Entre los ellos están el índice de homohopanos, isomerización de esteranos, CPI y OEP. En la tabla 11 se presentan los resultados de cada uno de ellos.

Tabla 11. Índice de homohopanos, relación moretano/hopano y epimerización del esterano C<sub>29</sub> como indicadores de madurez.

Muestra	IH (%)	M <sub>30</sub> /H <sub>30</sub>	Tric/ Tric+17α Hopanos	C <sub>29</sub> S	C <sub>29</sub> ββ	CPI(1)	OEP(1)
Mel 046	60,86	0,08	59,73	0,63	0,88	1,05	1,00
Mel 064	59,95	0,07	60,09	0,61	0,89	1,05	0,98
Mel 104(1)	60,44	0,08	54,25	0,63	0,89	Biodegradado	
Mel 104(2)	59,84	0,09	56,82	0,59	0,87	Biodegradado	
Mel 116	59,10	0,09	59	0,59	0,86	1,02	0,98
Mel 117	59,68	0,10	58,47	0,63	0,87	1,04	0,99
Mel 172	67,84	0,03	77,89	0,61	0,95		
Mel 175	62,76	0,07	59,67	0,60	0,90	1,03	1,00
Mel 179	59,19	0,08	55,17	0,59	0,88	1,05	0,97
Mel 189	60,17	0,09	63,54	Biodegradado			
Mel 229(1)	60,72	0,07	55,91	0,60	0,89	1,24	1,08

Mel 236	60,33	0,07	55	0,57	0,89	1,37	1,14
Mel 307	60,98	0,08	57,54	0,62	0,89	0,84	1,04
Mel 325	61,05	0,07	56,89	0,61	0,90	1,02	0,98
Mel 341	61,42	0,08	70,35	0,44	0,84	Biodegradado	
Mel 348	60,88	0,08	68,77	0,55	0,87	Biodegradado	
Mel 376	60,99	0,08	57,15	0,59	0,89	Biodegradado	
Mel 380(1)	60,73	0,07	55,57	0,58	0,89	1,44	1,16
Mel 380(2)	61,86	0,07	57,59	0,58	0,89	1,02	0,97
Mel 381	60,20	0,10	56,48	0,62	0,86	5,40	2,93

### 5.2.3.1 *n*-alcanos e isoprenoides

El índice preferencial de carbono (CPI) y el índice de preferencia par-impar (OEP) arrojan valores cercanos a 1 (tabla 11), esto sugiere pero no indica que el crudo es maduro. Los datos proporcionados por estas relaciones pueden ser afectadas por factores como la fuente de materia orgánica y las condiciones redox en el ambiente de sedimentación (Peters et al., 2005; Scalan y Smith, 1970 en López 2013).

### 5.2.3.2 Terpanos

El índice de homohopanos para el C<sub>32</sub> 17 $\alpha$ -hopano es una herramienta útil para establecer la madurez térmica de la roca fuente, partiendo de la estabilidad del isómero S y el R (Seifert y Moldowan 1980 en López 2015). Los valores de índice de homohopanos están entre 59 y 60% para todas las muestras, lo que las ubica en una etapa temprana de generación de la roca fuente.

La relación terpanos tricíclicos/terpanos tricíclicos + 17 $\alpha$ Hopanos es utilizada como parámetro de madurez térmica y está fundamentada en la mayor desorción de estos terpanos en el querógeno respecto a los pentacíclicos a medida que avanza la madurez térmica (Peters *et al.*, 2005). La relación debe emplearse en crudos o bitúmenes de facies orgánicas similares (López, 2013). Para las muestras analizadas, los valores en promedio están entre 55 y 60% lo que indica madurez temprana de la roca fuente.

Además, la relación  $Ts/Ts+Tm$  está basada en la estabilidad que presenta el 18 $\alpha$ -22, 29,30-Trisnorneohopano (Ts) frente al 17 $\alpha$ -22,29,30-Trisnorhopano (Tm) a medida que avanza la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1978). Como se puede apreciar en la tabla 8, los valores de  $Ts/Ts+Tm$  están alrededor de 0,20 para 18 de las muestras, lo cual indica similar nivel de madurez para los crudos analizados, asociado a una etapa de generación temprana a inmadura. Es importante considerar que, al ser una relación cuyo incremento es catalizado por la presencia de minerales de arcilla, en este caso, los valores pueden estar siendo afectados por la variable de litología. Sin embargo, los datos para los crudos obtenidos pueden ser empleados para establecer una comparación en cuanto a madurez térmica entre ellos, y en este particular es similar para todos.

Por su parte, la relación Moretano/Hopano ( $C_{30}17\beta$ , 21 $\alpha$ (H)-moretano/ $C_{30}17,\beta 21\alpha$ (H)-hopano) se hace cada vez más pequeña con el incremento de la madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1980). Los valores obtenidos (tabla 10) están alrededor de 0,08 lo cual permite ubicar las muestras en un punto cercano al máximo de la ventana de petróleo.

### 5.2.3.3 Epimerización de esteranos

Otro indicador de madurez térmica de la roca fuente lo representan la estabilidad térmica de los diversos isómeros del esterano  $C_{29}$  identificados en el fragmentograma  $m/z$  217. Esta relación está basada en el incremento de la concentración del isómero 20S frente al 20R a medida que avanza la madurez. Los valores de la expresión del esterano regular  $C_{29}20S = \alpha\alpha 20S * 100 / (\alpha\alpha 20S) + (\alpha\alpha 20R)$  varían desde 0,55 hasta 0,63, indicando que han alcanzado el equilibrio térmico para los isómeros, y ubicando así las muestras en la ventana de petróleo.

Igualmente, para el esterano  $C_{29}\beta\beta$  los valores obtenidos para la relación  $\beta\beta/\beta\beta+\alpha\alpha$  varían desde 0,60 hasta 0,65 (tabla 11). A pesar de ser valores cercanos al equilibrio de los isómeros, permiten establecer que la roca fuente ha alcanzado el nivel de madurez térmica conocido como ventana de petróleo.

### 5.2.3.4 Marcadores aromáticos

Para las 4 muestras de la fracción de hidrocarburos aromáticos que fueron analizadas se emplearon parámetros basados en esteranos triaromáticos,

fenantreno y metil-fenantreno para establecer la madurez térmica. En este caso no fueron empleados los esteranos monoaromáticos debido a complicaciones en cuanto a su identificación en los cromatogramas.

La detección de los esteranos triaromáticos en el fragmentograma m/z 231 permitió calcular la relación:

$$TAS = \frac{TAS I}{TAS I + TAS II}$$

Donde TAS I representa la suma de los esteranos C<sub>20</sub> y C<sub>21</sub> y TAS II la de los esteranos de C<sub>26</sub> a C<sub>28</sub>. A medida que avanza la madurez térmica, se pierde la cadena alifática de los esteranos triaromáticos que poseen 26, 27 y 28 átomos de carbono (TAS II), dando lugar a la formación de triaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono (TAS I) (Peters y Moldowan, 1993). Los valores calculados se presentan en la tabla 12 y oscilan entre 10 y 13% siendo las muestras Mel 341 y Mel 348 las más maduras tomando en cuenta las leves diferencias numéricas en este parámetro de madurez. En este sentido, todas las muestras están ubicadas en el inicio de la ventana de petróleo.

Por otro lado, se calculó el índice de metil-fenantreno (ImeF-1) para las 4 muestras de hidrocarburos aromáticos analizadas, a partir de la identificación de las señales correspondientes en los fragmentogramas m/z 178 y m/z 192. Con el índice de metil-fenantreno calculado y a partir de este último valor se determinó la reflectancia de vitrinita calculada (Rc) mediante la ecuación ubicada en el extremo izquierdo del gráfico (figura 42). La reflectancia calculada oscila entre 0,67 y 0,71 (tabla 12) para las muestras, ubicándolas en el inicio de la ventana de petróleo (figura 42), y coincidiendo con otros parámetros mencionados anteriormente que indican este nivel de madurez.

Tabla 12. Relaciones para hidrocarburos aromáticos

Muestra	TAS	ImeF-1	Rc	IMeDBT
Mel 236	0,11	0,49	0,69	0,52
Mel 341	0,12	0,51	0,71	0,73
Mel 348	0,13	0,46	0,67	0,73
Mel 376	0,11	0,45	0,69	0,57

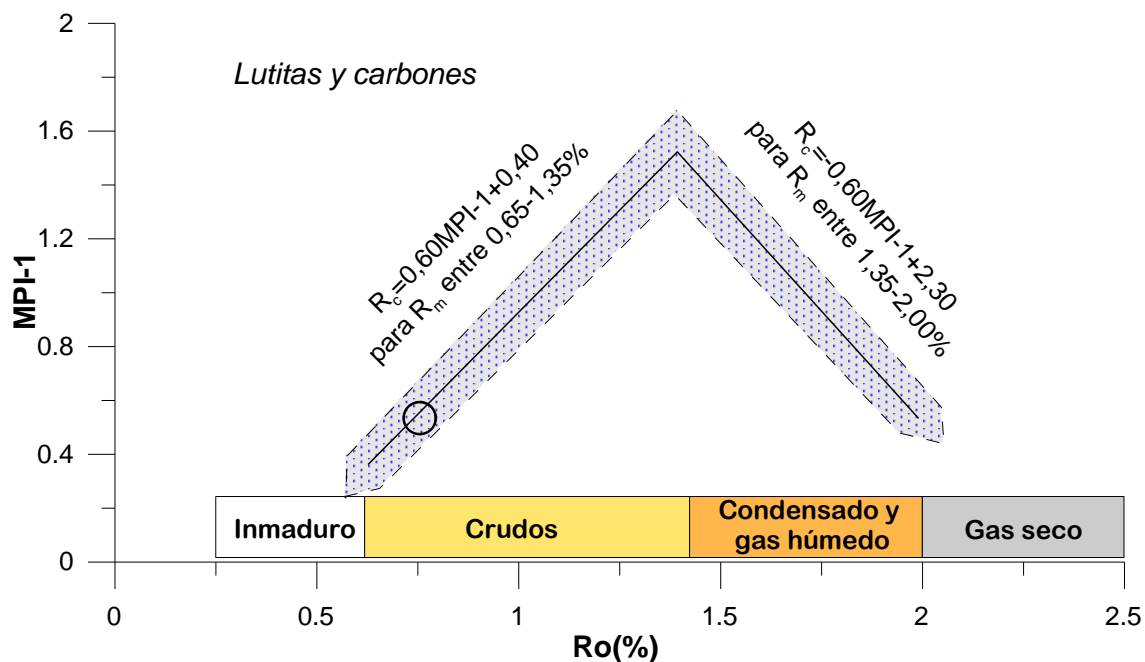


Figura 42 .Gráfico para la reflectancia de vitrinita calculada. Las muestras analizadas están ubicadas en el intervalo representado por el círculo negro. Modificado de Radke *et al.*, 1986.

Los valores de IMeDBT calculado mediante 4-/4-+1-MeDBT poseen valores superiores a alrededor de 0,5 (tabla 12) para las muestras Mel 376 y Mel 236 y de 0,73 para Mel 341 y Mel 348, lo indica que estas últimas son más madura térmicamente respecto a las otras dos.

En líneas generales, la mayoría de los parámetros basados en el análisis de biomarcadores indican una madurez temprana a inicio de ventana de petróleo para la roca fuente que dio origen a estos crudos (figura 43).

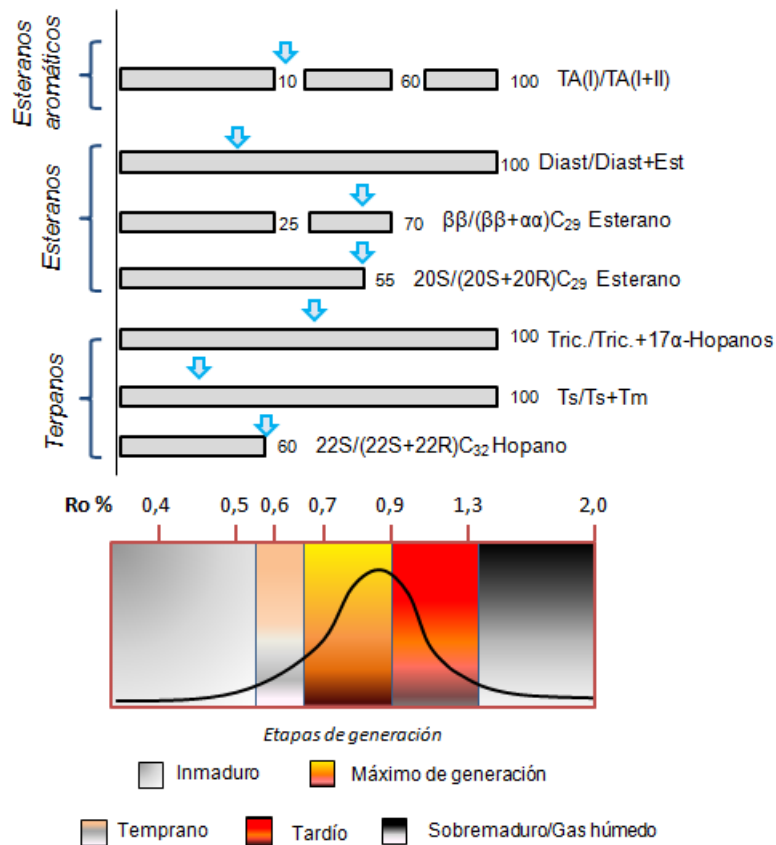


Figura 43. Ubicación de los parámetros basado en esteranos aromáticos, esteranos y terpanos en función de las escalas de madurez térmica. Modificado de Tissot y Welte (1984).

#### 5.2.4 Nivel de biodegradación

El establecimiento del nivel de biodegradación de un crudo a partir de biomarcadores se basa en susceptibilidad de diversos compuestos ante el ataque de comunidades de bacterias. Dicha susceptibilidad puede variar de un compuesto a otro dependiendo de factores como el número de átomos de carbono y la configuración óptica o estructural del compuesto (Peters *et al.*, 2005).

Los biomarcadores siguen un orden casi secuencial de biodegradación a partir del cual se puede establecer el grado de alteración que poseen. En la tabla 13 se presentan una serie de compuestos y su grado de alteración, a partir del cual es permisible indicar el nivel de biodegradación de los crudos.



Para la mayoría de las muestras analizadas están intactos *n*-alcanos en el intervalo de 16 a 30 átomos de carbono aproximadamente. No obstante, es notable la presencia de UCM (*Unresolved Complex Mixture*) que marca el inicio del proceso de biodegradación, o bien podría indicar mezcla de crudos. En cuanto a los isoprenoides, se pueden apreciar en la mayoría de las muestras, excepto en tres de ellas, las cuales presentan un nivel de biodegradación superior ya que no hay *n*-alcanos y también se observan hopanos demetilados en el cromatograma de masas *m/z* 177. Dichas muestras pueden ubicarse en un nivel 4 o hasta 8 aproximadamente en la escala de Peters y Moldowan (1993).

En la gran mayoría de los crudos analizados, los esteranos y diasteranos permanecen intactos sin alteración, como se aprecia en la figura 44 (tabla 13). En una de las muestras (Mel 307) los esteranos presentan un leve levantamiento de la línea base, mientras que para el crudo Mel 189 han sido severamente alterados. En general los diasteranos aún no fueron afectados en las muestras antes mencionadas. Por lo cual estas dos últimas pueden ser asignadas a un nivel 5-6 (Mel 307) y 8 (Mel 189) en la escala de Peters y Moldowan (1993) para crudos biodegradados.

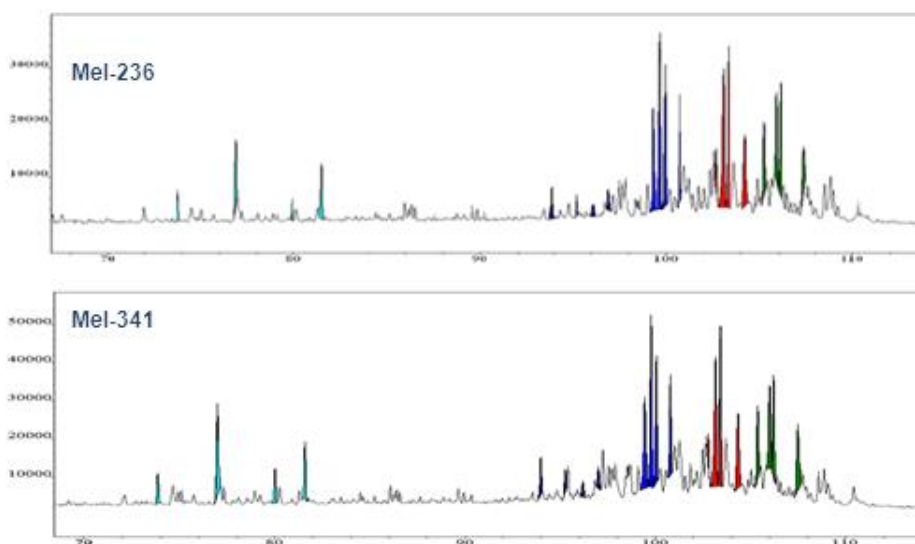


Figura 44. Fragmentogramas *m/z* 217 correspondientes a los esteranos donde no hay alteración aparente.

Tabla 13. Alteración de diversos compuestos en las muestras analizadas

Muestra	<i>n</i> -alcanos	UCM	Isoprenoides	Terpanos	Esteranos	25-Norhopanos	Diasteranos
Mel 046	Presentes	Suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 064	Presentes	Suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 104(1)	Ausentes	Suave	Presentes en baja concentración	Alterados parcialmente	Intactos	SI	Intactos
Mel 104(2)	Ausentes	Suave	Presentes en baja concentración	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 116	Presentes	NO	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 117	Presentes	SI	Presentes	Intactos	Intactos (UCM)	SI	Intactos
Mel 172	Presentes	suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 175	Presentes	si	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 179	Presentes	si	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 189	Ausentes	Suave	Ausentes	Intactos	Alterados	SI	Intactos
Mel 229(1)	Presentes	suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 236	Presentes	Suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 307	Presentes en baja concentración	SI	Presentes	Alterados	Intactos (con UCM)	SI	intactos (con UCM)
Mel 325	Presentes	suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 341	Presentes en baja concentración	SI	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 348	Presentes en baja concentración	Suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 376	Presentes	SI	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 380(1)	Presentes en baja concentración	Suave	Presentes	Intactos	Intactos (UCM)	SI	Intactos
Mel 380(2)	Presentes	Suave	Presentes	Intactos	Intactos	SI	Intactos
Mel 381	Presentes en baja concentración	NO	Presentes en baja concentración	Intactos	Intactos (UCM)	SI	Intactos

La presencia de 25-Norhopano y hopanos demetilados es notable en todas las muestras. Al comparar el cromatograma de masas 191 (terpanos) con el 177 (hopanos demetilados) es posible visualizar que en ambos se nota esta serie de compuestos, tanto para un crudo con bajo nivel de biodegradación y *n*-alcanos intactos (Mel 046) como para otro con un nivel superior (Mel 189) donde han sido afectado también los esteranos (figuras 45 y 46).

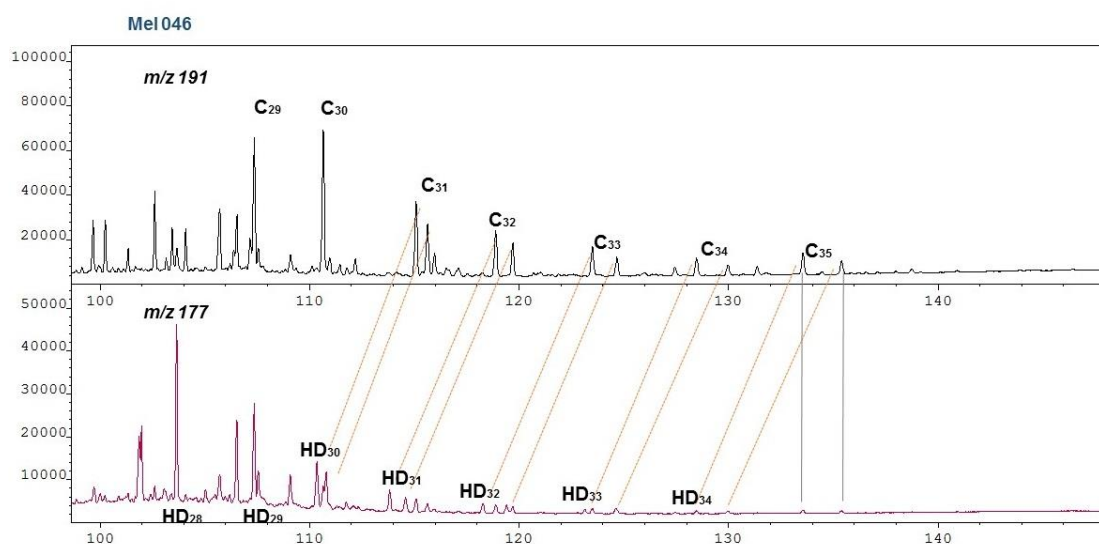


Figura 45. Comparación de cromatograma de masas 191 (línea negra) con el cromatograma de masas 177 (línea roja) para la muestras Mel 046.

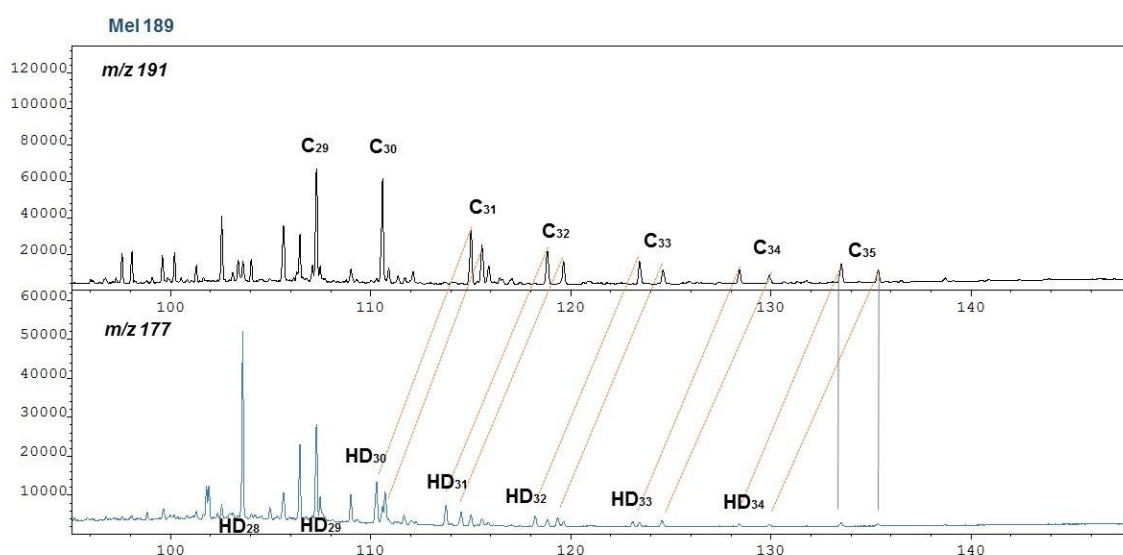


Figura 46. Comparación de cromatograma de masas 191 (línea negra) con el cromatograma de masas 177 (línea azul) para la muestras Mel 189, la cual es una de las más biodegradadas.

La serie de los 25-norhopanos son un conjunto de compuestos que por lo general van desde C<sub>26</sub> hasta C<sub>34</sub> y son estructuralmente equivalentes a los hopanos regulares, excepto por la ausencia de un grupo metil en la posición C-10 de los hopanos. Con la pérdida del grupo metilo, ocurre una disminución en el peso molecular del compuesto, y por lo tanto en su tiempo de retención. La presencia de estos compuestos implica un nivel de biodegradación igual o mayor a 6 en la escala de Peters y Moldowan (1993) (Peters *et al.*, 2005).

Evidentemente, existe similitud entre los cromatogramas m/z 177 de las figuras 45 y 46, observándose un desplazamiento notable de los compuestos en cuanto a su tiempo de retención como otros reportados en crudos del oriente de Venezuela (Peters *et al.*, 2005; López y Lo Mónaco 2010).

Tomando en cuenta las consideraciones antes mencionadas asociadas a las propiedades como gravedad API y concentración de azufre, los crudos analizados han sufrido efectivamente procesos de biodegradación. Dado que aún se ven compuestos sin alteración, no se descarta la posibilidad de mezcla de crudos en el yacimiento.

### **5.3 Otras escalas de biodegradación**

Para las cuatro muestras cuyos biomarcadores aromáticos fueron analizados mediante CG-EM se les realizó una aproximación del nivel de biodegradación mediante la escala de MANCO (*Molecular Analysis and Numerical Classification of Oils*). Esta escala fue propuesta por Larter *et al.*, en 2012 ante la necesidad de crear una escala que proporcionara mayor resolución en los estudios de crudos pesados y extrapesados con nivel de biodegradación entre 4 y 8 en la escala de Peters y Moldowan.

La escala de Manco está fundamentada en la reactividad de ocho diferentes clases de compuestos (tabla 14) y sus diversos niveles de alteración que, al ser tratados mediante un algoritmo matemático dan como resultado un número específico que va desde 0 a 999. Dicho algoritmo se basa en los números de Manco 1 y 2 (MN1 y MN2).

$$MN1 = \sum(\text{Valor de clase}_i \times 5^i)$$

$$MN2 = \frac{[(\text{número de clases de compuestos}) + \log_5(MN1) \times (\text{máximo de la escala} - 1)]}{(\text{número de clases de compuestos})}$$

Para el valor de clase corresponde un número asignado visualmente de 0 a 4 para cada compuesto, siendo:

0-Pristino

1-Ligero

2-Moderado

3-Severo

4-Degradado totalmente

El número *i* corresponde a las clases expuestas a continuación:

Tabla 14. Categorías de compuestos empleados para la escala que demuestran la resistencia a la alteración.

<i>i</i>	Tipo de compuestos	Ion
0	Alquil tolueno	105
1	C <sub>0-1</sub> (Naftaleno y metilnaftaleno N+MN)	128 + 142
2	C <sub>2</sub> (Dimetilnaftalenos)	156
3	C <sub>3</sub> (Trimetilnaftalenos)	170
4	Metil- dibenzotiofeno (MeDBT)	198
5	C <sub>4</sub> (Tetrametilnaftaleno)	184
6	C <sub>0-2</sub> fenantrenos	178+192+206
7	Esteranos	217

En la tabla 15 se presentan los valores asignados a cada clase compuestos empleados para la determinación de la escala. Previo a las consideraciones generales tomadas en cuenta para asignar cada uno de los valores.

Tabla 15. Valores asignados para clase de compuestos con los MN1 y MN2 obtenidos.

Muestra	Compuesto								MN1	MN2
	Alquil-tol	C <sub>0-2</sub> (N + MN)	C <sub>2</sub> N	C <sub>3</sub> N	MeDBT	C <sub>4</sub> -N	C <sub>0-2</sub> F	Esteranos		
Mel 236	4	4	3	0	0	1	0	0	99	628
Mel 341	4	4	3	3	0	3	0	0	9849	714
Mel 348	4	4	3	4	0	3	0	0	9974	715
Mel 376	4	4	3	1	0	1	0	0	3349	631

Para el ion 105 correspondiente a los compuestos alquil toluenos no se observan señales en los cromatogramas hasta cierto tiempo de retención. En tal caso, la ausencia de estos compuestos puede ser debida a procesos de alteración como lavado por aguas, donde la solubilidad de compuestos de bajo peso molecular como benceno, xileno y tolueno hace que sean removidos antes que otros (Volkman, 1984). Para todas las muestras se asignó el valor de 4 de totalmente degradado ya que no son apreciados completamente las señales correspondientes a los compuestos alquil tolueno como se observa en el ejemplo de la figura 47a.

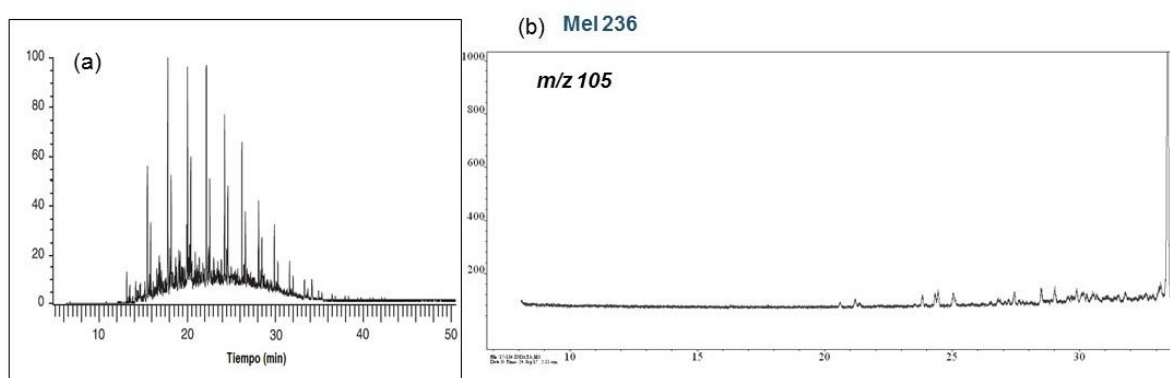


Figura 47.(a) Patrón de distribución de alquil toluenos en una muestra sin alteración. Tomado de Albaiges *et al.*, 2013. 47 (b) Cromatograma de masas m/z 105 de la muestra Mel 236 como ejemplo. Todas las muestras prácticamente no presentan compuestos de alquil tolueno antes de los 30 minutos de tiempo de retención.

Por su parte, para el fragmentograma compuestos por los iones 128+142 (naftaleno y metilnaftaleno) prácticamente no se observan señales. Debido a la baja intensidad que presentan también les fue asignado el número 4 (totalmente degradados) a todas las muestras (figura 48). Estudios previos han establecido que el

número de sustituyentes en los compuestos aromáticos así como el número de anillos están directamente relacionados con su resistencia a la biodegradación. Por lo tanto, aquellos que poseen un mayor número de sustituyentes alquílicos en su estructura serán los menos susceptibles a ser atacados por las bacterias. Ha sido establecido que el naftaleno y metil naftaleno son más susceptibles que los di, tri y tetrametilnaftaleno respectivamente (Huang., 2004; Asif., 2009). Es de esperarse entonces, que estos compuestos detectados en el fragmentograma 128+142 sean unos de los primeros en ser removidos a medida que avanza el proceso de biodegradación.

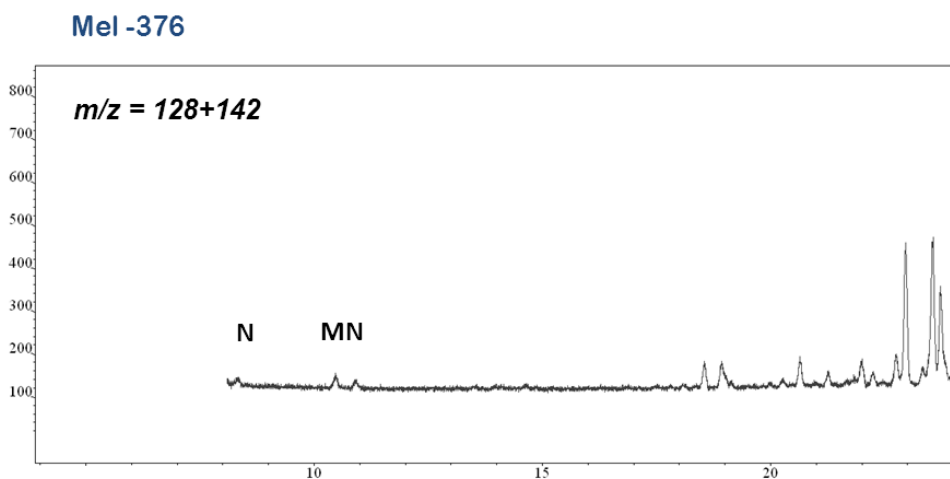


Figura 48. Fragmentograma  $m/z$  128+142 de la muestra 376 (como ejemplo de las demás) donde los picos de naftaleno (N) y metilnaftaleno (MN) han sido removidos casi en su totalidad.

Para el fragmentograma  $m/z$  156 correspondiente a los dimetilnaftalenos se observan las señales de 2,6+2,7( $\beta\beta$ )  $C_2N$  junto a 1,3+1,7 $C_2N$ , es por ello que se le asignó el valor de clase 3 para todas las muestras (figura 49).

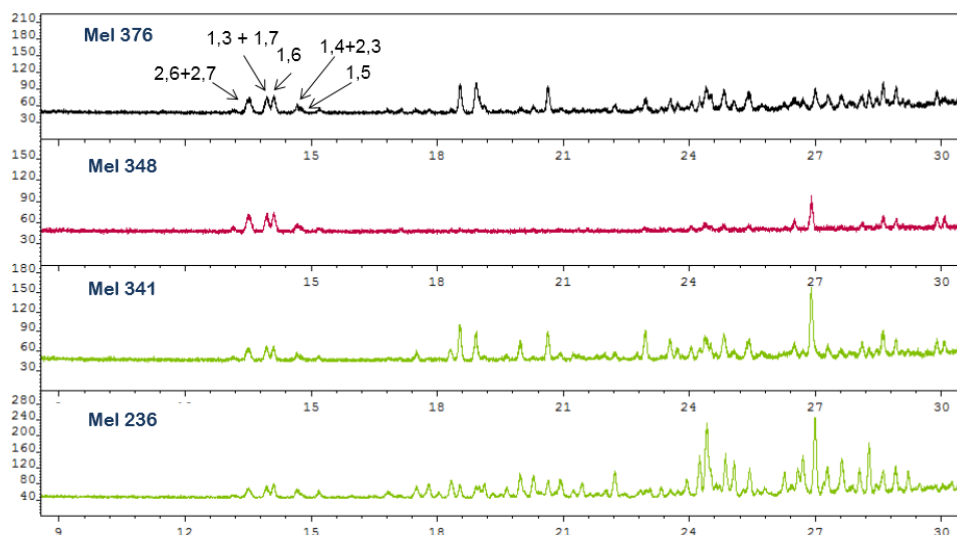


Figura 49. Cromatogramas de masas m/z 156 para los dimetilnaftaleno (C<sub>2</sub>N).

A medida que avanza el proceso de biodegradación, los hidrocarburos aromáticos con sustituyentes alquílicos de cadenas cortas y menor cantidad de anillos aromáticos son biodegradados más rápido antes que los de cadena larga y mayor número de anillos (Bao, 2009). Para casos de biodegradación avanzada, los trimetilnaftalenos C<sub>3</sub>N son afectados y removidos en mayor proporción en comparación a los dimetilnaftalenos C<sub>2</sub>N. Esto puede ser indicativo de proceso de demetilación de los C<sub>3</sub>N a mayores niveles de biodegradación o puede estar reflejando mezcla de crudos (Huang, 2004).

En el cromatograma de masas m/z 170 fueron identificadas las señales que corresponden a los trimetilnaftalenos (figura 50). Para esta clase de compuestos, el más estable termodinámicamente es el 2,3,6-TMN (pico 4 en figura), mientras que uno de los isómeros más inestables es el 1,2,5-TMN (pico 7 en figura) el cual tiende a ser abundante en muestras de crudos de baja madurez térmica como los que se están analizando (Van Aarssen et al., 1999). Cuando los crudos sufren biodegradación ocurre la tendencia contraria y la susceptibilidad ante este proceso sigue el orden (de más susceptible a menos): 2,3,6-TMN>1,3,6-TMN>1,3,7-TMN; 1,2,5-TMN; 1,2,7-+1,6,7-+1,2,6-TMN>1,3,5-+1,4,6-TMN>1,2,3-TMN;1,2,4-TMN (Huang et al., 2004).



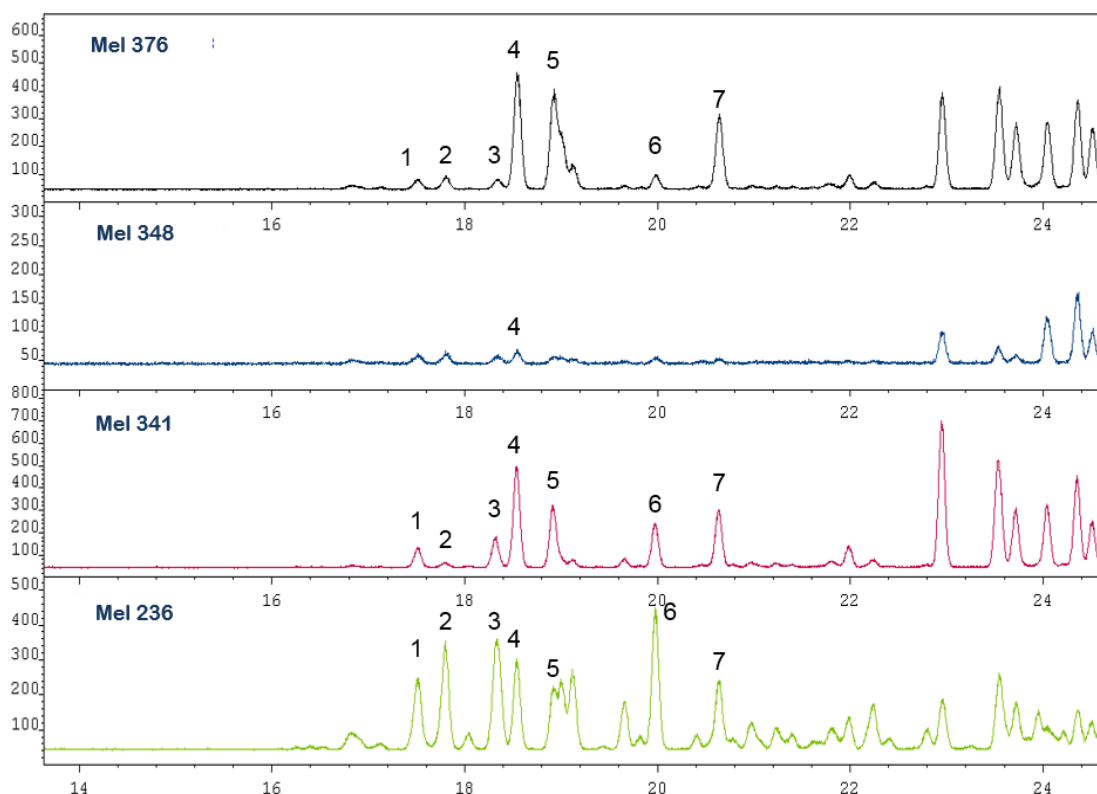


Figura 50. Distribución de trimetilnaftalenos en las muestras. 1:1, 3,7-TMN. 2: 1, 3,6-TMN. 3: 1, 3,5-TMN. 4: 2, 3,6-TMN. 5: 1, 2,7+1, 6,7+1, 2,6-TMN. 6:1, 2,4. 7:1, 2,5-TMN.

Para la muestra Mel 376 el 1,3,6 TMN (pico 2) ha sido removido pero el 2,3,6-TMN (pico 4) aún no ha sido afectado, por esta razón se le asignó el número 1 (ligero). En el caso de la muestra Mel 348 todas las señales han sido severamente afectadas por lo que le fue asignado el numero 4 (figura 50). Para el crudo Mel 341 el 1,3,6-TMN (pico 2) ya ha sido removido completamente mientras que aún se observa el 2,3,6-TMN (pico 4). Por su parte el 1,2,5-TMN se ve afectado por la biodegradación presentado una abundancia menor por lo que a esta muestra le fue asignado el número de clase 3. Por último, en el crudo Mel 236 los picos permanecen prácticamente intactos sin mostrar alteración aparente de los mismos, por lo que se le asignó 0.

Evidentemente las muestras presentan un orden de alteración diferente para los compuestos, esto puede ser debido a variaciones en las comunidades de bacterias que biodegradan el crudo (Seo *et al.*, 2006; Frassinetti *et al.*, 1998 en Lopez 2014).

Por su parte los MeDBT (Metildibenzotiofeno) observados en el fragmentograma m/z 198 presentan señales intactas, por los que le fue asignado el

valor de clase 0 (figura 51). En el caso de crudos biodegradados la concentración del 4-MeDBT tiende a disminuir respecto al 1-MeDBT y al 2+3-MeDBT (Bao *et al.*, 2009).

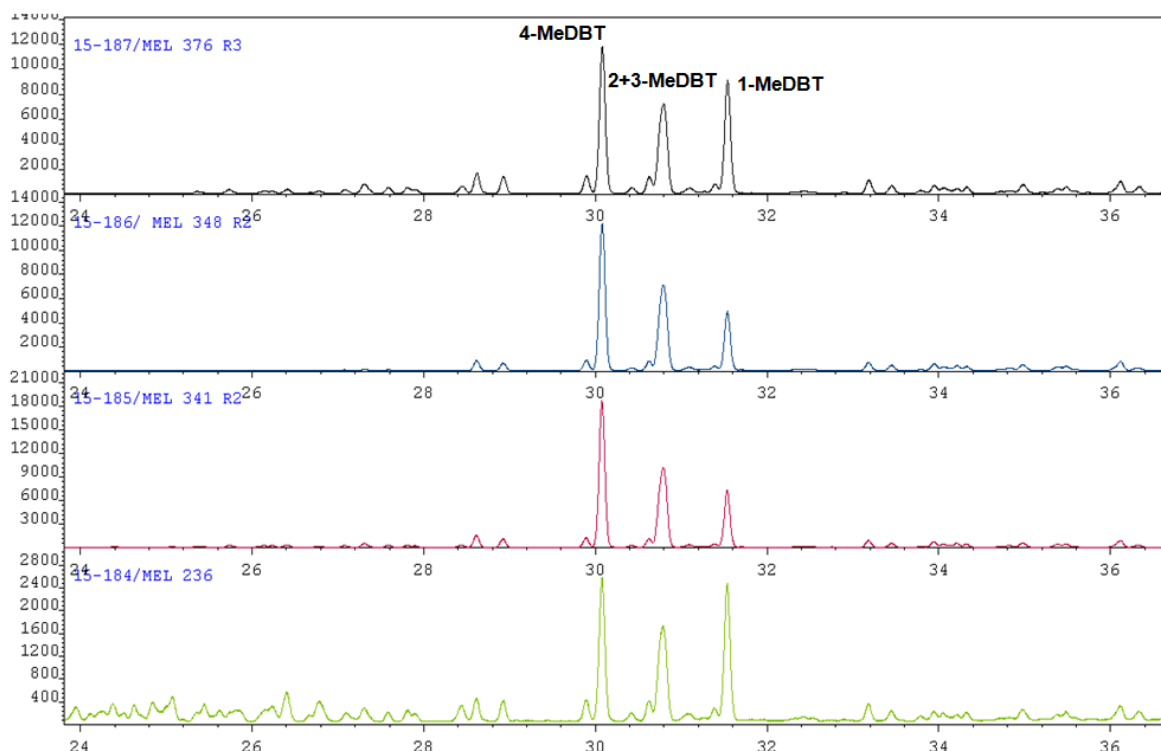


Figura 51. Cromatogramas de masas  $m/z=198$  para las muestras analizadas con la distribución de Me-DBT.

Los compuestos tipo alquil naftalenos son unos de los componentes mayoritarios en la fracción de hidrocarburos aromáticos, su abundancia decrece de forma gradual desde los  $C_0N$  hasta  $C_4N$  para crudos no biodegradados (Bao *et al.*, 2009). En crudos biodegradados la abundancia relativa decrece gradualmente desde  $C_2N$ ,  $C_3N$  hasta  $C_4N$  y el compuesto más abundante es 1,2,5,6-tetrametilnaftaleno el cual es el más inestable termodinámicamente (Bao *et al.*, 2009).

En el fragmentograma  $m/z=184$  para los tetrametilnaftalenos ( $C_4N$ ) también fueron asignados diversos números para cada muestra (tabla 14). Los crudos donde los picos están más alterados son el Mel 341 y Mel 348 (figura 52).

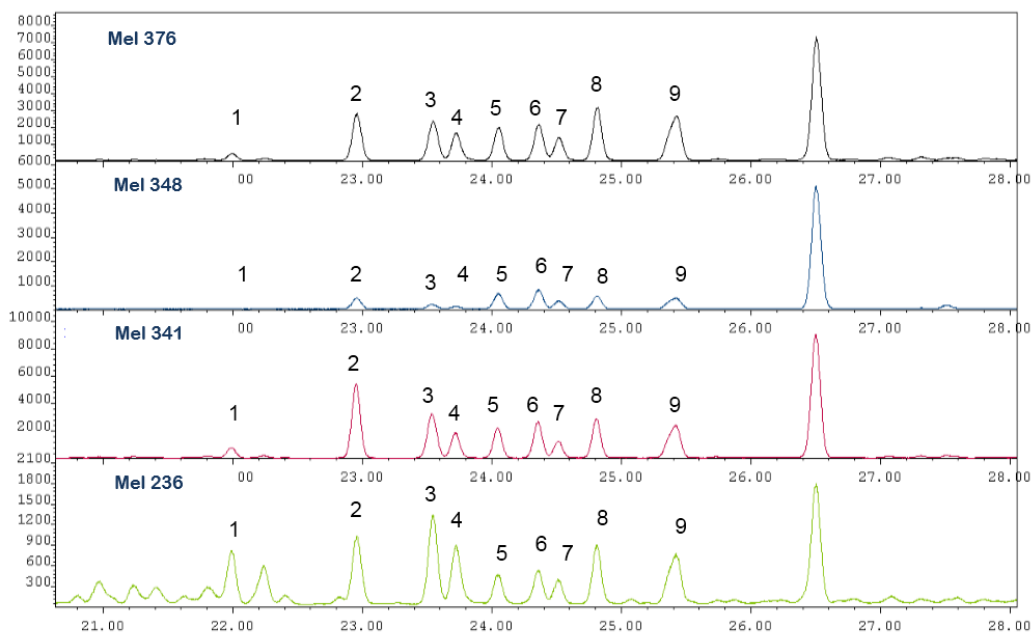


Figura 52. Distribución de tetrametil naftalenos ( $m/z$  184) para las muestras analizadas. 1: 1,3,5,7-TeMN; 2: 1,3,6,7-TeMN; 3: 1,2,4,6 1,2,4,7 1,4,6,7-TeMN; 4: 1,2,5,7-TeMN; 5: 2,3,6,7-TeMN; 6: 1,2,6,7-TeMN; 7: 1,2,3,7-TeMN; 8: 1,2,3,6-TeMN; 9:1,2,5,6 1,2,3,5-TeMN.

La abundancia relativa del 1,2,5,6-TeMN (pico 9 en la figura 52) aumenta de manera directamente proporcional al nivel de biodegradación, lo cual refleja su resistencia a este proceso. Por el contrario, la abundancia de 1,2,3,7-TeMN, 1,2,3,6-TeMN y 1,3,6,7-TeMN decrece con el aumento del nivel de biodegradación (picos 7, 8 y 2 respectivamente). El 1,3,5,7-TeMN (señal 1), 1,2,6,7-TeMN (señal 6) y 2,3,6,7-TeMN (señal 5) permanecen estables (Fisher *et al.*, 1996).

En cuanto a las muestras analizadas, la muestra Mel 376 el 1,3,6,7-TeMN (pico 2) presenta una abundancia relativa menor en función del 1,2,3,6-TeMN (pico 8) y el 1,3,5,7-TeMN (pico 1) se encuentra en muy baja proporción, es por ello que a esta muestra le fue asignado un valor de clase 1. En ese sentido, la muestra Mel 236 presenta intactas las señales identificadas en el fragmentograma  $m/z$  184, principalmente los picos 2, 8 y 1, asignándole el valor de clase 0.

Ahora bien, los crudos Mel 341 y Mel 348 son los que presentan mayor biodegradación, en el primero se puede apreciar que los picos 1, 2, 5 y 7 presentan una abundancia relativa menor los demás. Sin embargo, la mayor proporción del pico 2 frente a los demás (especialmente frente al 1,3,5,7-TeMN (señal 1) y al 1,2,3,6-TeMN (señal 8)) podría estar indicando que no se trata de una biodegradación tan

severa, por lo tanto le fue asignado un valor de clase 3. El crudo Mel 348, exhibe una baja intensidad de todas las señales (figura 52) por lo que le fue asignado un valor de clase 4.

En relación con el cromatograma de masas compuesto por los iones  $m/z$  178+192+206 ( $C_{0-2}$  Fenantrenos) se puede apreciar que la alteración de los picos es casi nula (figura 53), asignados así un valor de clase 0 (prístino).

Durante la biodegradación son afectados más rápido los metilfenantrenos ( $C_1$ ) y dimetilfenantrenos ( $C_2$ ) en comparación al fenantreno, a partir mediciones de la abundancia relativa de estos compuestos al ser sometidos al ataque de las bacterias (Huang *et al.*, 2004).

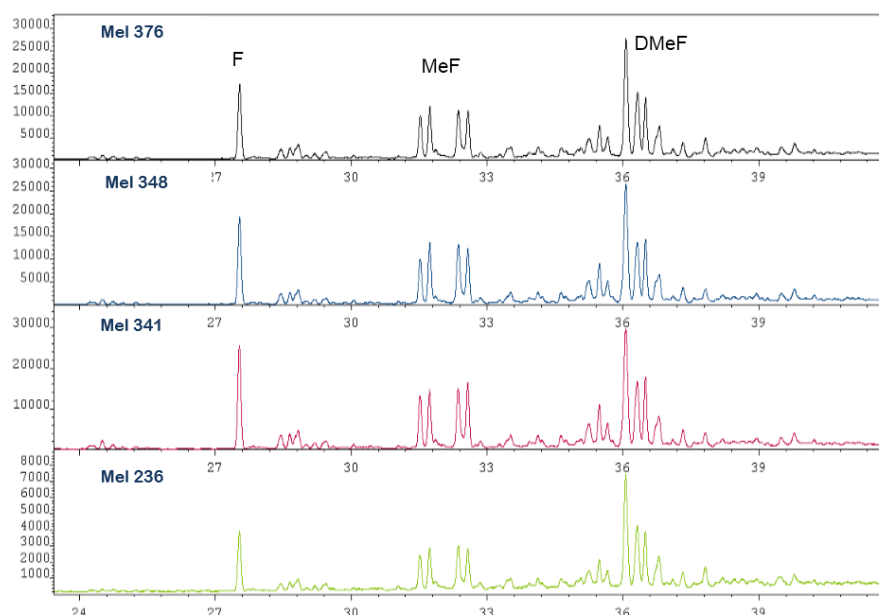


Figura 53. Fragmentograma compuesto  $m/z$  178+192+206 para las muestras analizadas.

La última clase de compuestos utilizada por Larter para establecer la escala de Manco corresponde a los esteranos identificados en el cromatograma de masa  $m/z$  217. Como ya está descrito en el apartado anterior, los esteranos se encuentran intactos para las muestras analizadas, por lo que les fue asignado un valor de clase 0.

En términos generales, los números obtenidos mediante el algoritmo matemático propuesto por Larter *et al.*, (2012) indica que los crudos menos biodegradados corresponden a Mel 236 (MN2 628) y Mel 376 (MN2 631). Mientras

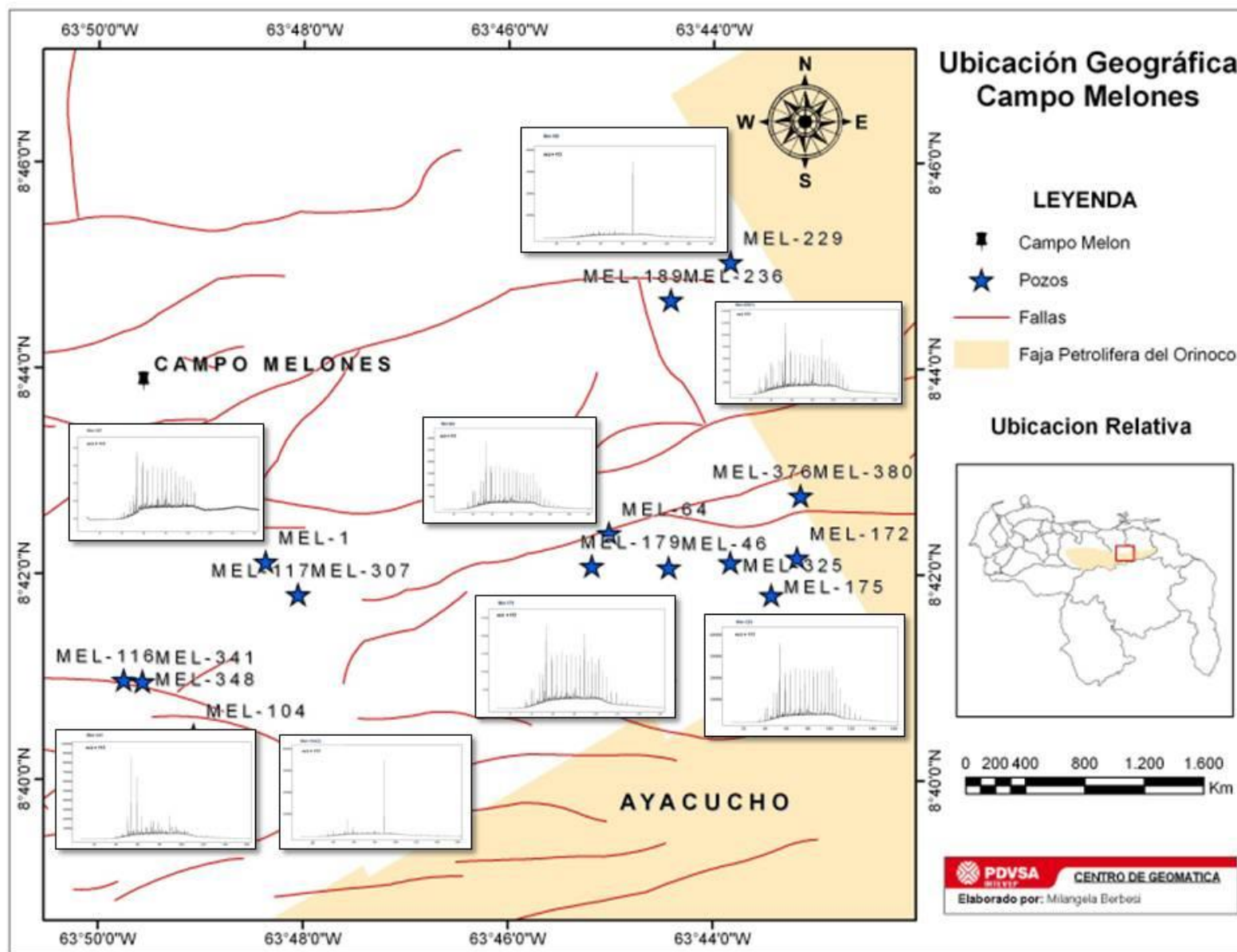
que Mel 341 y Mel 348 son los más biodegradados con MN2 con 714 y 715 respectivamente.

Al integrar los resultados obtenidos hasta ahora referentes al nivel de biodegradación de los crudos y plasmarlos en el mapa de la figura 50, es apreciable que los crudos más biodegradados se ubican en el extremo norte y suroeste del campo. En cierta forma la biodegradación afecta los crudos siguiendo esa dirección.

Por otro lado, los crudos donde se observan *n*-alcanos están ubicados hacia el este y sureste del campo, por lo tanto existe la posibilidad de que haya mezcla de crudos, donde uno de ellos está menos afectado por la biodegradación y puede provenir de una facies carbonática de la roca fuente.

En cuanto a la profundidad, los crudos más biodegradados son los de yacimientos del Terciario, mientras que los de un menor nivel de biodegradación ocupan los niveles estratigráficos del Cretácico.

Figura 54. Mapa con distribución de las muestras a partir de los fragmentogramas m/z=113.



## 5.4 Composición isotópica

En este segmento se muestran los resultados de composición isotópica para crudo total y las fracciones de hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos. Los análisis de composición isotópica se llevaron a cabo en las 4 muestras representativas de la familia de crudos del campo Melones, las cuales fueron analizadas mediante CG-EM.

Los resultados obtenidos para cada muestra y sus fracciones están entre -26 y -28‰ (tabla 16) y presentan la misma tendencia (figura 55). En general las líneas de composición isotópica guardan correlación entre sí. El rango de variación entre las composiciones isotópicas (en crudo total y sus fracciones) abarca desde 0,8‰ hasta 1,3‰.

Tabla 16. Composición isotópica del crudo total y sus fracciones.

Muestra	$\delta^{13}\text{C}$ Crudo Total $\pm 0,33$	$\delta^{13}\text{C}$ Sat $\pm 0,54$	$\delta^{13}\text{C}$ Aro $\pm 0,31$	$\delta^{13}\text{C}$ Resinas $\pm 0,25$	$\delta^{13}\text{C}$ Asf $\pm 0,34$
Mel 236	-26,87	-27,03	-27,56	-27,21	-27,33
Mel 341	-27,54	-26,88	-27,74	-27,56	-27,95
Mel 348	-27,51	-27,48	-27,86	-27,69	-28,11
Mel 376	-27,55	-28,08	-28,29	-27,78	-27,84

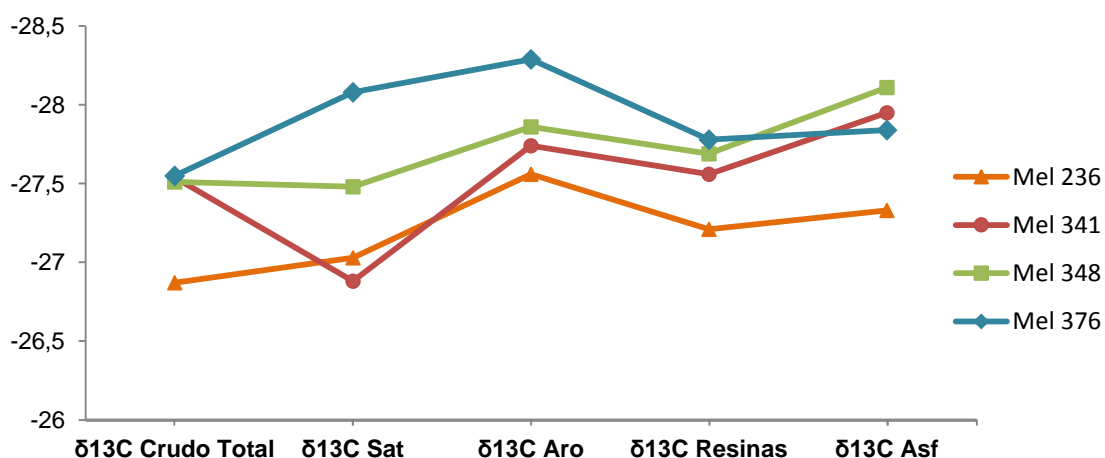


Figura 55. Representación gráfica de las composiciones isotópicas de las muestras analizadas

Los crudos Mel 341, Mel 348 y Mel 376 presentan una composición isotópica de crudo total igual entre sí, de ellos se separa el crudo Mel 236. Sin embargo, la

diferencia no supera 1‰. En tal caso, crudos con esas características se asocian genéticamente (Sofer, 1984).

En las líneas de composición isotópica, las muestras Mel 236 y Mel 376 presentan la misma tendencia (ambos del Cretácico), lo mismo sucede con los crudos del Terciario (Mel 341 y Mel 348) (figuras 56 y 57).

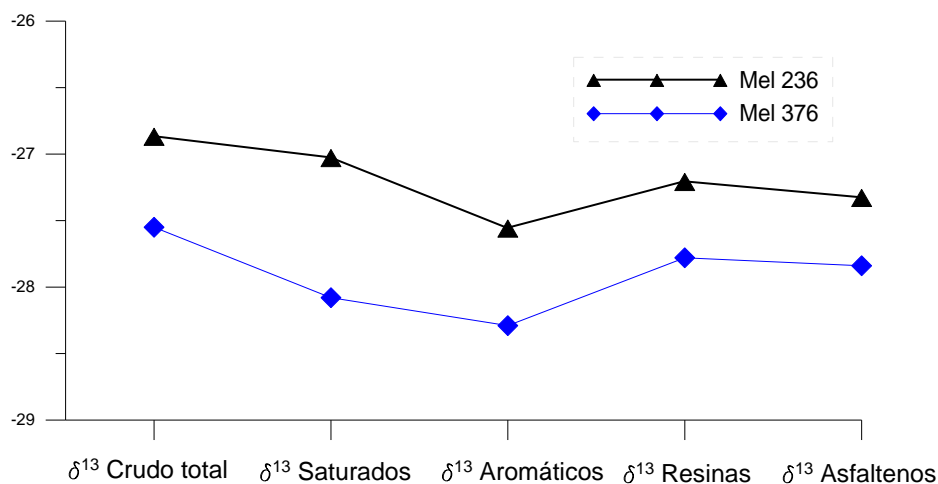


Figura 56 Composición isotópica para muestras del Cretácico.

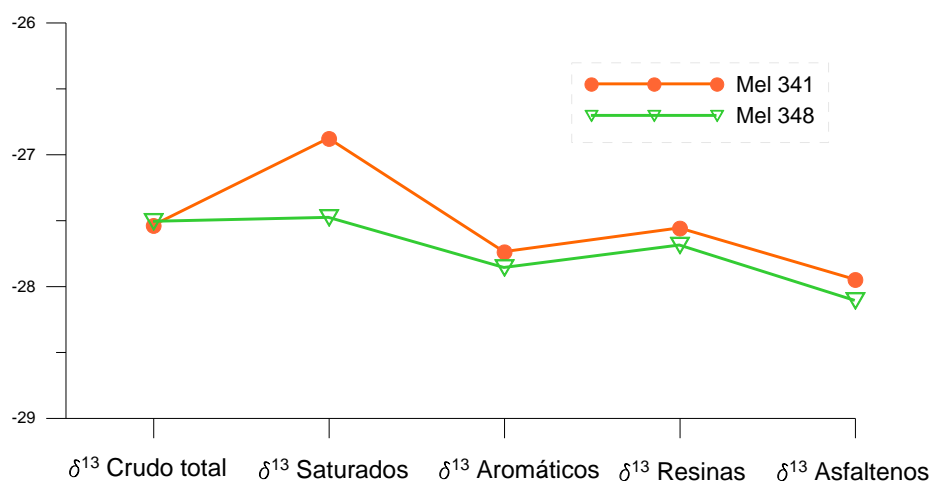


Figura 57. Composición isotópica para muestras del Terciario.

A pesar de ser muy pequeña, la diferencia entre las líneas de tendencia se ve más prominente en la fracción de los saturados. En ese sentido, las variaciones en la composición isotópica de los hidrocarburos saturados pueden depender de procesos como biodegradación y remoción preferencial de ciertos compuestos de bajo peso molecular (Sofer, 1984) o a fluctuaciones en el aporte de materia orgánica durante la sedimentación de la roca fuente (Sun *et al.*, 2005); considerando que los resultados



de la caracterización molecular señalan la posibilidad de diferentes facies dentro de la misma roca madre que generó los crudos.

A continuación se presentan diversos parámetros de composición que respaldan los resultados obtenidos de la caracterización molecular de los crudos estudiados, específicamente lo asociado con materia orgánica precursora y condiciones del ambiente de sedimentación.

#### 5.4.1 Tipo de materia orgánica precursora

A partir de la composición isotópica de las fracciones del crudo (hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos) en conjunto a biomarcadores como pristano y fitano se realizaron los gráficos mostrados en este segmento, utilizados para establecer el tipo de materia orgánica precursora que dio origen a los crudos.

El diagrama propuesto por Sofer (1984) sirve para indicar el tipo de materia orgánica de origen partiendo de la composición isotópica de las fracciones de hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos. En este caso, la ubicación de las muestras apunta hacia materia orgánica marina (figura 58). Cabe destacar que los crudos analizados en este estudio presentan una baja madurez térmica, lo que permite emplear este gráfico para establecer el tipo de materia orgánica.

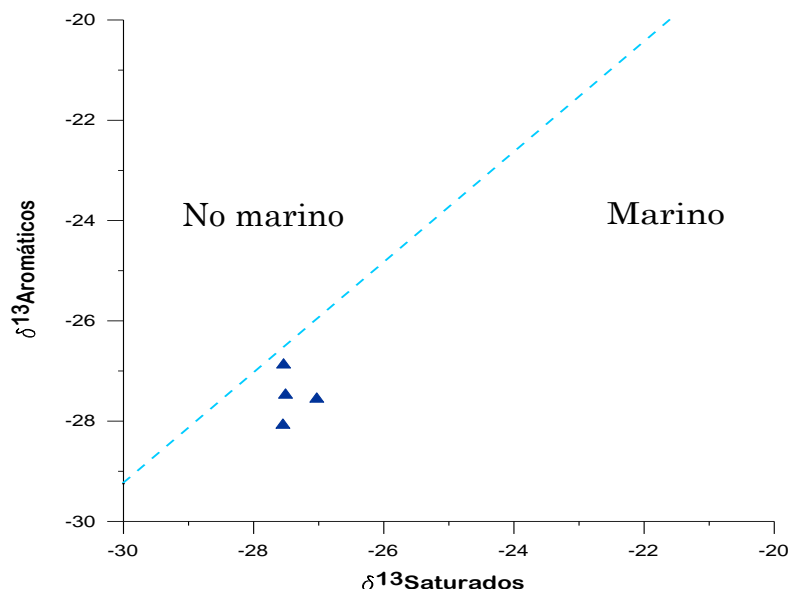


Figura 58. Composición isotópica de hidrocarburos saturados en función de la composición isotópica de los hidrocarburos aromáticos.

Adicionalmente, las composiciones isotópicas de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos fueron graficadas versus la relación pristano/fitano para cada una de las muestras (figuras 59 y 60).

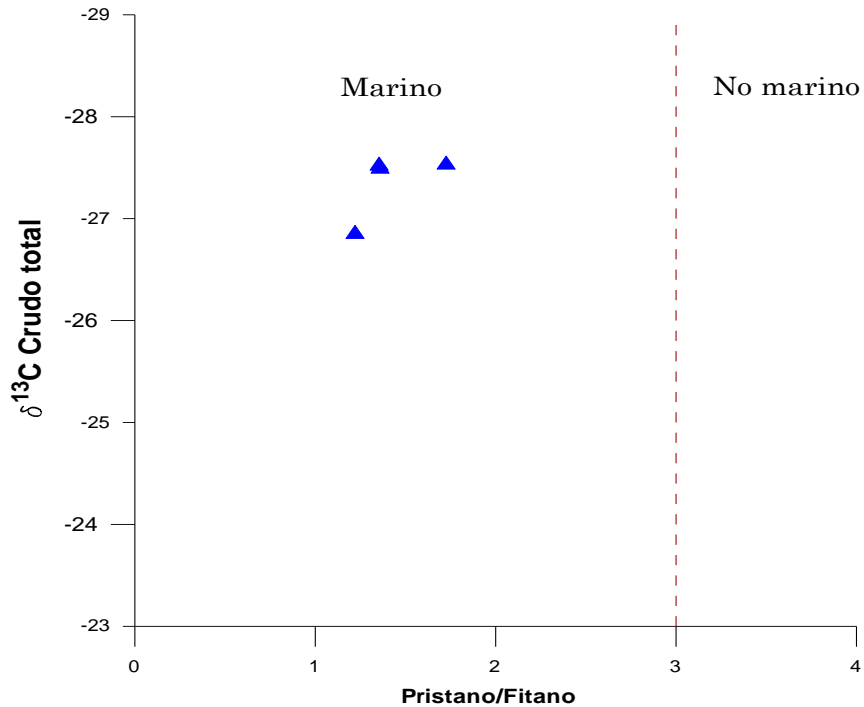


Figura 59. Relación pristano/fitano versus composición isotópica de crudo total.

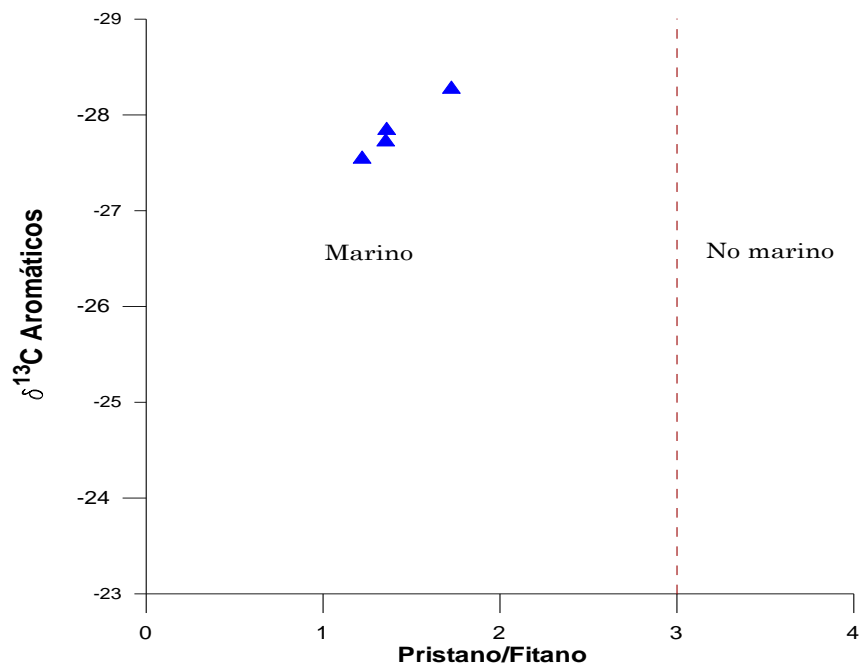


Figura 60. Relación pristano/fitano en función de la composición isotópica de la fracción de hidrocarburos aromáticos.

En estos gráficos propuestos por Cuñado *et al.*, (2012) (figuras 59 y 60), las muestras cuya composición isotópica fueron analizadas quedan ubicadas en la región característica de ambiente marino. De esta manera, coinciden con los datos obtenidos en los apartados anteriores mediante el análisis de biomarcadores.

Respecto a la Variable Canónica (CV), en la tabla 16 están expresados los valores obtenidos para cada muestra. Dichos datos, al ser menores a 0,47 para todas las muestras, indican mayormente una fuente asociada a materia orgánica marina.

Tabla 16. Resultados para la variable canónica.

Muestra	CV
Mel 236	-4,4473
Mel 341	-1,6474
Mel 348	-3,0553
Mel 376	-4,2861

Adicionalmente, al graficar la Variable Canónica en función de la relación pristano/fitano las muestras se relacionan a litología carbonática y margas (figura 61). El diagrama se basa en las variaciones que presentan estos isoprenoides en cuanto a las condiciones redox del ambiente sedimentación.

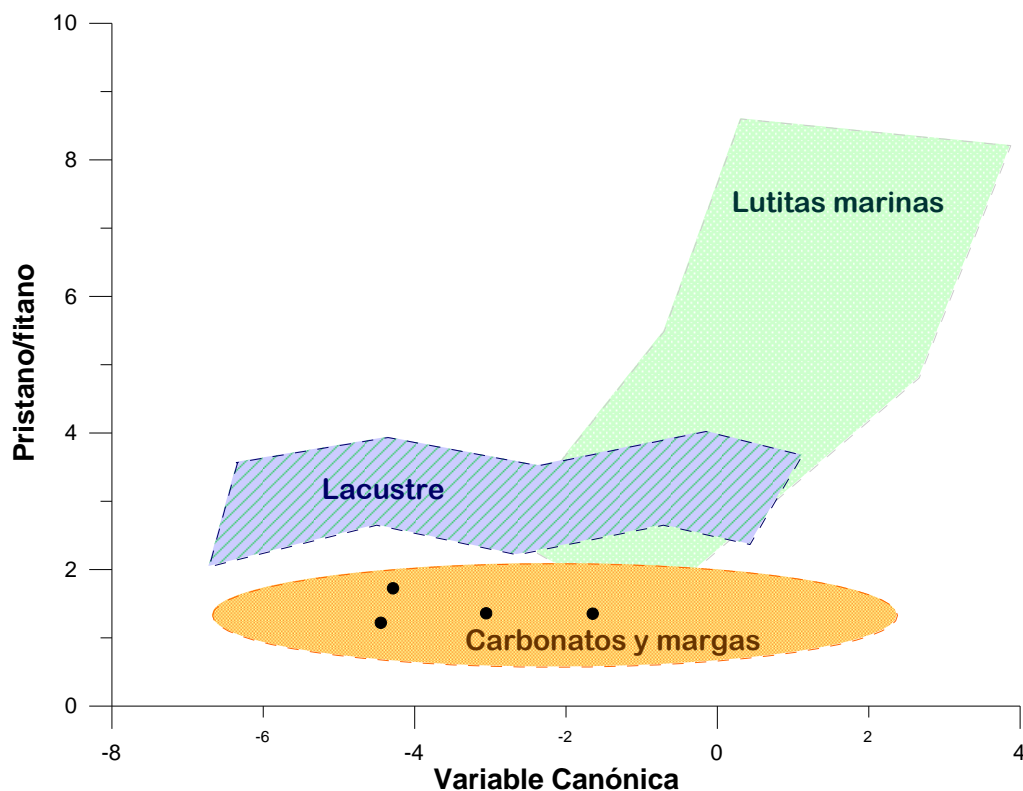


Figura 61. Variable Canónica versus pristano/fitano. Tomado de Zumberge, (2000) en Peters et al., (2005).

#### 5.4.2 Composición isotópica y madurez térmica

En trabajos recientes, se han intentado establecer correlaciones entre la composición isotópica del crudo y sus fracciones y la composición molecular proporcionada por los biomarcadores, particularmente para inferir en qué grado afecta la madurez térmica a la proporción de los isótopos.

En el año 2013, Jia *et al.*, representaron gráficamente una serie de parámetros indicadores de madurez respecto a la composición isotópica del crudo total y sus fracciones, evaluando crudos de diferentes grados de madurez térmica. Entre los parámetros de madurez empleados están  $Ts/Ts+Tm$ ,  $4-/4-+1-MeDBT$ ,  $nC17/Pr+nC17$ ,  $nC18/Fit+nC18$ .

Para las muestras de este estudio, fueron graficadas las composiciones isotópicas de las fracciones de hidrocarburos saturados, las cuales presentaron una mínima variación en los datos obtenidos, a diferencia de la composición isotópica del crudo total.

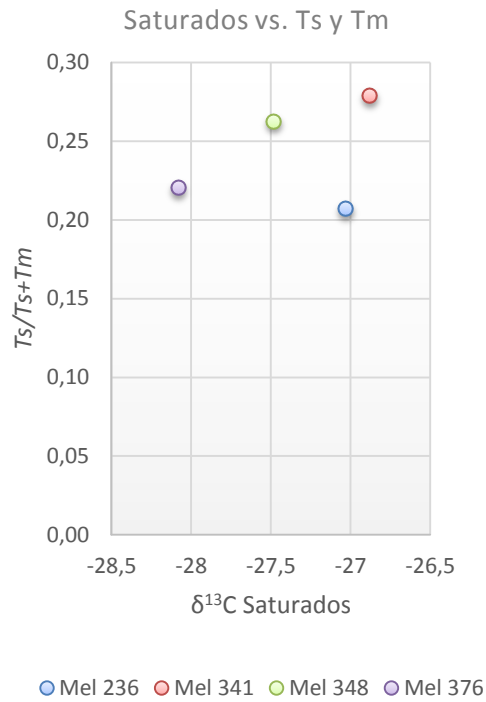


Figura 62. Relación de la composición isotópica de la fracción de saturados en función de Ts/Ts+Tm.

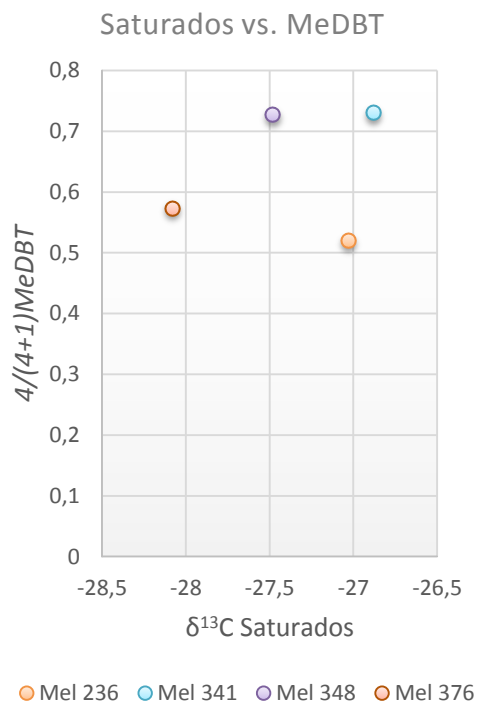


Figura 63. Composición isotópica de la fracción de hidrocarburos saturados en función de 4/4+1-MeDBT.

Las muestras en estudio están ubicadas, según los parámetros de madurez térmica, en el inicio de la ventana de petróleo. Sin embargo dentro de ese intervalo temprano, se puede inferir una tendencia de la composición isotópica en las muestras analizadas (Figuras 62 y 63). En este sentido, aquellas que presentan mayores valores de  $T_s/T_{s+T_m}$  y 4-/4-+1-MeDBT también están enriquecidas en  $^{13}\text{C}$ . Por lo tanto esas variaciones mínimas son notables aun en etapas tempranas de madurez pueden ser atribuidas a efectos cinéticos de fraccionamiento isotópico a medida que la madurez avanza.

## CONCLUSIONES

Las concentraciones de V, Ni y las curvas tipo de composición isotópica, indican la presencia de una familia de crudos dentro del yacimiento del campo Melones, dicha familia está asociada a una roca fuente común de ambientes marinos y depositada bajo condiciones anóxicas de sedimentación.

En cuanto a su composición SARA, los crudos presentan entre 10-30% de hidrocarburos saturados, 18-35% de hidrocarburos aromáticos, 5-20% de resinas y 10-20% de asfaltenos, coincidiendo aproximadamente en un solo grupo de crudos clasificado como crudos normales.

Las pequeñas variaciones en la composición isotópica entre las muestras (menores a 2‰) además de indicar correlación positiva entre los crudos, también señalan que hay poco o nulo fraccionamiento isotópico asociado a madurez, a lavado por aguas o biodegradación.

Según el análisis de biomarcadores y de composición isotópica tanto del crudo como de sus fracciones (específicamente en hidrocarburos saturados y aromáticos), el origen de estos crudos se encuentra ligado a materia orgánica precursora de tipo marina.

Los parámetros basados en la composición molecular e isotópica también indican una litología de composición carbonática para la roca fuente, depositada bajo condiciones predominantemente reductoras de sedimentación; no obstante, los biomarcadores tampoco descartan la presencia de facies siliciclásticas dentro de la secuencia sedimentaria de la formación que dio origen a los crudos.

A partir de parámetros basados en análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos (esteranos, hopanos, esteranos triaromáticos, fenantreno y sus homólogos metilados) se estableció un nivel de madurez térmica en el inicio de la ventana de petróleo para la roca madre que dio origen a estos crudos.

En cuanto al nivel de biodegradación existe un primer grupo de crudos que presenta *n*-alcanos intactos (*n*C 16-30) pero también 25-norhopanos, a este grupo se le asignó un nivel de biodegradación que puede estar entre 4 y más de 6 en la escala de Peters y Moldowan. Existe un segundo grupo que no presenta *n*-alcanos al cual le

fue asignado un nivel de biodegradación entre 6-8, dado la presencia de 25-norhopanos.

La presencia de *n*-alcanos de bajo peso molecular en conjunto a hopanos demetilados y levantamiento de la línea base o UCM podría estar indicando mezcla de crudos en el yacimiento, lo cual coincide con resultados previos encontrados en crudos de la FPO.

Los crudos del Cretácico poseen MN2 en la escala de Larter alrededor de 600, mientras que los del Terciario poseen MN2 superior a 700. Esto permite diferenciarlos de una manera más detallada que la escala de Peters y Moldowan.

De todos los crudos analizados, todos los que presentan características de mezcla están ubicados en niveles estratigráficos del Cretácico hacia el sureste del campo Melones, lo cual podría indicar pulsos de generación que llegan en primer lugar a esa parte del yacimiento.

Los crudos que presentan un mayor nivel de biodegradación (sin *n*-alcanos y pocos isoprenoides) están distribuidos espacialmente hacia el norte y suroeste del campo Melones.



## RECOMENDACIONES

Complementar los estudios realizados con pruebas de análisis isotópico de compuestos específicos en aquellas muestras donde es posible identificar gran parte de los *n*-alcanos, con el fin de indagar la presencia de mezcla de crudos en el yacimiento y cuantificación de los pulsos.

Incrementar el número de muestras en el análisis isotópico de crudo total y sus fracciones, a fin de obtener una mayor cantidad de datos que permitan evaluar de manera más detallada la correlación existente entre los crudos.

Complementar el análisis de hidrocarburos aromáticos y composición isotópica para el resto de las muestras del campo Melones.

Desarrollar trabajos en campos adyacentes al campo Melones a fin de establecer un patrón espacial de la biodegradación y mezcla de crudos a mayor escala.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albaiges, J., Jimenez, N., Arcos, A., Dominguez, C., Bayona, J. 2013. The use of long-chain alkylbenzenes and alkyltoluenes for fingerprinting marine oil wastes. *Chemosphere*. Vol. 91. P. 336-343.

Alberdi, M., López, C., Galarraga F. 1996. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuela Basin. *Boletín Sociedad Venezolana de Geólogos*. Vol. 21. N°1. P. 7-21.

Algeo, T., Maynard, J. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*. Vol. 206. P. 289-318.

Asif, M., Grice, K., Fazeelat, T. 2009. Assessment of petroleum biodegradation using stable hydrogen isotopes of individual saturated hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in oils from Upper Indus Basin, Pakistan. *Organic Geochemistry*. Vol. 40. P. 301-311.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2005. Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. Norma D-1298. 5p.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2011. Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). Norma D-4007. 13p.

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2007. Standard Test Method for *n*-Heptane insolubles. Norma D-3297.

Audemard, F., Azpirtxaga, I., Bauman, P., Isea, A., Latreille, M. 1985. Marco geológico del terciario de la Faja Petrolífera del Orinoco de Venezuela. VI Congreso Geofísico Venezolano. Tomo I. P. 70-108.

Bao, J., Zhu, C. 2009. The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin. *Sci China Ser D-Earth*. Vol. 52. P. 59-68.

- Cassani, F., Eglinton G. 1991. Organic Geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils. 2. Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology*. Vol. 91. P. 315-333.
- Chung, H., Rooney, M., Toon, M., Claypool, G. 1992. Carbon isotope composition of marine crude oils. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. Vol. 76. P. 1000-1007.
- Connan, J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs, en J. Brooks y D.H Welte, eds., *Advances in Petroleum Geochemistry*. Vol.1: London, Academic Press. P. 299-335.
- Cortes, J. E., Rincon, J. M., Jaramillo, J. M., Philp, R. P., Allen, J. 2010. Biomarkers and compound-specific stable carbon isotope of n-alkanes in crude oils from Eastern Llanos Basin, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. 29. P. 198-213.
- Crespo, S., Sliter, W., Jarvis, I. 1999. Integrated foraminiferal biostratigraphy and chemostratigraphy of the Querecual Formation (Cretaceous) eastern Venezuela. *Journal of Foraminiferal Research*. Vol. 29. N°4. P. 487-499.
- Cuñado, E. 2012. Estudio geoquímico de los petróleos de los campos Jilguero y Caracara, Cuenca de Los Llanos, Colombia. Trabajo de grado. Universidad de Barcelona. Barcelona, España. 103p.
- Curtis, C., Kopper, R., Decoster, E., Guzman-Garcia, A., Huggins, C., Knauer L., Mike, M., Kupsch, L., Linarez, L., Rough, H., Waite, M. 2003. Yacimientos de petróleo pesado. *Oilfield Review*. P. 32-55.
- Dasilva, C., Rendón, L. 2010. Informe proyecto Melones central. Centro de estudios integrados de yacimientos región oriente. PDSVA-Exploración y Producción.
- Donaldson E.C., Chilingarian G.G., Yen, T.F. 1984. Enhanced oil recovery, I fundamentals and analyses. *Developments in petroleum science* 17<sup>a</sup>. El Sevier. 359 p.
- Eglinton, G., Calvin, M. 1967. Chemical fossils. *Scientific American*. 216 P. 32-43.

Escobar, M. 2005. Curso: Fundamentos de la geoquímica del petróleo. XI Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Porlamar, Venezuela. 128 p.

Escobar, M., Azuaje, V., Da Silva, A., Esteves, I., Portillo, E., Alciaturi, C. 2007. Aplicación de los biomarcadores en el establecimiento del origen, madurez térmica y procesos de alteración del petróleo: campo Alturitas, Venezuela. Revista técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia. Vol. 30. Edición Especial. P. 380-390.

Faraco, A. 2011. Caracterización de biomarcadores en crudos y resinas tipo I, coprecipitadas con la fracción de asfaltenos. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 100 p.

Faure, G. 1986. Principles of Isotope Geology. 2<sup>da</sup> edición, John Wiley e hijos. 587 p.

Fiorillo, G.J. 1987. Exploration and evaluation of the Orinoco Oil Belt. PDVSA. APDO 196. P. 1-21.

Fisher, S., Alexander R, R., Kagi, R. 1996. Biodegradation of alkylnaphtalenes in sediment adjacent to an offshore petroleum production platform. Polycyclic aromatic compounds. Vol. 11. P. 35-42.

Freeman, K. H., Hayes, J. M., Trendel J. M., Albrecht, P. 1999. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. Nature 343. P. 254-256.

Galarraga, F., Reategui, K., Martinez, A., Martinez, M., Llamas, J., Marquez, G. 2008. V/Ni ratio as parameter in paleoenvironmental characterisation of nonmature médium-crude oils from several Latin American basins. Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 61. P. 9-14.

Galimov, E. 1973. Organic geochemistry of carbon isotopes, en Tissot, B., Bienner, F. eds. Advances in organic geochemistry. Editions Technip. P. 439-452.

Galimov, E. 2006. Isotope organic geochemistry. Organic Geochemistry. Vol. 37. P. 1200-1262.

González, C., Iturralde, J., Picard, X. 1980. Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves. Tomo II. 1031 p.

Grobas, J., Escobar, M. 2012. Geochemical evaluation of crude oil in the Franquera Oil Field and nearby oil reservoirs in the southeastern region of the Maracaibo Lake basin. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia. Vol. 35, N°2. P. 150-161.

Herrera, K. 2007. Caracterización geoquímica de carbones, lutitas carbonosas y algunas crudos de las áreas Boyacá y Carabobo, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 179 P.

Hirner, A., Graf, W., Treibs, R., Mezler, A., Hahn-Weinheimer, P. 1984. Stable sulfur and nitrogen isotopic compositions of crude oil fractions from Southern Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 48. P. 2179-2186.

Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Germany Springer. 6th Edición 285 P.

Holba, A., Dzou, L., Hickey, J., Franks, S., May S., Lenney, T. 1996. Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation. Organic Geochemistry. Vol. 24. P. 1179-1198.

Huang, Y., Eglinton, G., Ineson, P., Latter, P. M., Bol, R., Harkness, D. 1997. Absence of carbon isotope fractionation of individual *n*-alkanes in a 23-year field decomposition experiment with *Calluna vulgaris*. Organic Geochemistry. Vol. 26. P. 497-501.

Huang, H., Bowler, B., Oldenburg, T., Larter, S. 2004. The effect of biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. Organic Geochemistry. Vol. 35. P. 1619-1634.

Hunt, J. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H. Freeman and Company. San Francisco. 617 p.

Hyne, N. J. 2001. Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling, and production. 2<sup>da</sup> edición. Pennwell Corporation. 598 p.

Jia, W., Wang, Q., Peng, P., Xiao, Z., Li, B. 2013. Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: Oil maturity and oil mixing. *Organic Geochemistry*. Vol. 57. P. 95-106.

Killops, S., Killops, V. 2005. *Introduction to organic geochemistry*. 2<sup>da</sup> edición. Blackwell Publishing. 406 p.

Labrador, H., López, L., Galarraga, F. 1995. Estudio geoquímico de crudos del campo Guafita, estado Apure, Venezuela. *INTERCIENCIA*. Vol. 20. P. 30-36.

Leal, B., Freitas, M., Bracho, E., Martínez, M., López, L. 2011. Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la Sub-cuenca de Barinas, Venezuela. P. 203-211.

Lewan, M. 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 48. P. 2231-2238.

Leytaheuser, D., Schwarzkopf, T. 1986. The pristane/*n*-heptadecane ratio as a indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Organic Geochemistry*. Vol. 10. P. 191-197.

López, L., Pasquali, Z. J. 1988. Estudio de biodegradación de crudos del área de Zuata, Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Acta Científica de Venezuela* 39. P. 41-50.

Lo Mónaco, S., López, L., Garbán, G., Lira A., Rojas, A. 1997. Determinación de elementos traza en querógeno, bitumen y fracciones del petróleo utilizando espectrometría de plasma (ICP). *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*. Vol. 3. P. 43-53.

Lo Mónaco, S., López, L., Labastida, E. 1999. Correlación de crudos de la subcuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Latinoamericana de Geoquímica Orgánica*. Vol. 5. P. 47-56.

López, L., Lo Mónaco, S. 2010. Geoquímica de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* P. 41-50.

López, L. 2013. Biomarcadores: Aplicaciones en la geoquímica del petróleo. Caracas. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca EBUC. 108p

López, L. 2014. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junín area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry*. Vol. 66. P. 60-69.

López, L., Lo Mónaco, S., Volkman, J. 2015. Evidence for mixed and biodegraded crude oils in the Socororo field. Eastern Venezuela Basin. *Organic Geochemistry*. Accepted Manuscript. 47 P.

Lugo, P., Truskowski, I., Lopez, L., Lo Monaco, S. 2009. Evaluacion bioestratigráfica y geoquímica de la Formación Querecual aflorante al noreste del estado Anzoátegui, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* Vol. 24, Nº2. P. 27-37.

Marcano, N., Larter, S., Mayer, B. 2013. The impact of severe biodegradation on the molecular and stable (C, H, N, S) isotopic compositions of oils in the Alberta Basin, Canada. *Organic Geochemistry*. Vol. 59. P. 114-132.

Mello, M., Telnaes, N., Gaglianone, P., Chicarelli, M., Brassell, S., Maxwell, J. 1988. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basin. *Organic Geochemistry*. Vol. 13. P. 31-45.

Mendoza, V. 2005. Geología de Venezuela, tomo II, Cretácico, Terciario y reciente sedimentario de Venezuela. Universidad de Oriente. Ciudad Bolívar, Venezuela. 362 p.

Moldowan, J., Seifer, W., Gallegos, E. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rock. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*. Vol. 69. P. 1255-1268.

Murray, A., Summons, R., Boreham, C., Dowling, L. 1994. Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting. *Organic Geochemistry*. Vol. 22. P. 521-542.

PDVSA (Petróleos de Venezuela). 1997. [Página web en línea] A cross section from the oil-rich Maturín sub-basin to Margarita Island. Código Geológico de Venezuela.

PDVSA-Intevep. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/excursio/exc-93.htm>  
[Consulta: 2015, Febrero].

PDVSA (Petróleos de Venezuela). 2001. Alberdi, M., Millan, N., Moreno, O., Khan, K. A., Orea, M. E., Ruggiero, A., Maguregui, J., Lagazzi, R. Informe técnico. Caracterización composicional del manto asfáltico de El Furrial en ocho secciones de núcleo. PDVSA-INTEVEP. 185 p.

Pérez, F., Murgueytio, V., Uzcategui, M., Martínez, G., Rendón, J., Muñoz, R. Betancourt, J. Informe geológico estudio yacimiento MM-407 ARENA U1, 3. PDVSA-Exploración y Producción.

Permanyer, A., Salas, R. 2003. Evidence for the origin of the source rock of the Amposta oil field (Mediterranean offshore Taragona basin). AAPG International Conference, Barcelona, España.

Peters, K., Moldowan, J. 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments: Englewood Cliff, NJ. Prentice Hall. 476 p.

Peters, K., Clifford, W., Moldowan, J. 2005. The biomarker guide. Cambridge: 2da edición Press Syndicate of the University of Cambridge. Vol. 2. 1155 p.

Radke, M., Welte, D., Willsch, H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. Organic Geochemistry. Vol. 10. P. 51-63.

Redondo, R. 2006. Fundamentos teóricos y técnicos de los isótopos estables. Servicio Interdepartamental de Investigación. Facultad de Ciencias, C-IX. Universidad Autónoma de Madrid. 16 p.

Sánchez, J. 2007. Estudio isotópico de algunos crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco. Trabajo de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Caracas, Venezuela. 136 p.

Seifert, W., Moldowan, J. 1978. Application of steranes, triterpanes and monoaromatics to the maturation of crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 42. P. 71-95.



Seifert, W., Moldowan, J. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry, en: Douglas, A., Maxwell, J. 1979. Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, Oxford. P. 229-237.

Seo, J., Keum, Y., Cho, K., Li, Q. 2006. Degradation of dibenzothiophene and carbazole by *Arthrobacter* sp. International Biodeterioration & Biodegradation. Vol. 58. P. 36-43.

Sofer, Z. 1984. Stable Carbon Isotope Compositions of Crude Oils: Application to Source Depositional Environments and Petroleum Alteration. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol. 68. P. 31-49.

Stahl, W. 1978. Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 42. P. 1573-1577.

Sun, Y., Chen, Z., Xu, S., Cai, P. 2005. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual n-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils. *Organic Geochemistry*. Vol. 36. P. 225-238.

Tissot, B., Welte, D. 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1978. 525 p.

Tocco, R., Mendez, M., Ceccarelli, C. 1999. Geochemical study of crude oils in the Machete area, Eastern Venezuelan Basin: Effects of biodegradation. IV Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Bucaramanga, Colombia. 14p.

U.S. Energy Information Administration (EIA). (2014). [Página web en línea]. Venezuela Overview. Disponible en: <http://www.eia.gov/countries/cab.cfm?fips=ve> [Consulta: 2015, Enero].

UsmPetrolero. (2014), [Página web en línea]. Refinación petrolera. Disponible en: <https://usmpetrolero.wordpress.com/category/refinacion-petrolera-grupo-3-exposiciones/> [Consulta: 2015, Febrero].

Van Aarssen, B., Bastow, T., Alexander, R., Kagi, R. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*. Vol. 30. P. 1213-1227.

Volkman, J., Alexander, R., Kagi, R., Rowland, S., Sheppard, P. 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow sub-basin of western Australia. *Organic Geochemistry*. Vol. 6. P. 619-632.

Waples, D. 1981. *Organic Geochemistry for Exploration Geologist*: Minneapolis, Burgess Publishing Company. 153 p.

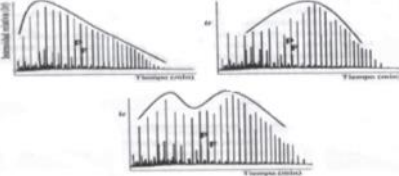
Yanik, P., O'Donnel, T., Macko, S., Qian, Y., Kennicutt, M. 2003. The isotopic compositions of selected crude oil PAHs during biodegradation. *Organic Geochemistry*. Vol. 34. P. 291-304.

Zengler, K., Richnow, H., Rosselló-Mora, W., Widdel, F. 1999. Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. *Nature* Vol. 401. P. 266-269

## **ANEXOS**

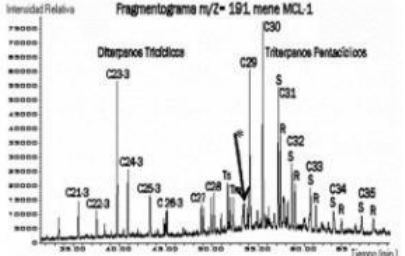
## **Anexo 1. Biomarcadores comúnmente utilizados**

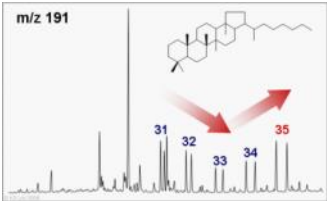
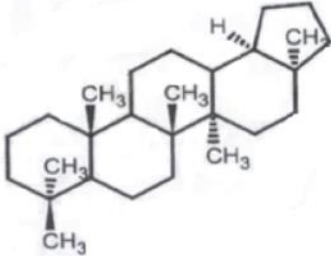
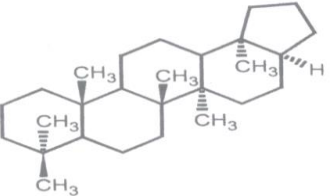
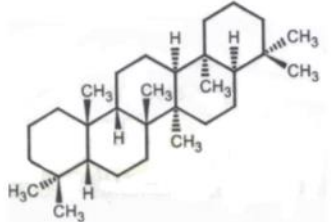
En las tablas descritas a continuación se presentan los biomarcadores frecuentemente empleados en la geoquímica del petróleo.

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
<b>n-alcános</b>	<b>99 113</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Índice preferencial de carbono CPI: (*Bray y Evans, 1961; **Philippi, 1965; ***Peters <i>et al.</i>, 2005) <u>en</u> López 2013</li> </ul> $CPI = 1/2 \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$ $CPI = \frac{2C_{29}}{(C_{28} + C_{30})}$ $CPI(1) = \frac{2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{[C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Predominancia par-impar OEP (*Scalan y Smith, 1970; **Peters <i>et al.</i>, 2005) <u>en</u> López 2013</li> </ul> $OEP(1) = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22} + 4C_{24})}$ $OEP(2) = \frac{(C_{25} + 6C_{27} + C_{29})}{(4C_{26} + 4C_{28})}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Distribución de n-alcános</li> </ul>	<p>-Valores muy superiores a 1 (OEP) indican baja madurez térmica.</p> <p>-Valores de 1 sugieren pero no prueban, que el crudo o el bitumen sea maduro.</p> <p>-Distribución de n-alcános unimodal indica materia orgánica marina (n-alcános de bajo P.M) o terrestre (n-alcános de alto P.M). Bimodal: materia orgánica mixta</p>		<p>CPI, OEP</p> <p><b>Indican madurez térmica</b></p> <p>Distribución de n-alcános <b>indican fuente de materia orgánica.</b></p>

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
Isoprenoides	99,1 13	<ul style="list-style-type: none"> <li>Relación Pristano/Fitano</li> <li>Relación Pris/n-C17 vs. Fit/n-C18</li> </ul>	<p>Pris/Fit &lt; 1 cond. Anoxicas</p> <p>Pris/Fit &gt; 1 cond. subóxicas</p> <p>Pris/n-C17 vs. Fit/n-C18</p> <p>. Altos valores indican baja madurez térmica</p>		<p>Pris/Fit:</p> <p><b>Condiciones de sedimentación de la roca fuente</b></p> <p>Pris/n-C17 vs. Fit/n-C18</p> <p>Indica <b>Madurez térmica y tipo de material orgánica</b></p>
	191	<ol style="list-style-type: none"> <li>Relación <math>C_{26-3}/C_{25-3}</math></li> <li>Relación <math>C_{23-3}/C_{24-2}</math></li> <li>Relaciones           <math display="block">\frac{\text{Tricíclicos}}{17\alpha(H) - \text{Hopanos}}</math> <math display="block">\frac{\sum C_{19} - C_{25}}{\sum 17\alpha C_{29} - C_{30} - \text{Hopano}}</math> </li> <li><math>C_{22-3}/C_{21-3}</math> y <math>C_{24-3}/C_{23-3}</math></li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>Diferenciar materia orgánica marina de lacustre. M.O lacustre presenta más <math>C_{26-3}</math></li> <li>Aumenta con la madurez</li> <li>Se incrementan con la madurez y con la biodegradación.</li> </ol>		<ol style="list-style-type: none"> <li>tipo de materia orgánica.</li> <li>Madurez térmica.</li> <li>Madurez térmica y biodegradación.</li> <li>Litología.</li> </ol>

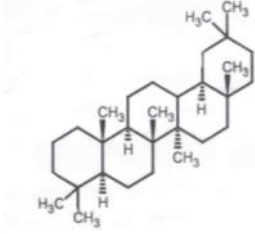
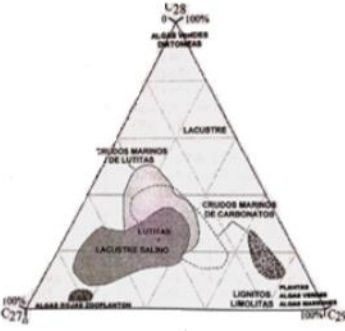
Nombre m/z Ecuaciones Consideraciones Estructuras/Cromatogramas Utilidad

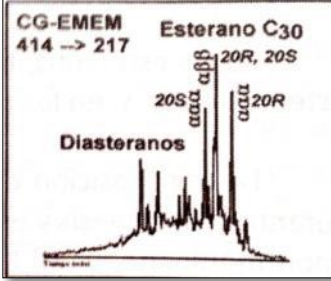
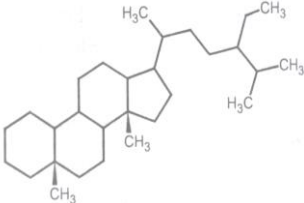
			4) Mediante un gráfico se puede establecer litología de la roca fuente.		
Terpanostetraclicicos	191	1)C <sub>24-4</sub>	1) Abundante para ambientes de sedimentación evaporíticos y carbonáticos.		1) Ambiente de sedimentación

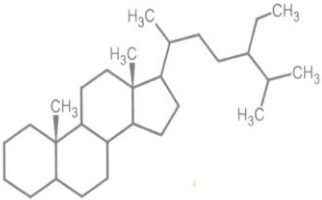
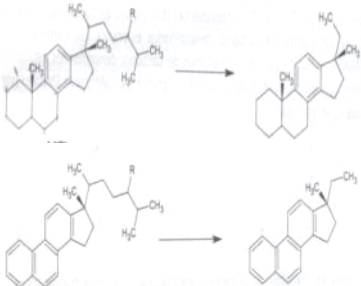
Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
<b>Terpanos pentacíclicos</b>	<b>191</b>	<p>1) Relación Ts y Tm</p> $\frac{T_s}{(T_s + T_m)}$ <p>2) Moretanos y Hopano</p> $\frac{17\beta(H), 21\alpha(H) - \text{Moretanos}}{17\alpha(H), 21\beta(H) - \text{Hopanos}}$ <p>3) Índice de homohopanos para C<sub>31</sub> o C<sub>32</sub>.</p> $\frac{22S}{(22S + 22R)} * 100$ <p>4) Distribución de los homohopanos.</p>  <p>5) Índice de Oleanano.</p> $\frac{18\alpha(H) + 18\beta(H) - \text{oleanano}}{C_{30}\text{Hopano}} * 100$ <p>6) Índice de Gammacerano</p> $\frac{\text{Gammacerano}}{\text{Gammacerano} + C_{30}\text{Hopano}} * 100$	<p>1) Ts es más estable a la maduración térmica que Tm. La relación se incrementa con la madurez.</p> <p>2) La relación disminuye con el incremento de la madurez. Intervalos: 0,8 en bitumen inmaduro, &lt;0,15 en bitumen maduro y maduro mínimo de 0,05.</p> <p>3) Se incrementa con la madurez.</p> <p>4) Patrón en escalera cond. Subóxicas de sedimentación y litología siliciclástica. Patrón en "V" condiciones anóxicas</p>	 <p style="text-align: center;">18α-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)</p>  <p style="text-align: center;">17α-22,29,30-Trisnorhopano(Tm)</p>  <p style="text-align: center;">Oleanano</p>	<p>1) Madurez térmica. Crudos de la misma roca fuente.</p> <p>2) Madurez térmica.</p> <p>3) Madurez térmica.</p> <p>4) Condiciones de sedimentación de la roca fuente y litología.</p> <p>5) tipo de materia orgánica.</p> <p>6) Estratificación de la columna de agua.</p>



Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
			y litología carbonática.		

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
			<p>5) &lt;10% Bajo aporte de materia orgánica terrestre.&gt;30% alto aporte de materia orgánica terrestre.</p> <p>6) Altos valores por salinidad o gradientes de temperatura</p>	 <p style="text-align: center;">Gamma-cerano</p>	
<b>Esteranos</b>	<b>217</b>	<p>1) Abundancia relativa</p> $\frac{C_{27}}{\Sigma(C_{27} + C_{28} + C_{29})} \quad \frac{C_{28}}{\Sigma(C_{27} + C_{28} + C_{29})} \quad \frac{C_{29}}{\Sigma(C_{27} + C_{28} + C_{29})}$ <p>2) Índice de esteranos</p> $\frac{\Sigma C_{30}}{\Sigma(C_{27} - C_{30})}$ <p>3) Epimerización de esteranos</p> $(a) \quad C_{29}20S = \frac{20S}{(20S + 20R)}$	<p>1) Esteroles de 27 y 28 átomos de carbono son más abundantes en algas rojas, verdes y en el zooplacton, mientras que el de 29 átomos de carbono los es materia orgánica de origen terrestre.</p>	 <p style="text-align: center;">Diagrama ternario para esteranos.</p>	<p>1) Tipo de materia orgánica y litología.</p> <p>2) Materia orgánica marina.</p> <p>3) a y b indicadores de madurez térmica</p>

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
		<p data-bbox="483 475 696 507">4) Diasteranos</p> $(b)C_{29}\beta\beta \frac{\beta\beta}{(\beta\beta + \alpha\alpha)}$ $\frac{\Sigma Diasteranos}{\Sigma Esteranos}$	<p data-bbox="1106 236 1424 363">2) Esterano C<sub>30</sub> solo proviene de organismos de origen marino.</p> <p data-bbox="1106 387 1424 922">3) La relación (a) se incrementa de valores de 0 en sedimentos inmaduros, a 0,50; y, entre 0,52 a 0,55, cuando se alcanza el equilibrio de ambos isómeros. La relación (b) se incrementa con la madurez desde 0 hasta 0,7.</p>	 <p data-bbox="1581 536 1749 568">Esterano C<sub>30</sub></p>	
<b>Esteranos</b>			<p data-bbox="1106 946 1424 1233">5) La formación de diasteranos es catalizada por minerales de arcilla los cuales son más abundantes en lutitas que en calizas.</p>	<p data-bbox="1554 946 1771 978">Esterano regular</p> 	4)Litología

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
				 <p data-bbox="1525 501 1805 533">Esterano rearrreglado</p>	
Esteranos monoaromáticos y triaromáticos	<p data-bbox="353 911 416 991">253 (MA) y</p> <p data-bbox="353 1062 416 1142">231 (TA)</p>	<p data-bbox="488 708 860 740">1) Esteranos monoaromáticos</p> $MAS = \frac{MASI}{(MASI + MASII)}$ <p data-bbox="600 900 965 932">Donde <math>MASI = \Sigma(C_{21} + C_{22})</math></p> $MASII = \Sigma(C_{27} - C_{29})$ <p data-bbox="488 1003 842 1035">2) Esteranos triaromáticos.</p> $TAS = \frac{TASI}{(TASI + TASII)}$ <p data-bbox="600 1195 958 1227">Donde <math>TASI = \Sigma(C_{20} + C_{21})</math></p> $TASII = \Sigma(C_{26} - C_{28})$ <p data-bbox="488 1347 949 1378">3) Esteranos mono a triaromáticos</p>	<p data-bbox="1126 660 1413 940">1) La concentración de MASI aumenta con respecto a MASII con el avance de la madurez.</p> <p data-bbox="1126 963 1413 1243">2) Con el avance de la madurez, la pérdida de la cadena alifática de los TASII produce TASI.</p> <p data-bbox="1126 1267 1413 1394">3) Como consecuencia de la aromatización de</p>	 <p data-bbox="1464 995 1861 1027">Transformación de MAII a MAI</p> <p data-bbox="1464 1091 1861 1123">Transformación de TAI a TAI</p>	<p data-bbox="1895 660 2092 836">1, 2 y 3 son indicadores de Madurez térmica.</p>

Nombre	m/z	Ecuaciones	Consideraciones	Estructuras/Cromatogramas	Utilidad
		$MAS - TAS = \frac{TAS}{(MAS + TAS)}$ <p>Donde <math>TAS = TASC_{28}</math></p> $MAS = MASC_{29}$	<p>los anillos A y B de la estructura, ocurre la transformación del MAS al TAS.</p>	<p>Transformacion de MAS a TAS</p>	

## Anexo 2. Nomenclatura utilizada en la identificación de los biomarcadores

### Terpanos tricíclicos

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>
$C_{19-3}$	Terpano tricíclico
$C_{20-3}$	Terpano tricíclico
$C_{21-3}$	Terpano tricíclico
$C_{22-3}$	Terpano tricíclico
$C_{23-3}$	Terpano tricíclico
$C_{24-3}$	Terpano tricíclico
$C_{25-3}$	Terpano tricíclico
$C_{26-3}$	Terpano tricíclico

### Terpanos pentacíclicos

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>
<b>TS</b>	$C_{27}$ 18 $\alpha$ -22,29,30 - Trisnorneohopano
<b>TM</b>	$C_{27}$ 18 $\alpha$ -22,29,30 - Trisnorhopano
<b>C<sub>29</sub></b>	$C_{29}$ 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ -30 -Norhopano
<b>C<sub>30</sub></b>	$C_{30}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Hopano
<b>C<sub>31</sub></b>	$C_{31}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Homohopano (22S)
<b>C<sub>31</sub></b>	$C_{31}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Homohopano (22R)
<b>C<sub>32</sub></b>	$C_{32}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Bishomohopano (22S)
<b>C<sub>32</sub></b>	$C_{32}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Bishomohopano (22R)
<b>C<sub>33</sub></b>	$C_{33}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Trihomohopano (22S)
<b>C<sub>33</sub></b>	$C_{33}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Trihomohopano (22R)
<b>C<sub>34</sub></b>	$C_{34}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Tetrahomohopano (22S)
<b>C<sub>34</sub></b>	$C_{34}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Tetrahomohopano (22R)
<b>C<sub>35</sub></b>	$C_{35}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Pentahomohopano (22S)
<b>C<sub>35</sub></b>	$C_{35}$ 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ -Pentahomohopano (22R)

### Esteranos

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>
$C_{21}$ $\alpha\alpha\alpha$	$C_{21}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ Esterano
$C_{21}$ $\alpha\beta\beta$	$C_{21}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ Esterano
$C_{22}$ $\alpha\alpha\alpha$	$C_{22}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ Esterano
$C_{22}$ $\alpha\beta\beta$	$C_{22}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ Esterano
$C_{27}$	$C_{27}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20S)

$C_{27}$	$C_{27}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20R)
$C_{27}$	$C_{27}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ (20S)
$C_{27}$	$C_{27}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20R)
$C_{28}$	$C_{28}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20S)
$C_{28}$	$C_{28}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ (20R)
$C_{28}$	$C_{28}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ (20S)
$C_{28}$	$C_{28}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20R)
$C_{29}$	$C_{29}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20S)
$C_{29}$	$C_{29}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ (20R)
$C_{29}$	$C_{29}$ 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ (20S)
$C_{29}$	$C_{29}$ 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ (20R)

25-Norhopanos

*Símbolo* *Compuesto*

<b>HD 28</b>	Hopano demetilado $C_{28}$
<b>HD 29</b>	Hopano demetilado $C_{29}$
<b>HD 30</b>	Hopano demetilado $C_{30}$
<b>HD 31</b>	Hopano demetilado $C_{31}$
<b>HD 32</b>	Hopano demetilado $C_{32}$
<b>HD 33</b>	Hopano demetilado $C_{33}$
<b>HD 34</b>	Hopano demetilado $C_{34}$

Aromáticos

*Símbolo* *Compuesto*

N	Naftaleno
MN	Metilnaftaleno
$C_2N$	Dimetilnaftalenos
$C_3N$	Trimetilnaftalenos
$C_4N$	Tetrametilnaftalenos
1-4-.MeDBT	Serie de metil-Dibenzotiofenos
F	Fenantreno
(1,2,3,9)-MeF	Metilfenantreno
DMeF	Dimetilnaftaleno

### Anexo 3. Incertidumbre de los datos obtenidos

#### Concentración de V, Ni y S

Para determinar la incertidumbre de los datos obtenidos mediante FRX fueron analizadas tres réplicas de una de las muestras (Mel-348), obteniendo así los valores mostrados en la tabla 17. Los datos obtenidos muestran una baja desviación estándar y coeficiente de variación, es decir, resultados muy poco dispersos entre sí.

Tabla 17. Incertidumbre de los valores de V, Ni y S.

Muestra	V	Ni	S
<b>M348</b>	238	57	2,47
<b>M348</b>	237	57	2,46
<b>M348</b>	237	56	2,43
<b>Media</b>	237,33	56,67	2,45
<b>Desv. STD</b>	0,58	0,58	0,02
<b>C.V</b>	0,24	1,02	0,85

#### Composición SARA

En la tabla 18 son mostrados los resultados de composición SARA para todas las muestras, adicionalmente se presentan los resultados para cuatro muestras separadas en PDVSA-INTEVEP a partir de las cuales se planteó el estudio de reproducibilidad de los datos.

Tabla 18. Resultados de composición SARA para todas las muestras.

Muestra	%Saturados	%Aromáticos	%Resinas	%Asfaltenos
Mel 064	24,933	39,635	2,820	16,133
Mel 104(1)	12,258	33,188	6,004	12,776
Mel 104(2)	19,835	34,036	3,521	20,293
Mel 116	21,359	24,662	4,184	16,618
Mel 117	24,133	31,273	3,784	22,378
Mel 172	9,449	39,470	1,918	19,472
Mel 175	24,162	31,319	10,004	18,782
Mel 179	18,678	25,819	3,174	17,161
Mel 189	15,604	18,810	8,336	24,733
Mel 229(1)	12,720	34,281	7,213	17,256
Mel 229(2)	32,477	19,708	5,135	16,557
Mel 236	22,922	27,302	4,216	22,963



Mel 236 intevep	23,114	24,057	24,529	19,575
Mel 307	16,232	25,267	3,746	21,470
Mel 325	25,752	19,302	5,048	19,110
Mel 341	34,358	25,397	5,325	20,092
Mel 341 intevep	32,293	19,679	14,633	17,894
Mel 348	20,397	34,933	5,397	17,641
Mel 348 intevep	40,515	20,972	18,113	19,338
Mel 376	27,973	24,915	10,070	20,413
Mel 376 intevep	27,585	22,681	9,808	22,319
Mel 380(1)	25,078	22,649	6,216	17,357
Mel 380(2)	29,829	38,314	7,125	14,497
Mel 381	26,999	35,277	7,860	17,157

Para evaluar la reproducibilidad de la separación, se realizaron tres réplicas de la muestras Mel 348 (tabla 19).

Tabla 19. Replicas para la composición SARA de la muestra Mel 348.

<i>Muestra</i>	<i>Saturados</i>	<i>Aromáticos</i>	<i>Resinas</i>	<i>Asfaltenos</i>
<i>Mel-348 R1</i>	32,327	20,205	18,858	16,530
<i>Mel-438 R2</i>	30,677	22,830	16,409	19,338
<i>Mel-348 R3</i>	36,615	17,164	14,303	17,435
<i>MEDIA</i>	33,207	20,066	16,523	17,767
<i>DESV</i>	3,065	2,836	2,279	1,433
<i>CV</i>	9,231	14,131	13,796	8,067

### **Análisis de biomarcadores**

Para el análisis mediante CG-EM fue utilizado el patrón interno SSW43 para los hidrocarburos saturados con el fin de monitorear las condiciones instrumentales. La muestra se analizó 4 veces, primero cada 10 muestras y al final de los análisis.

### **Análisis de composición isotópica**

En la tabla 20 están expresados los todos los valores de composición isotópica obtenidos mediante IRMS, incluido el tratamiento estadístico de los duplicados.

Tabla 20. Resultados de composición isotópica.

<b>Muestra</b>	<b>Crudo total</b>	<b>Saturados</b>	<b>Aromáticos</b>	<b>Resinas</b>	<b>Asfaltenos</b>
Mel 236	-27,03	-27,19	-27,52	-27,3	-27,52
Mel 236	-26,71	-26,87	-27,6	-27,13	-27,14
<b>PROM</b>	-26,87	-27,03	-27,56	-27,215	-27,33
<b>DESV</b>	0,23	0,23	0,06	0,12	0,27
Mel 341	-27,62	-27,06	-27,72	-27,72	-27,97
Mel 341	-27,47	-26,71	-27,76	-27,45	-27,92
<b>PROM</b>	-27,55	-26,89	-27,74	-27,59	-27,95
<b>DESV</b>	0,11	0,25	0,03	0,19	0,04
Mel 348	-27,53	-27,68	-27,95	-27,8	-28,28
Mel 348	-27,5	-27,28	-27,77	-27,57	-27,95
<b>PROM</b>	-27,52	-27,48	-27,86	-27,69	-28,12
<b>DESV</b>	0,02	0,28	0,13	0,16	0,23
Mel 376	-27,58	-28,15	-28,52	-27,75	-28,1
Mel 376	-27,53	-28	-28,06	-27,81	-27,58
<b>PROM</b>	-27,56	-28,08	-28,29	-27,78	-27,84
<b>DESV</b>	0,04	0,11	0,33	0,04	0,37

## Anexo 4. Condiciones experimentales

### Cromatógrafo de gases Agilent 6890N

#### Rampas de calentamiento

<b>#</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>1</b>	280	10.00
<b>2</b>	310	20.00

Temperatura del inyector: 275°C

Flujo de gas (Helio): 2,0mL/min

Presión: 19,45psi

Tiempo de análisis: 163 min

### Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) delta V Plus

#### Analizador elemental modelo Flash EA 1112

Temp. reactor de combustión (°C)	Temp. Reactor de reducción (°C)	Temp. Columna cromatográfica (°C)
<b>900</b>	<b>680</b>	<b>45</b>

## Anexo 5. Cromatogramas de masas de la fracción de hidrocarburos saturados

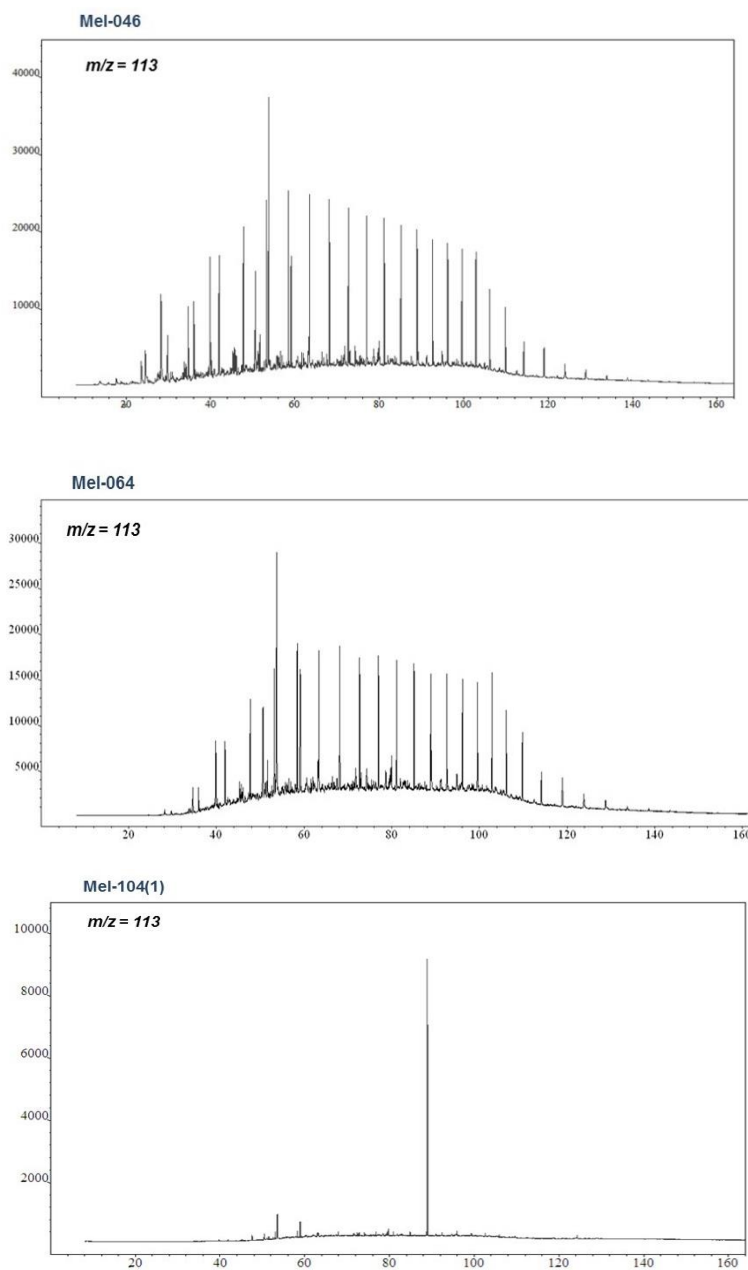


Figura 64. Comatogramas de masas m/z 113 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1)

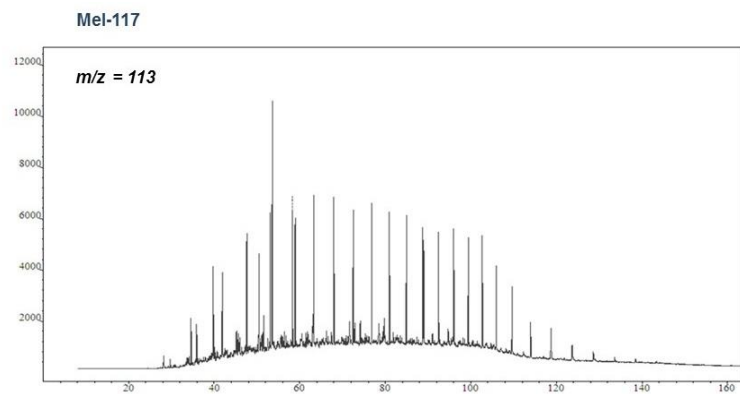
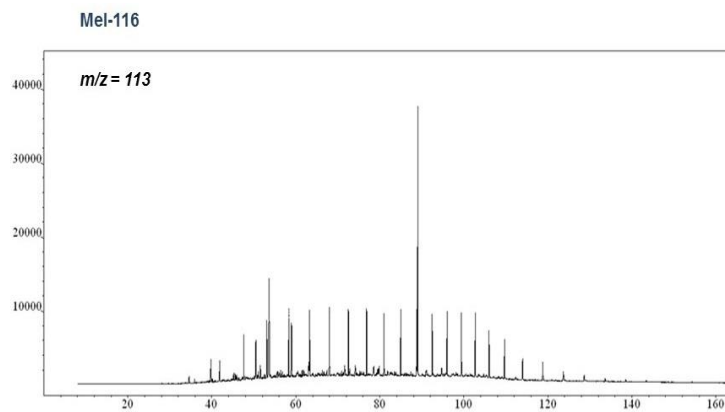
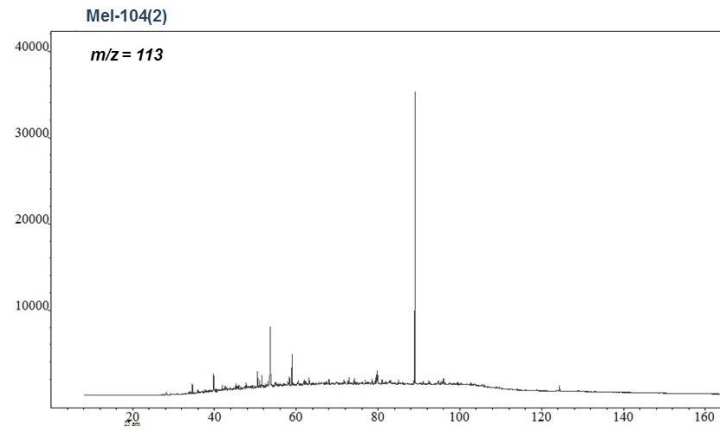


Figura 65. Cromatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 117

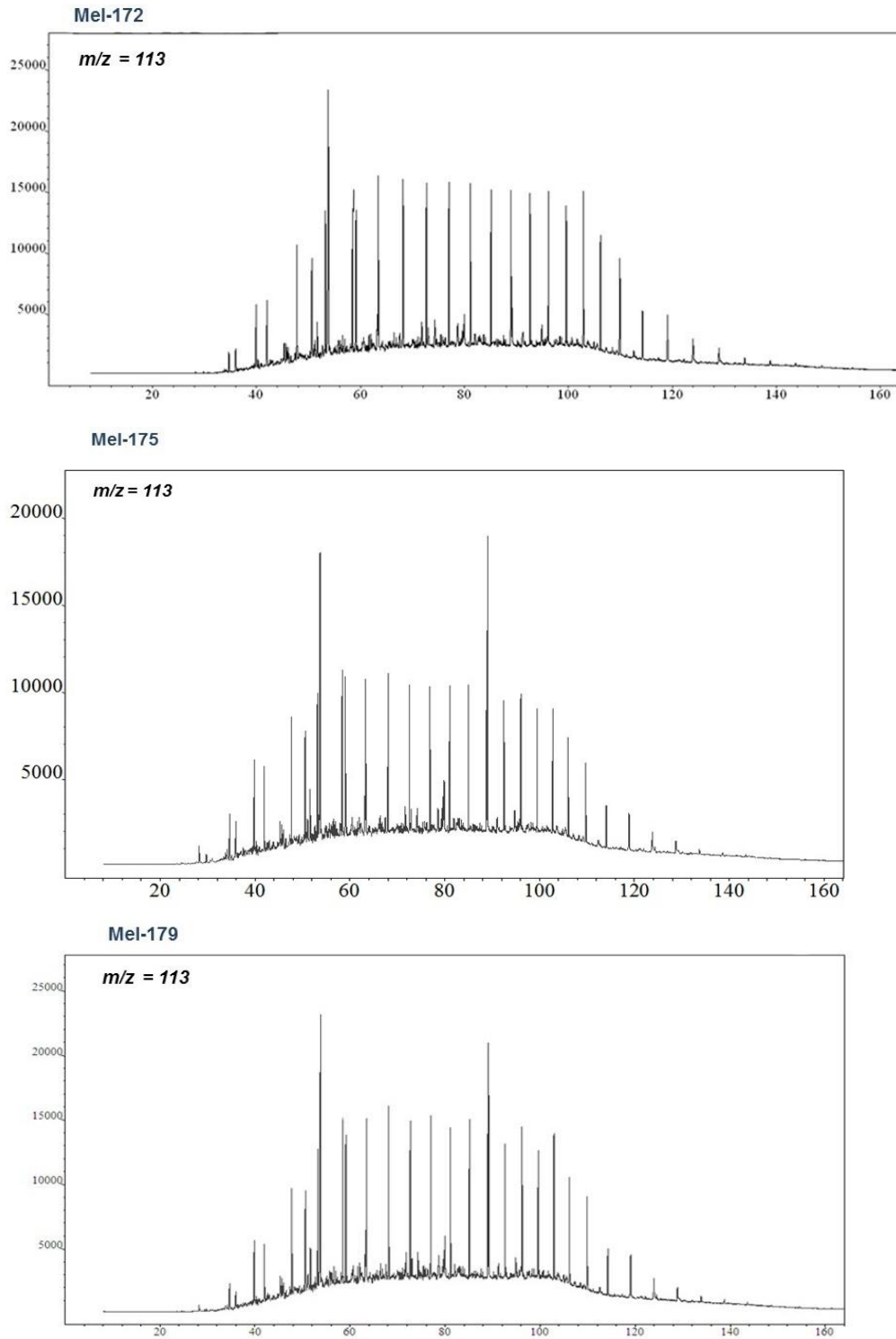


Figura 66. Comatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179

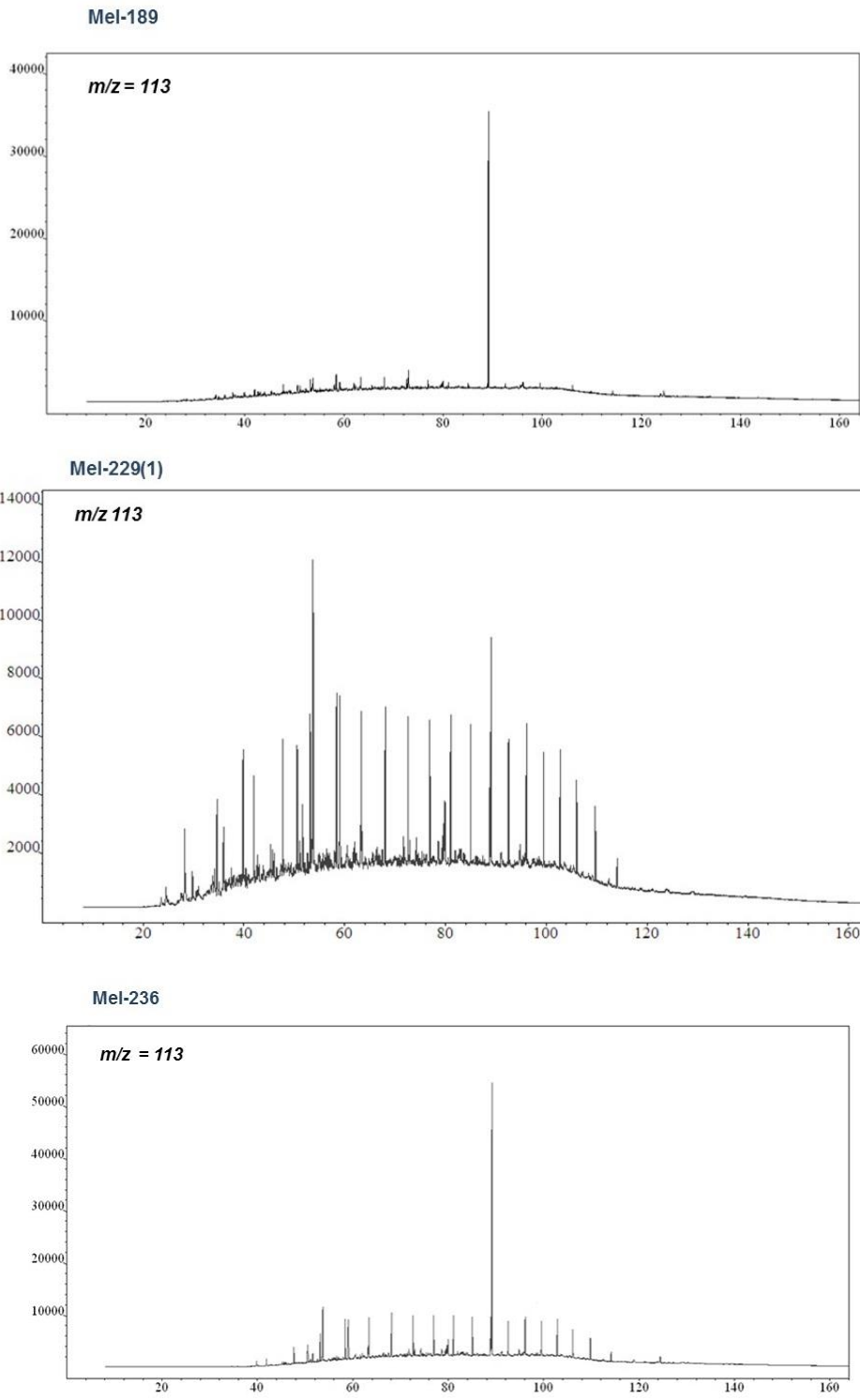


Figura 67. Comatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 189, Mel 229 y Mel 236

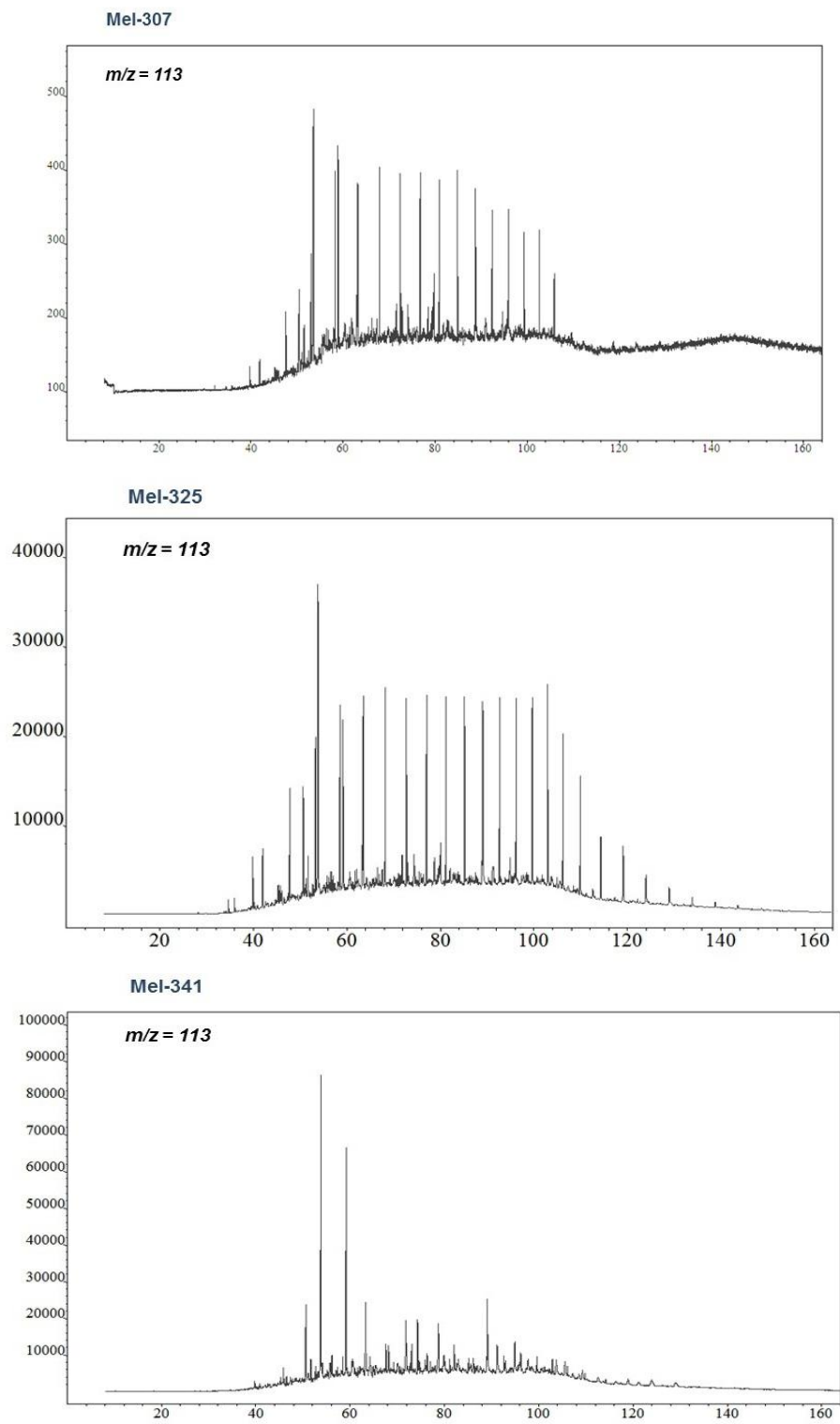


Figura 68 Comatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 307, Mel 325 y Mel 341



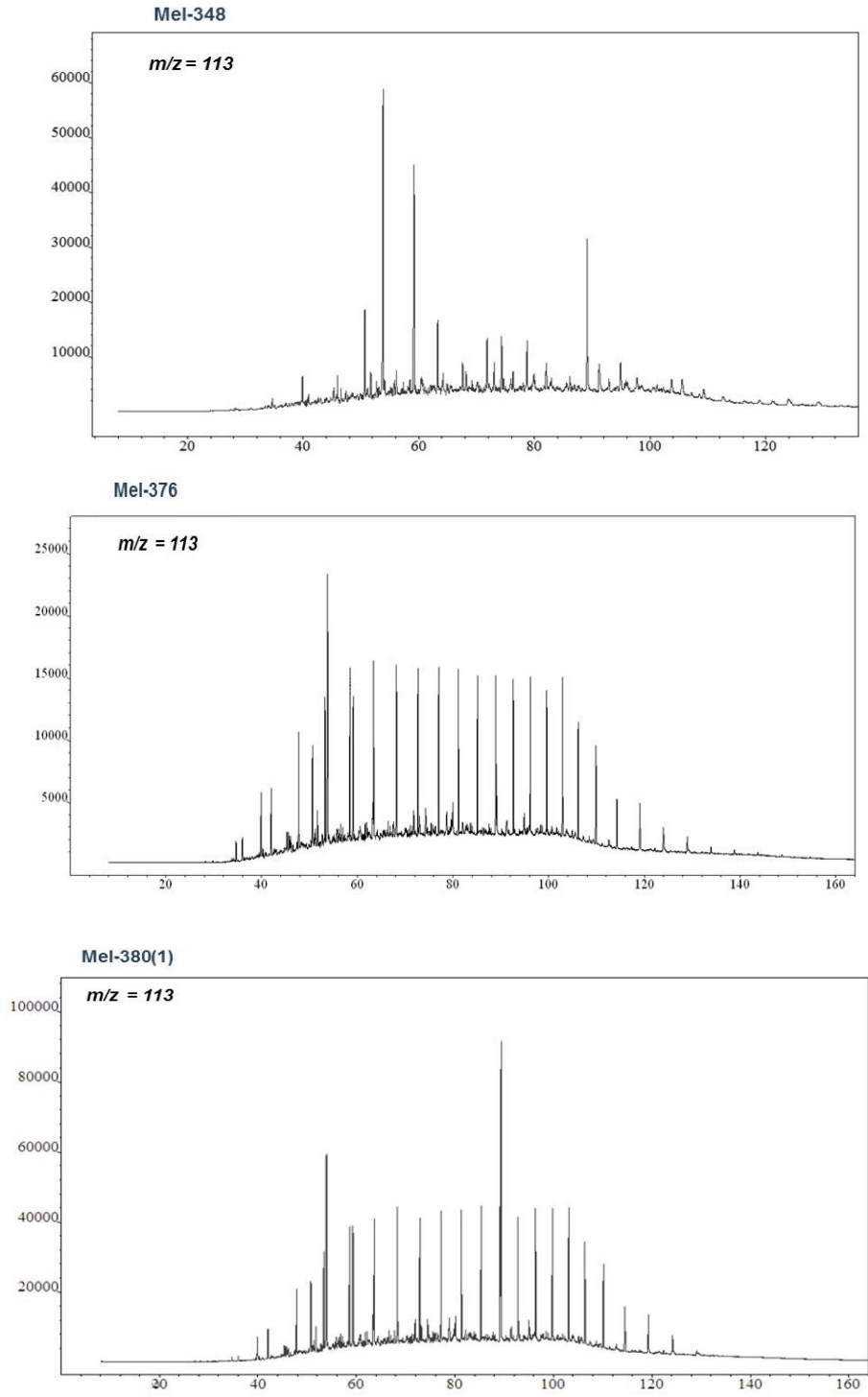


Figura 69. Comatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1)

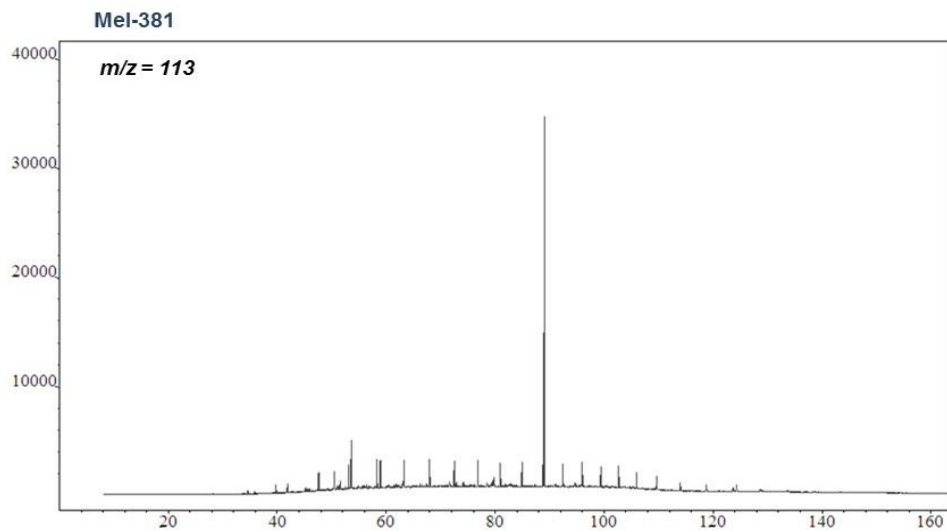
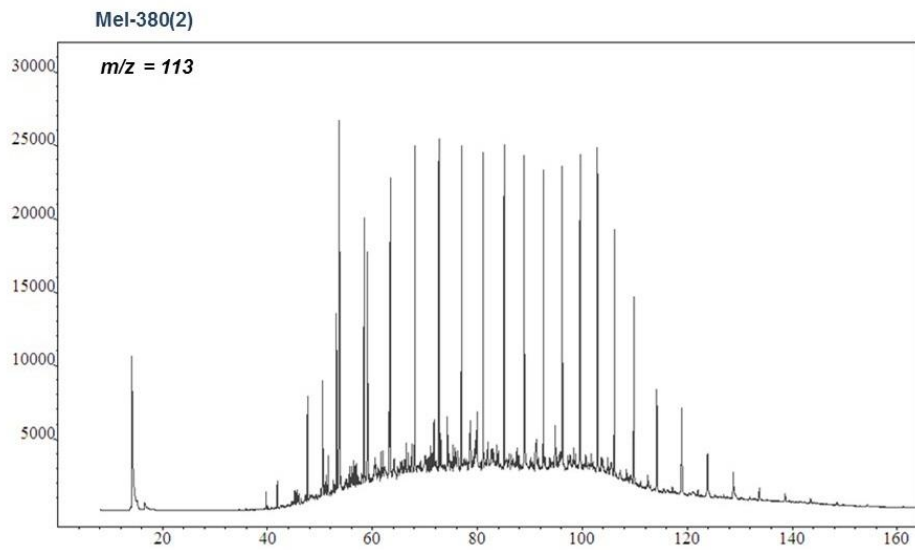


Figura 70 Comatogramas de masas  $m/z$  113 para las muestras Mel 380(1), Mel 381

## Cromatogramas de masas m/z 191

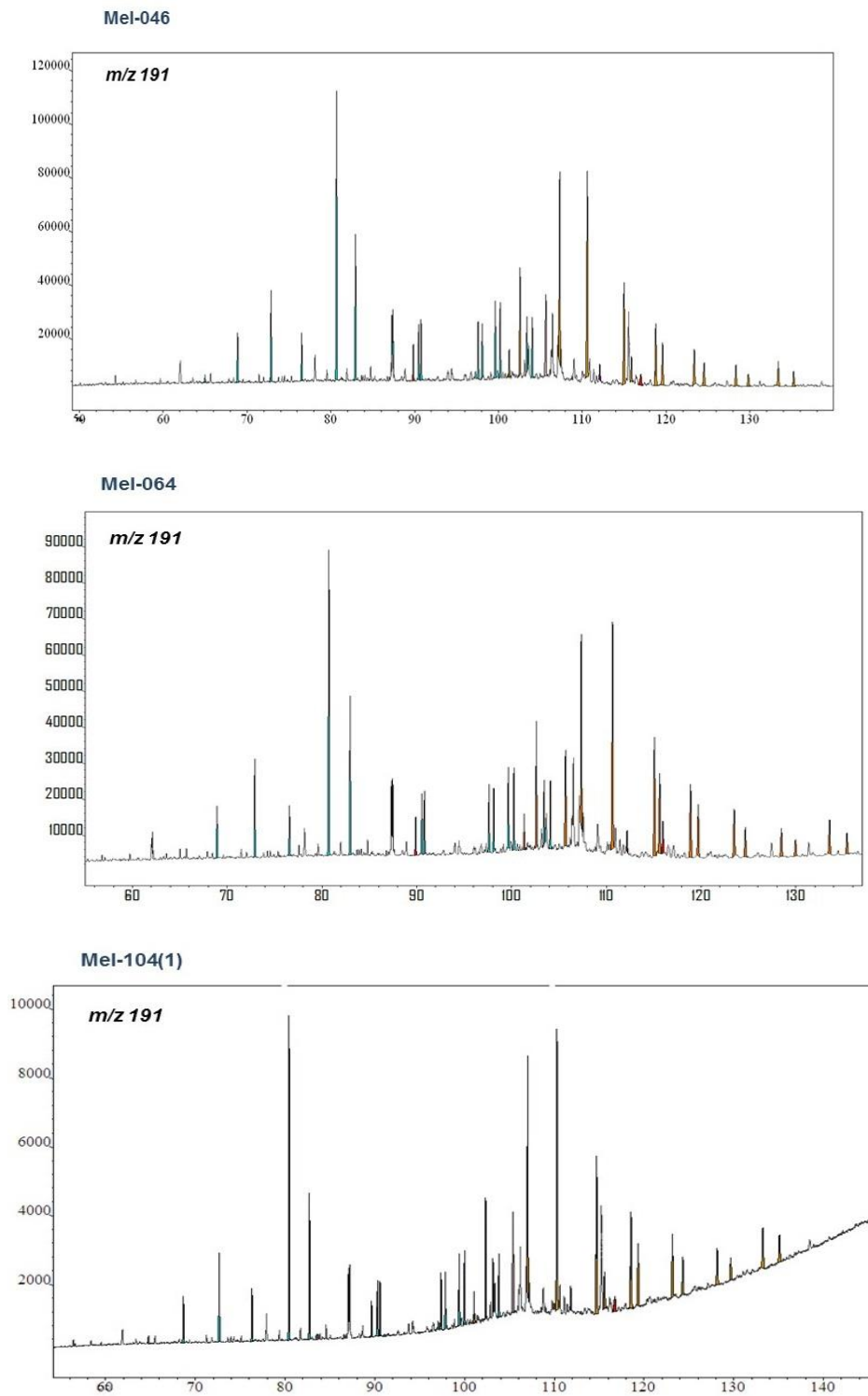


Figura 71 Comatogramas de masas m/z 191 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1)

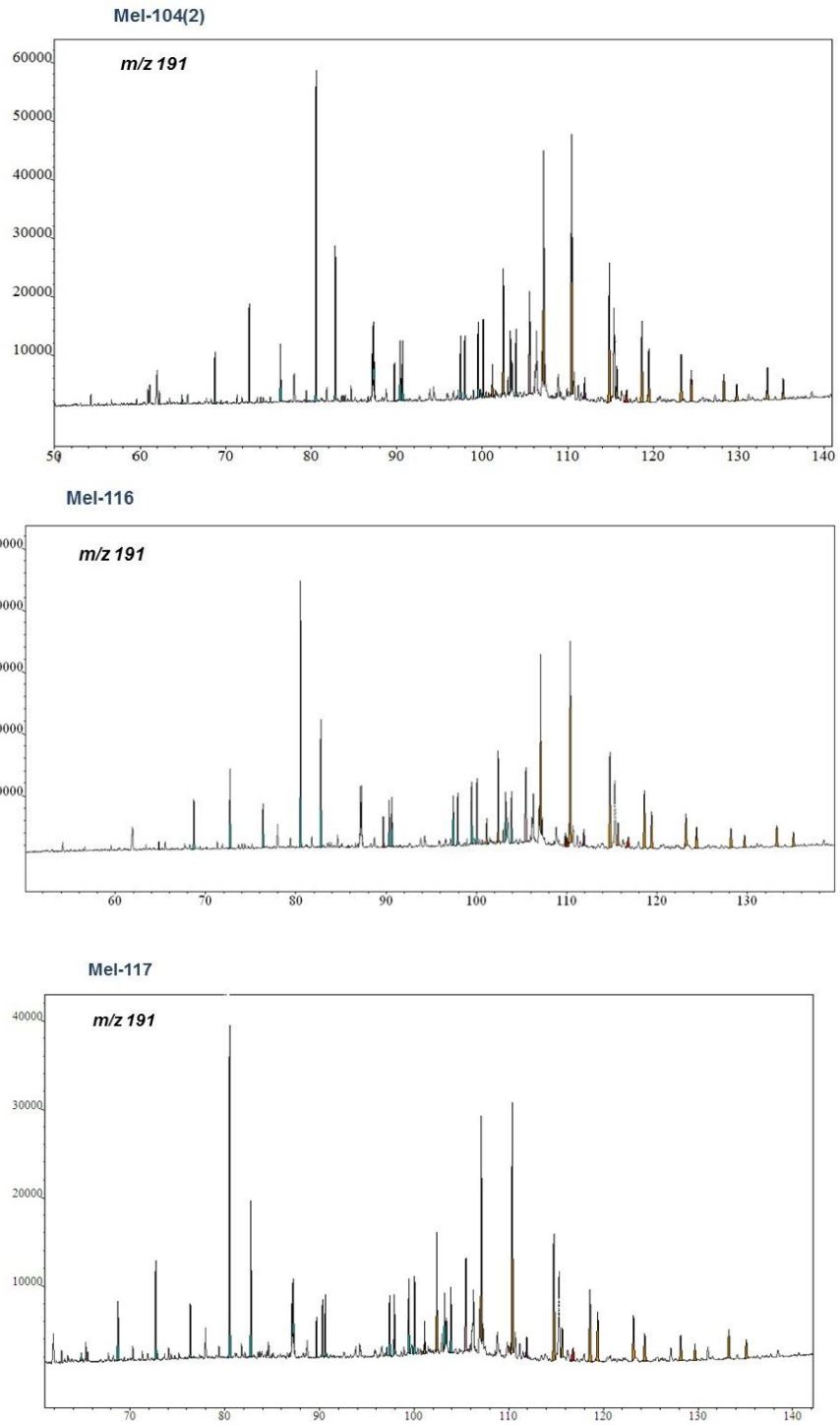


Figura 72 Comatogramas de masas  $m/z$  191 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 116.

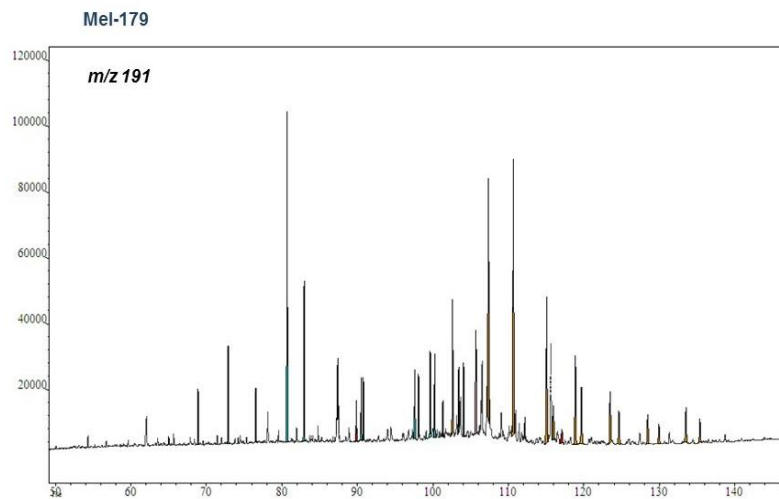
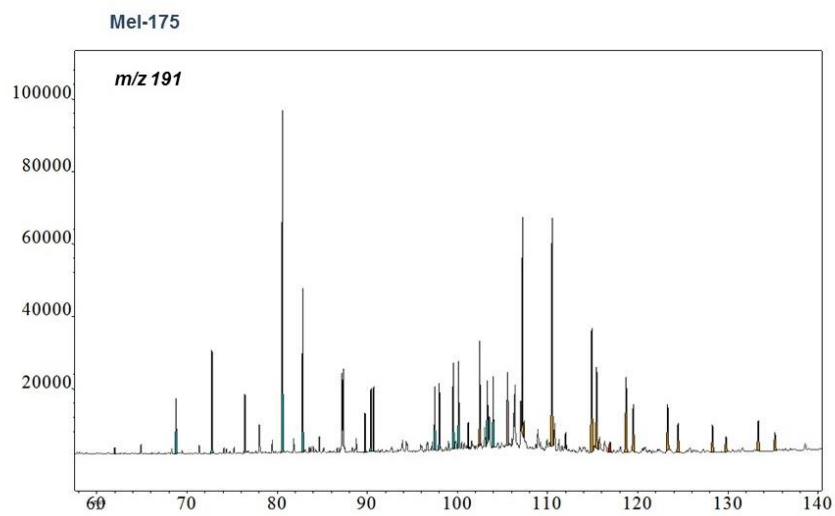
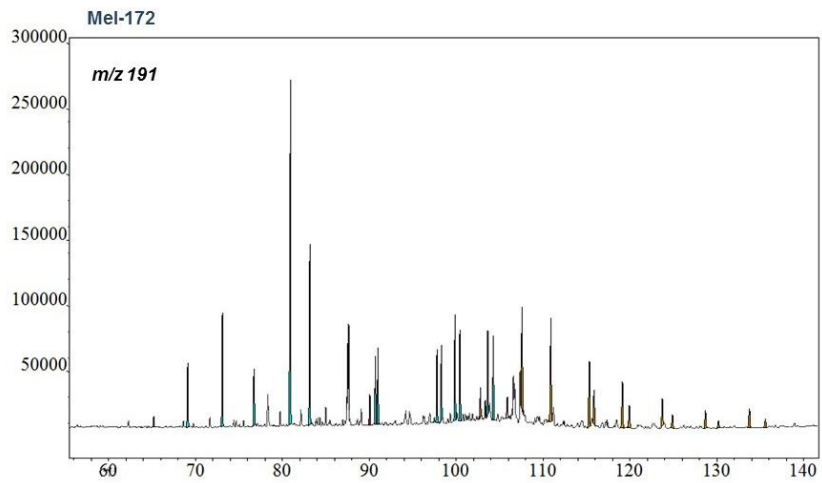


Figura 73 Comatogramas de masas  $m/z$  191 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179

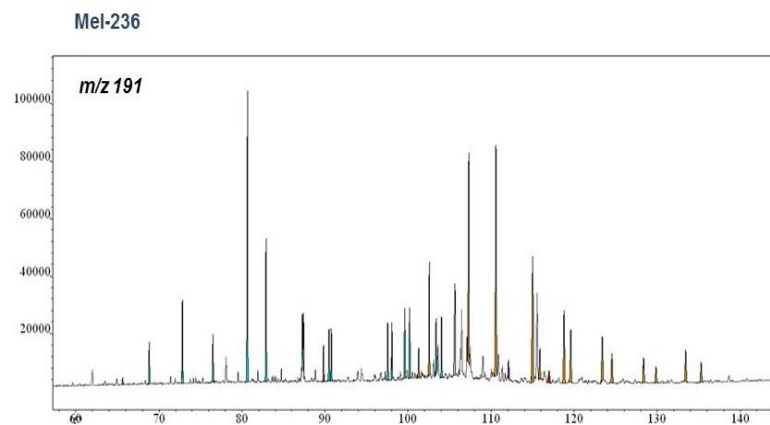
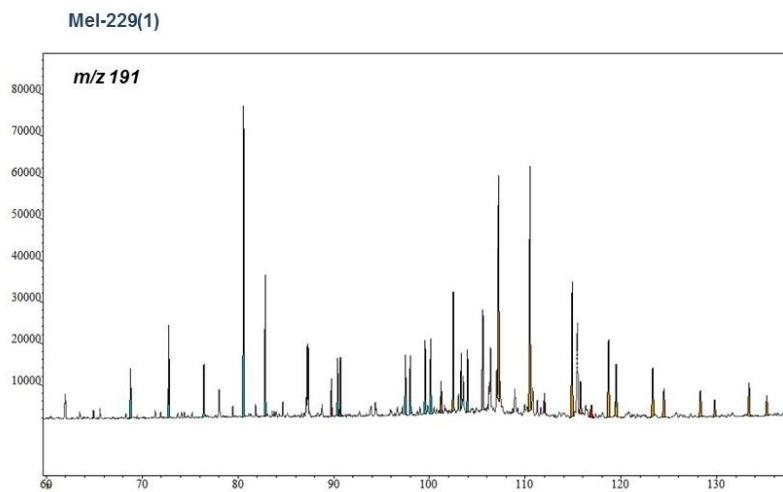
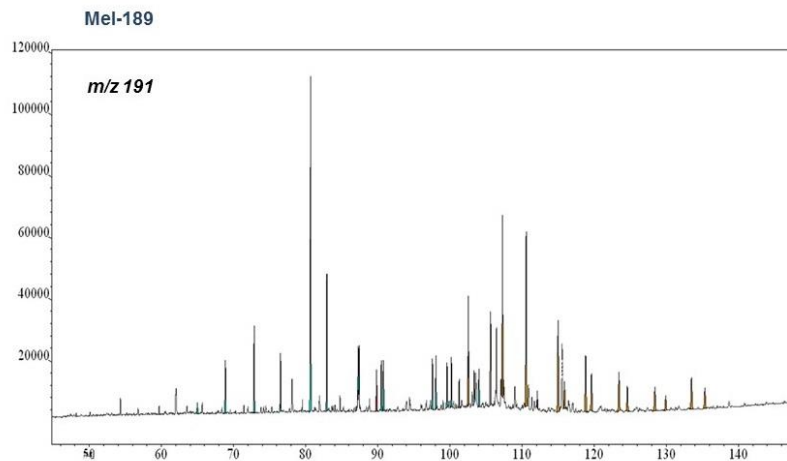


Figura 74 Comatogramas de masas  $m/z$  191 para las muestras Mel 189, Mel 229(1) y Mel 236

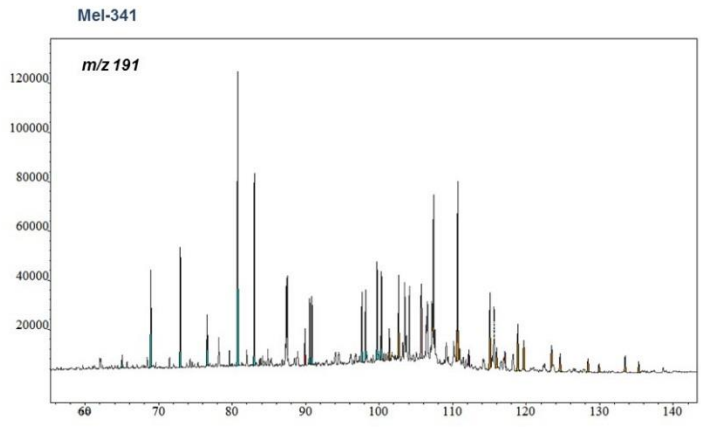
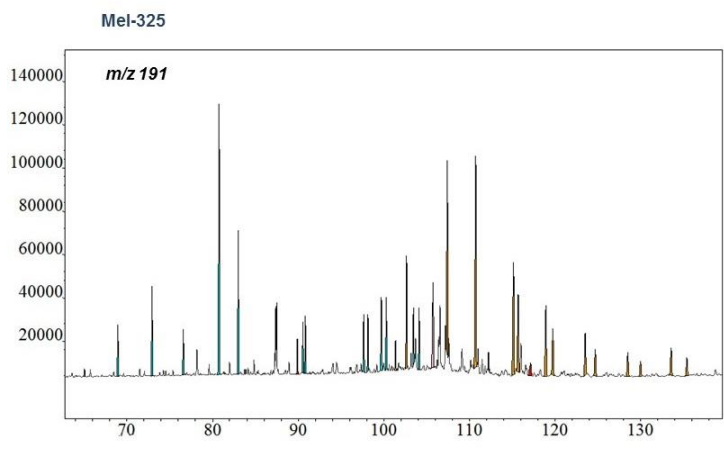
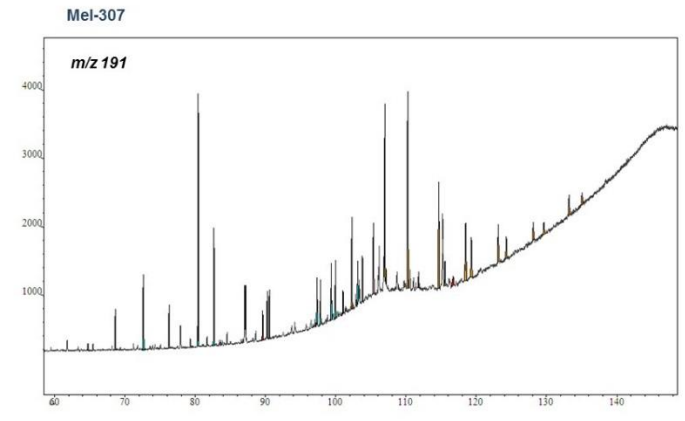


Figura 75 Comatogramas de masas  $m/z$  191 para las muestras Mel 307 Mel 325 y Mel 341

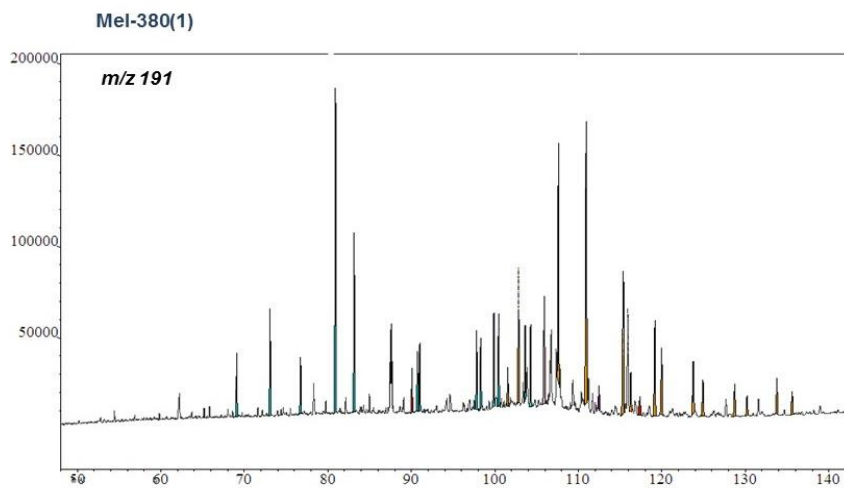
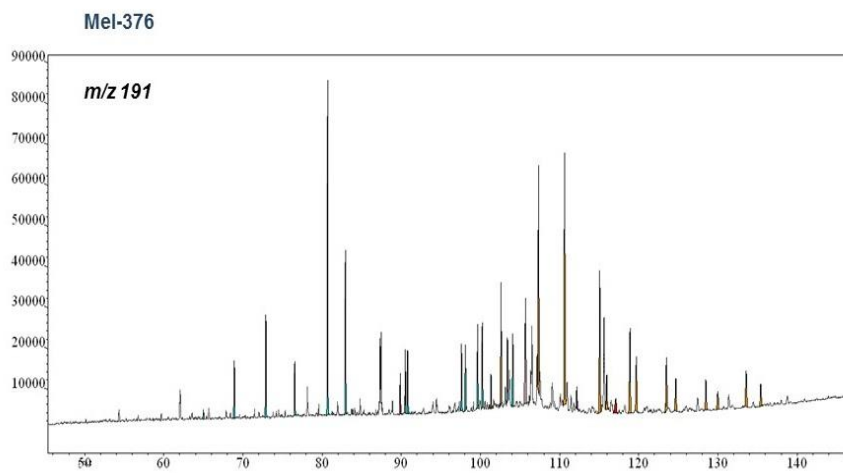
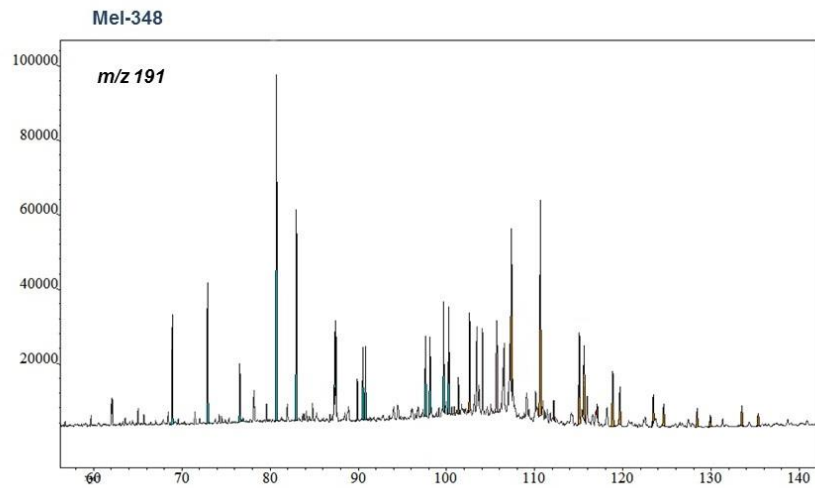


Figura 76. Comatogramas de masas  $m/z$  191 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1)



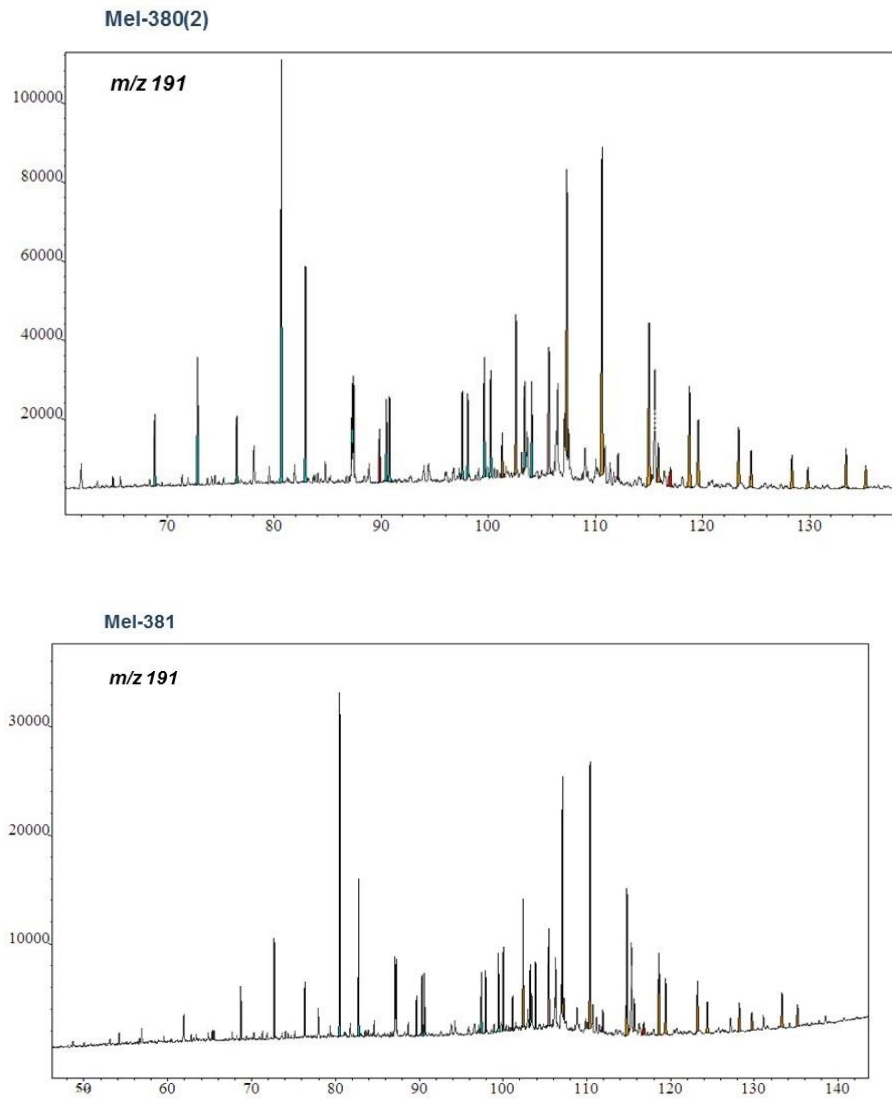


Figura 77 Comatogramas de masas m/z 191 para las muestras Mel 380(2) y Mel 381.

## Cromatogramas de masas m/z 217

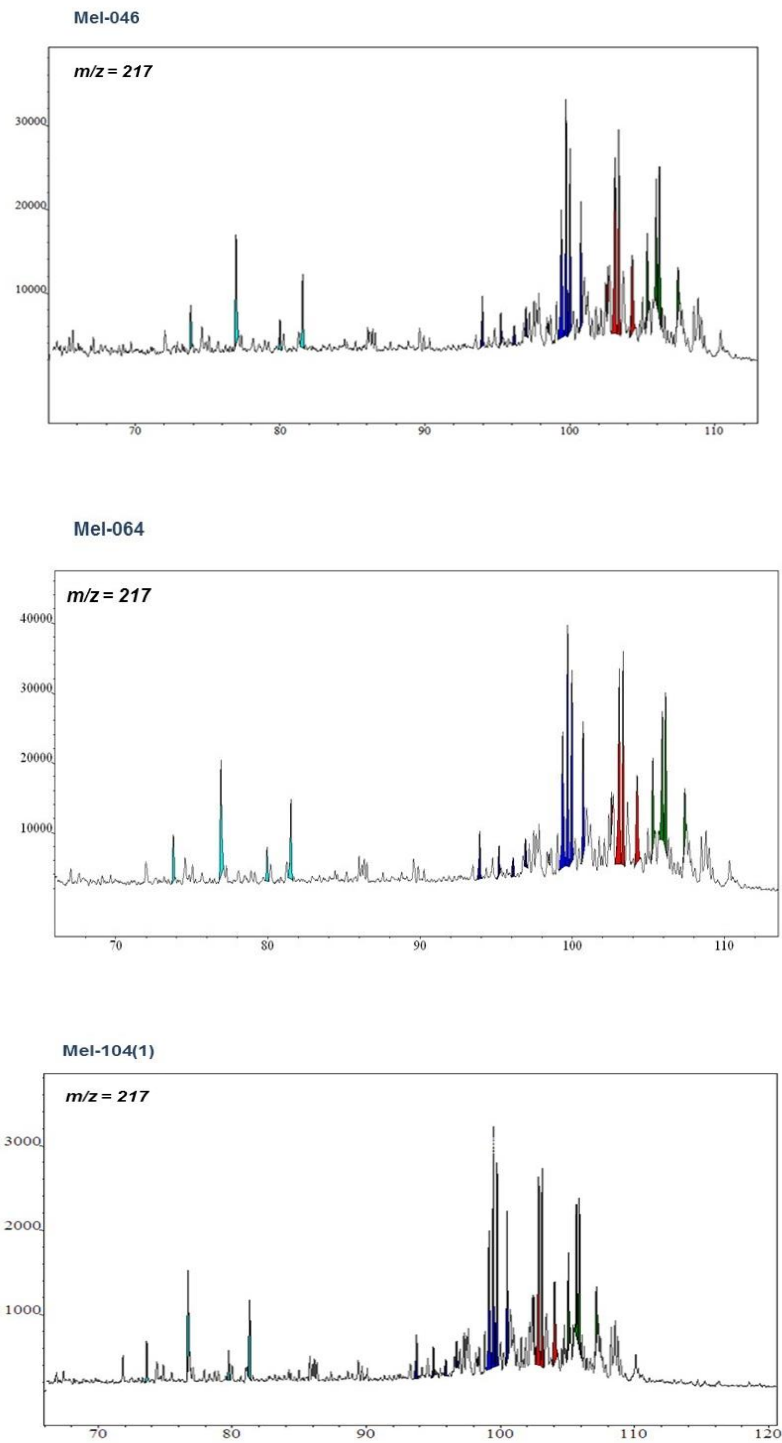


Figura 78. Cromatogramas de masas m/z 217 para las muestras Mel 046, Mel 064 y Mel 104(1)

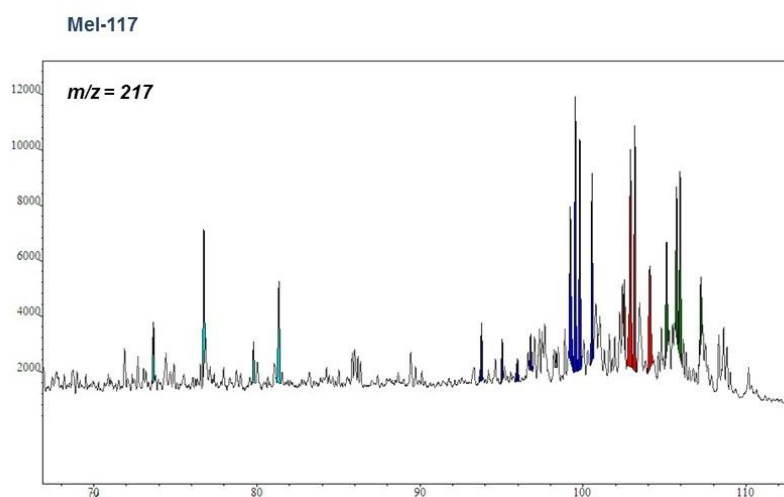
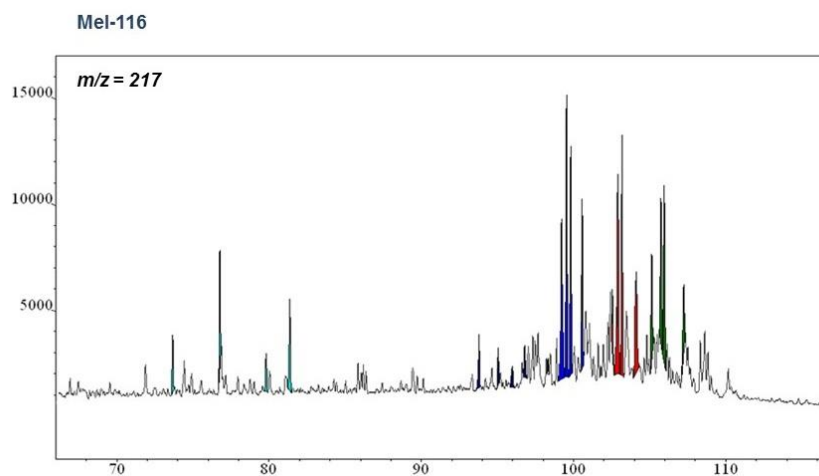
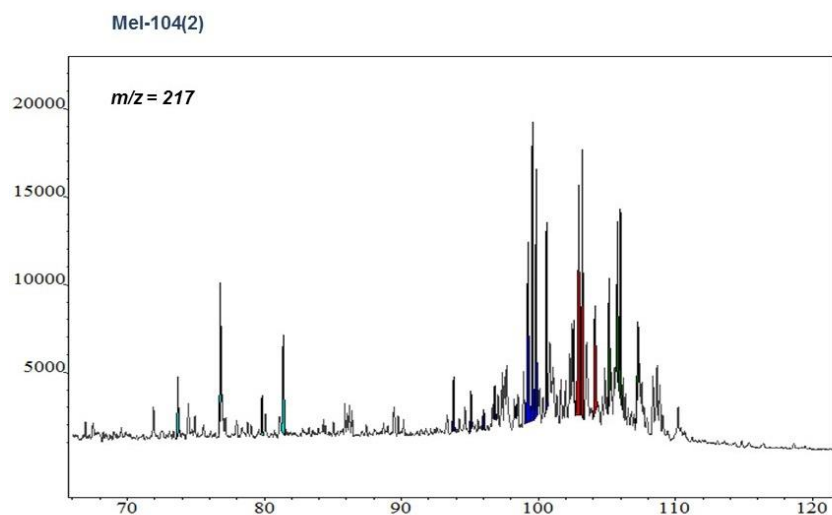


Figura 79. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 104(2), Mel 116 y Mel 117

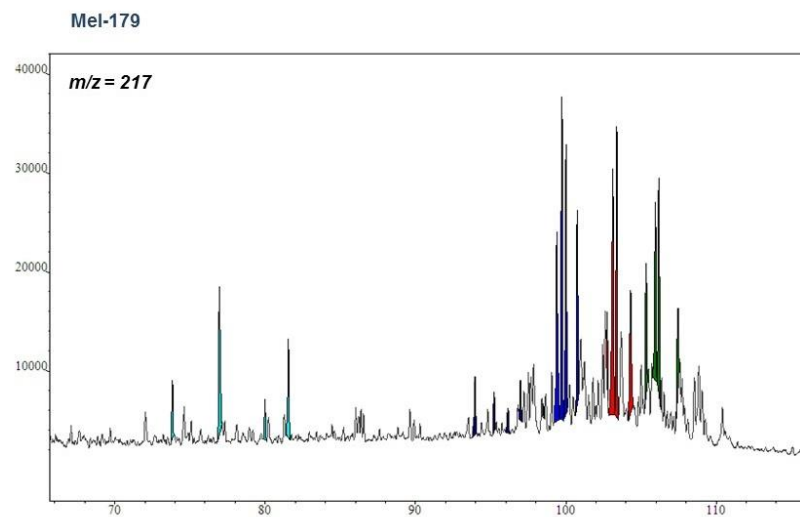
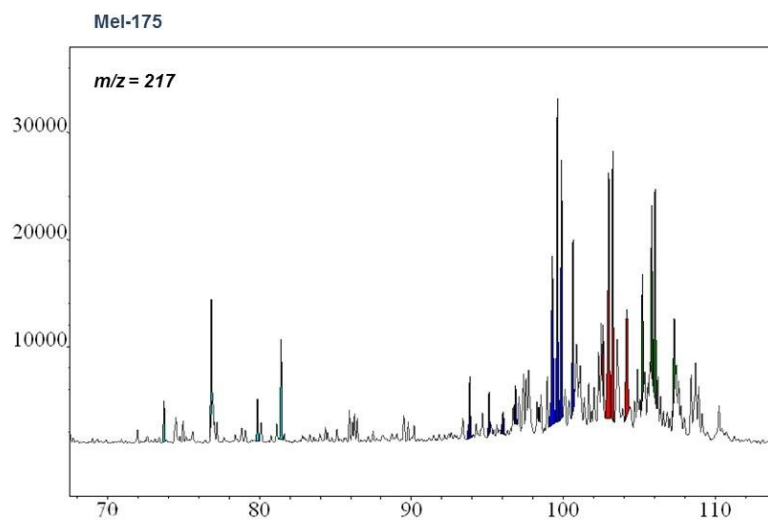
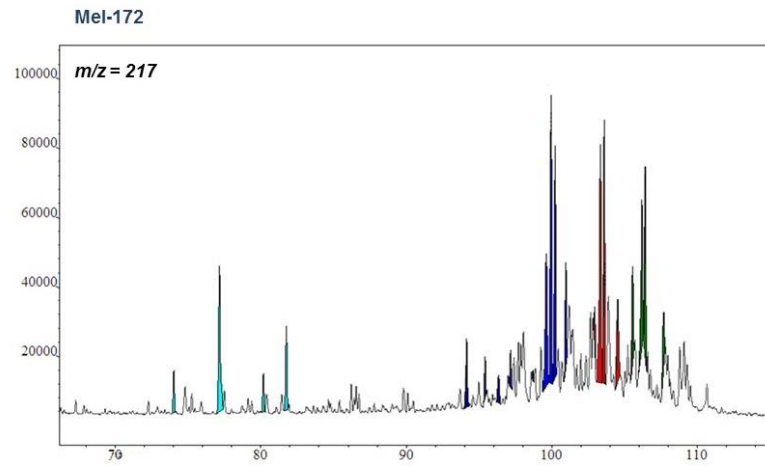


Figura 80. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 172, Mel 175 y Mel 179.

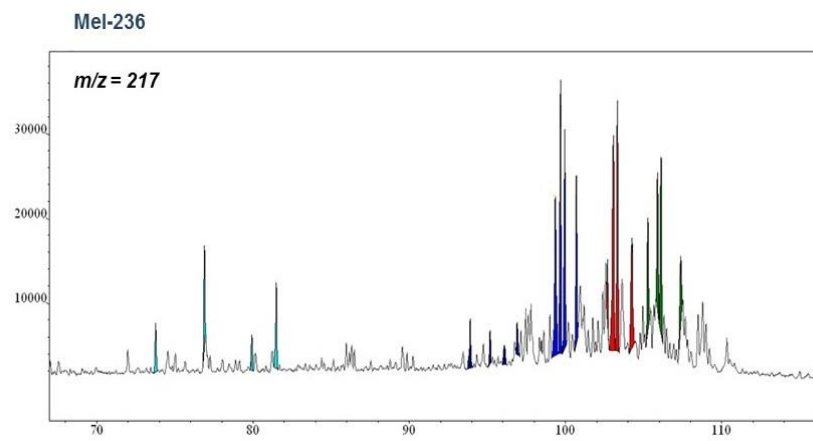
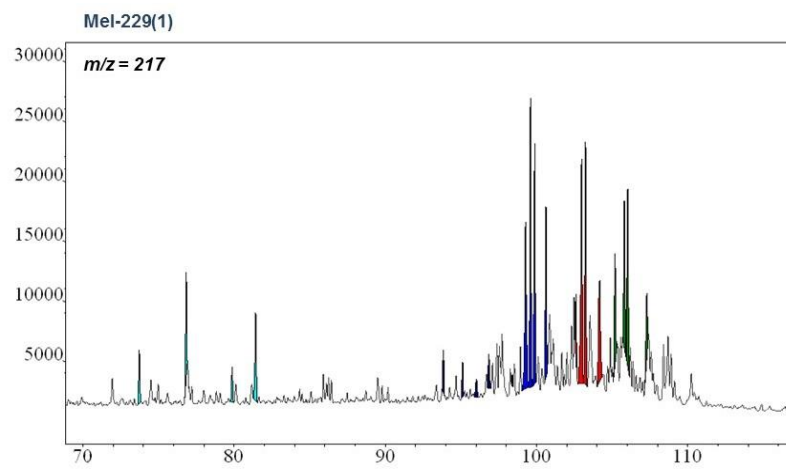
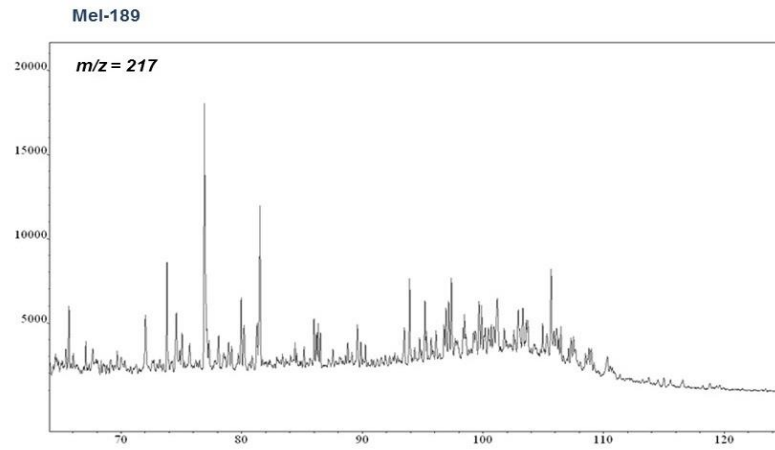
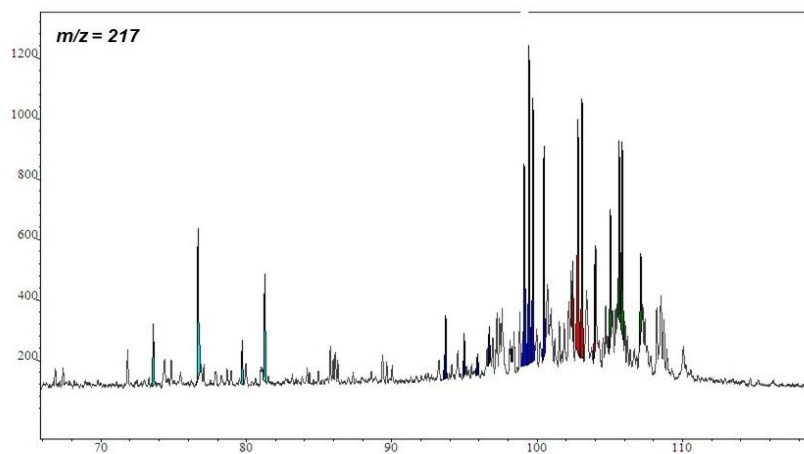
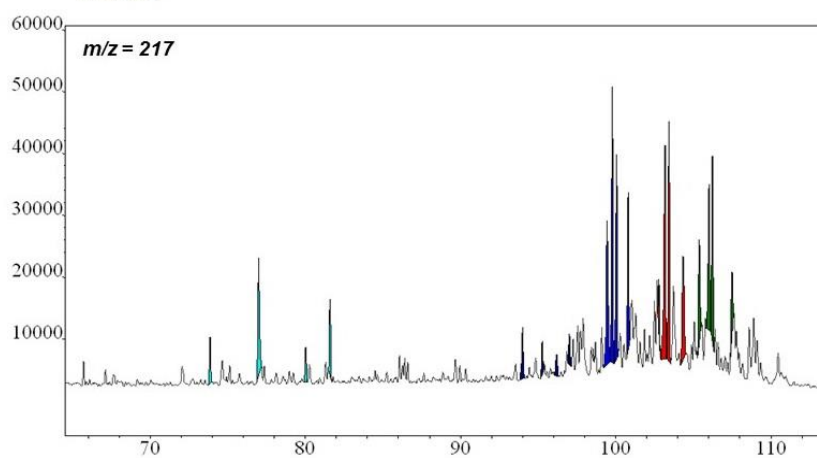


Figura 81. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 189, Mel 229(1) y Mel 236.

Mel-307



Mel-325



Mel-341

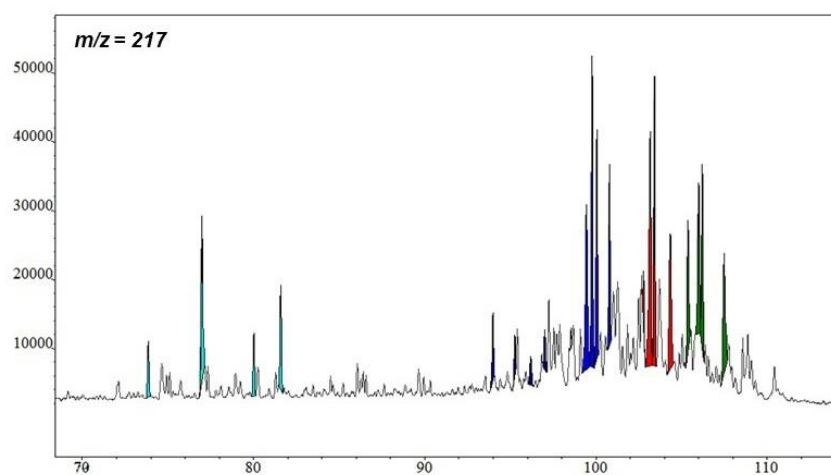


Figura 82. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 307, Mel 325 y Mel 341.

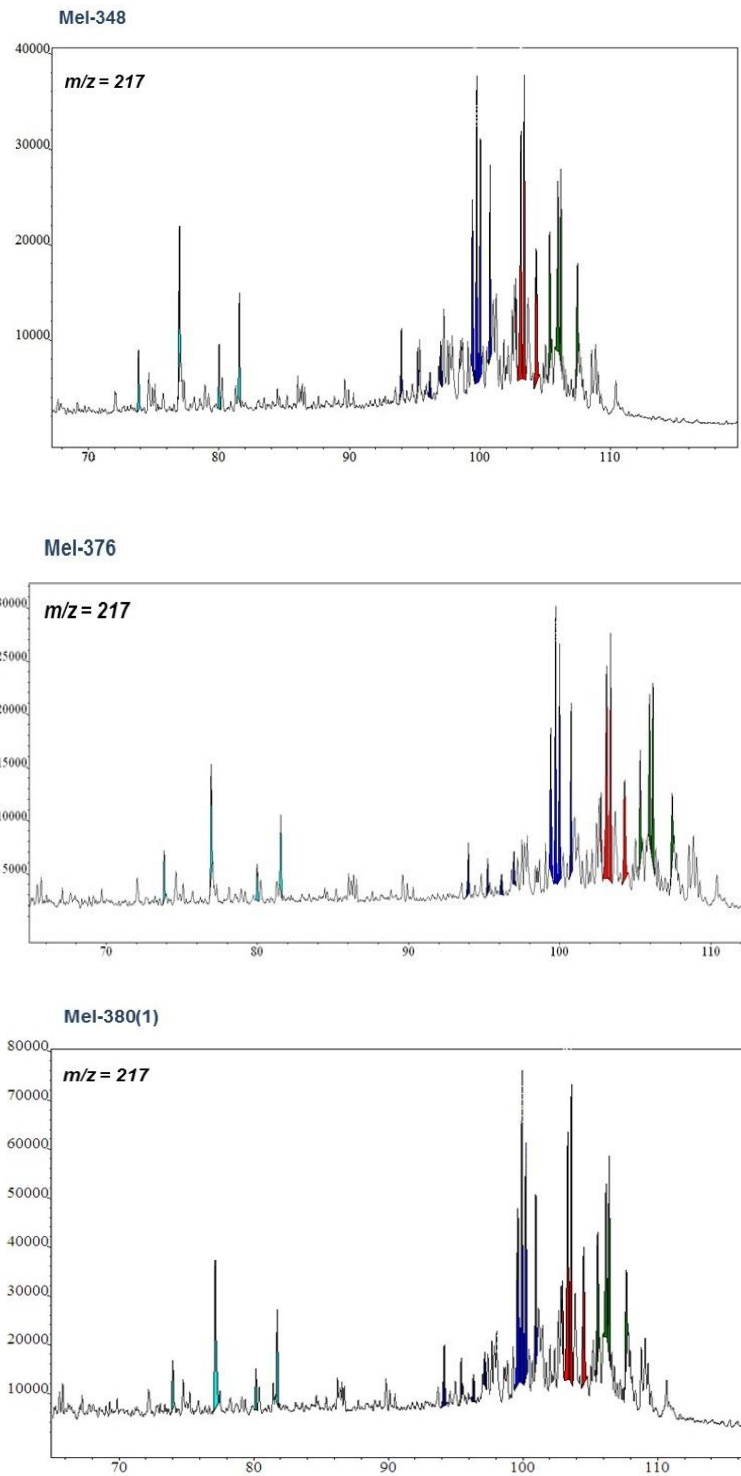


Figura 83. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 348, Mel 376 y Mel 380(1)

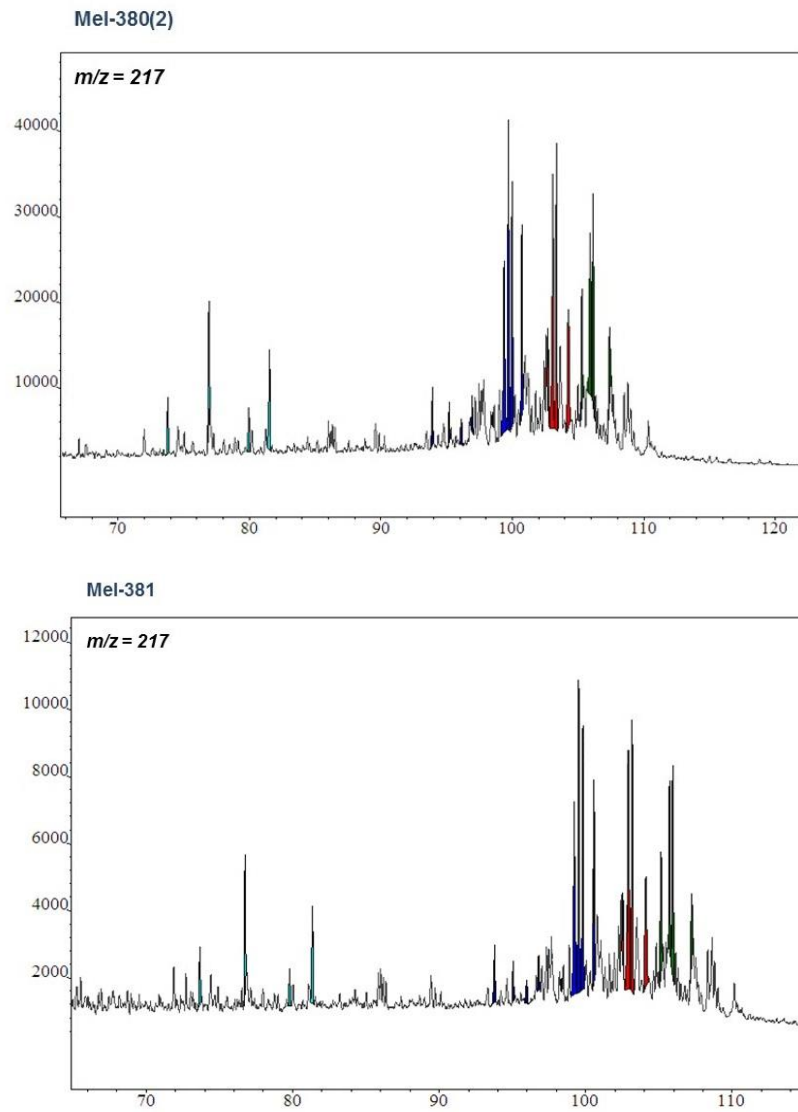


Figura 84. Cromatogramas de masas  $m/z$  217 para las muestras Mel 380(2) y Mel 381



## Anexo 6. Cromatogramas de masas de hidrocarburos aromáticos

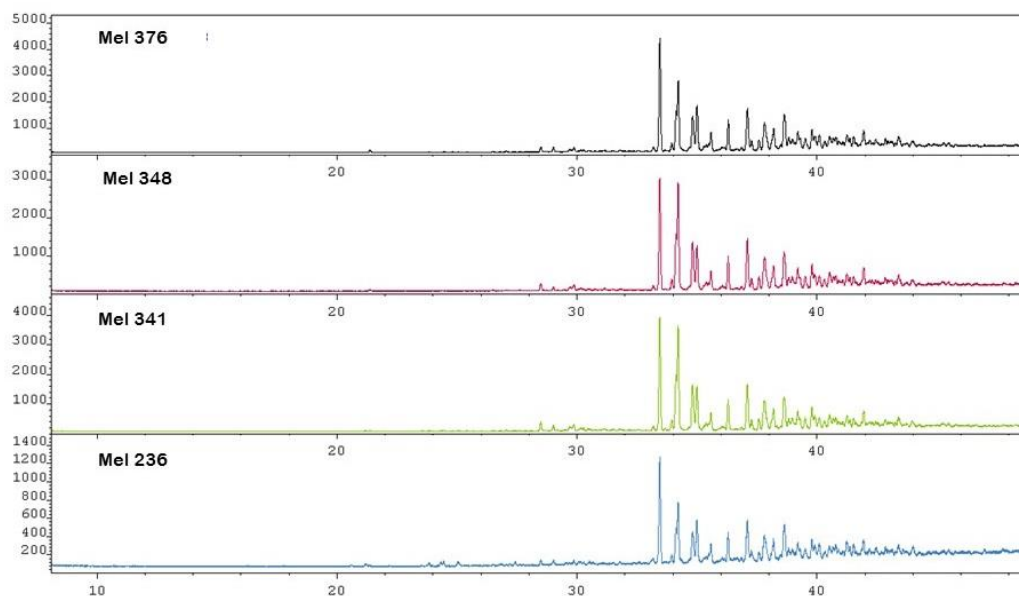


Figura 85 Cromatogramas de masas  $m/z$  105 para las muestras seleccionadas.

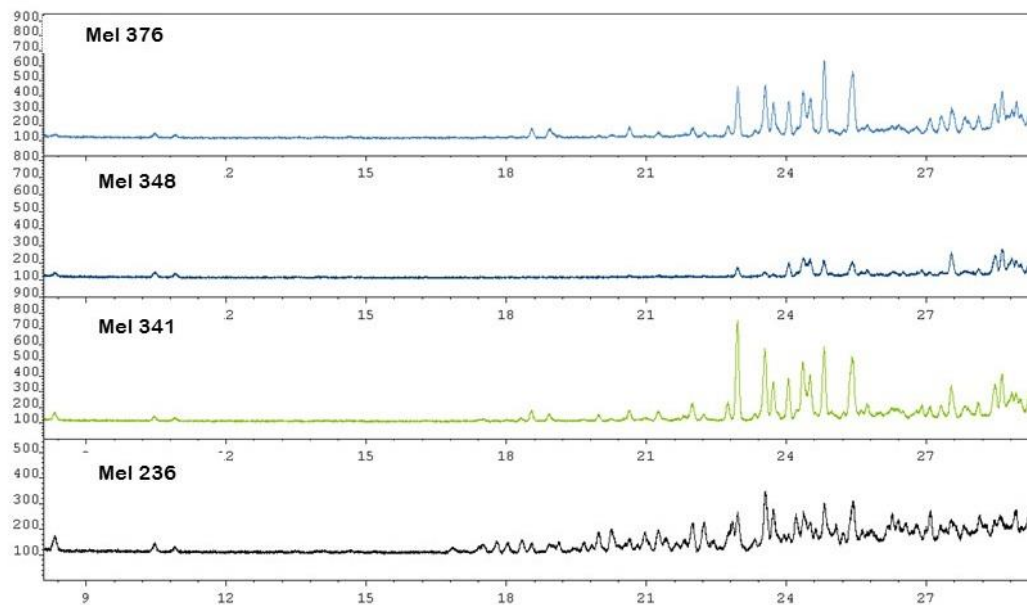


Figura 86. Cromatogramas de masas  $m/z$  128+142 para las muestras seleccionadas.

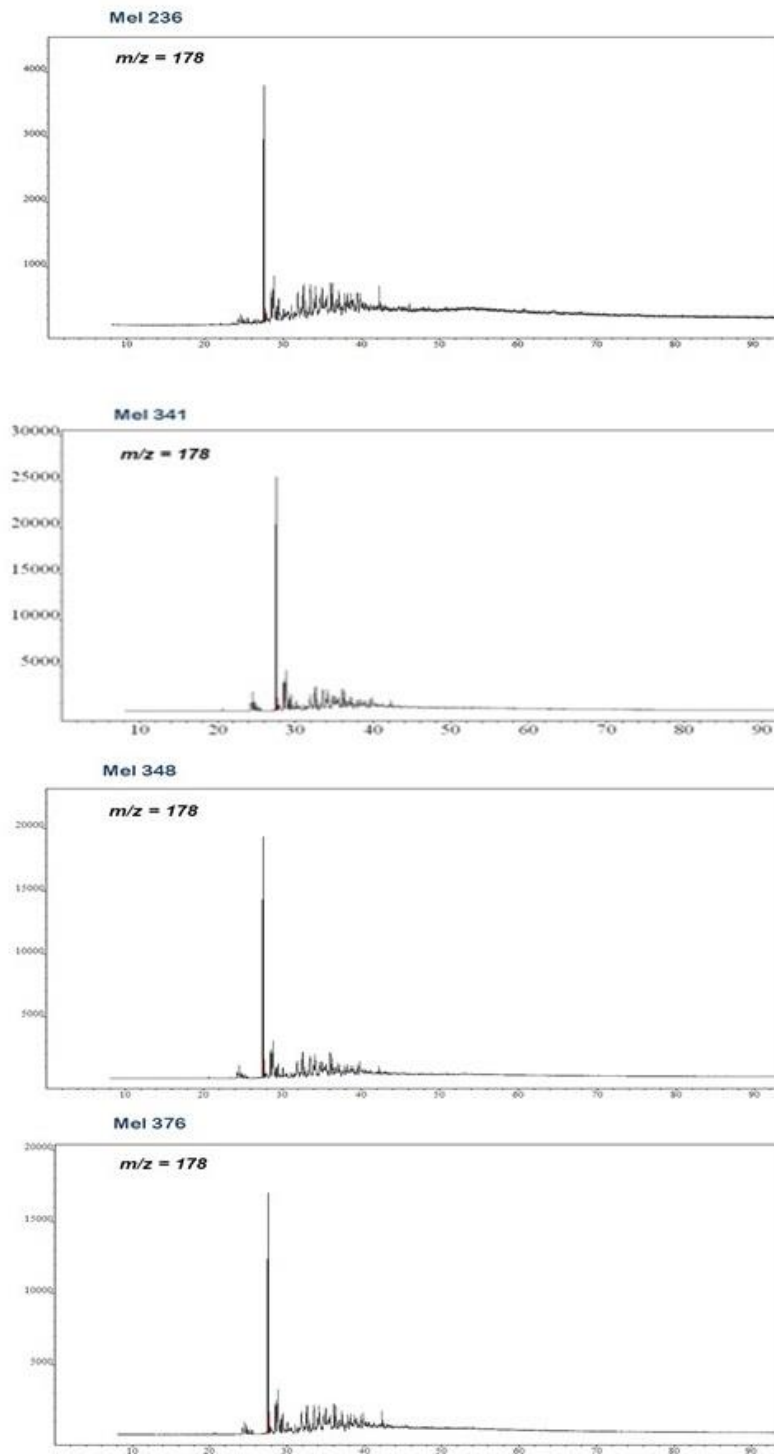


Figura 87. Cromatograma de masas  $m/z$  178 de muestras Mel 236, Mel 341, Mel 348 y Mel 376

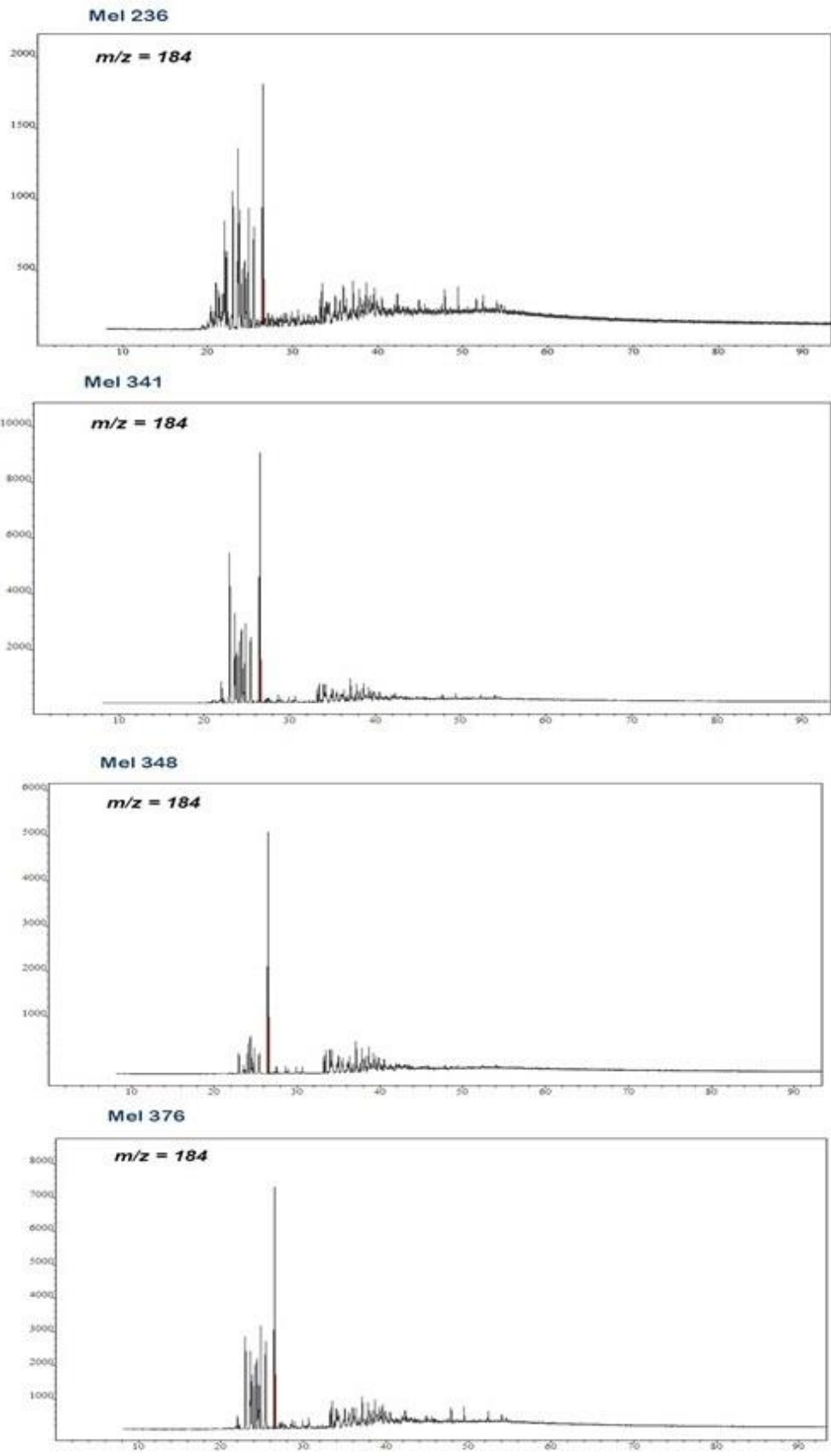


Figura 88. Cromatograma de masas  $m/z$  184 de muestras Mel 236, Mel 341, Mel 348 Mel 376

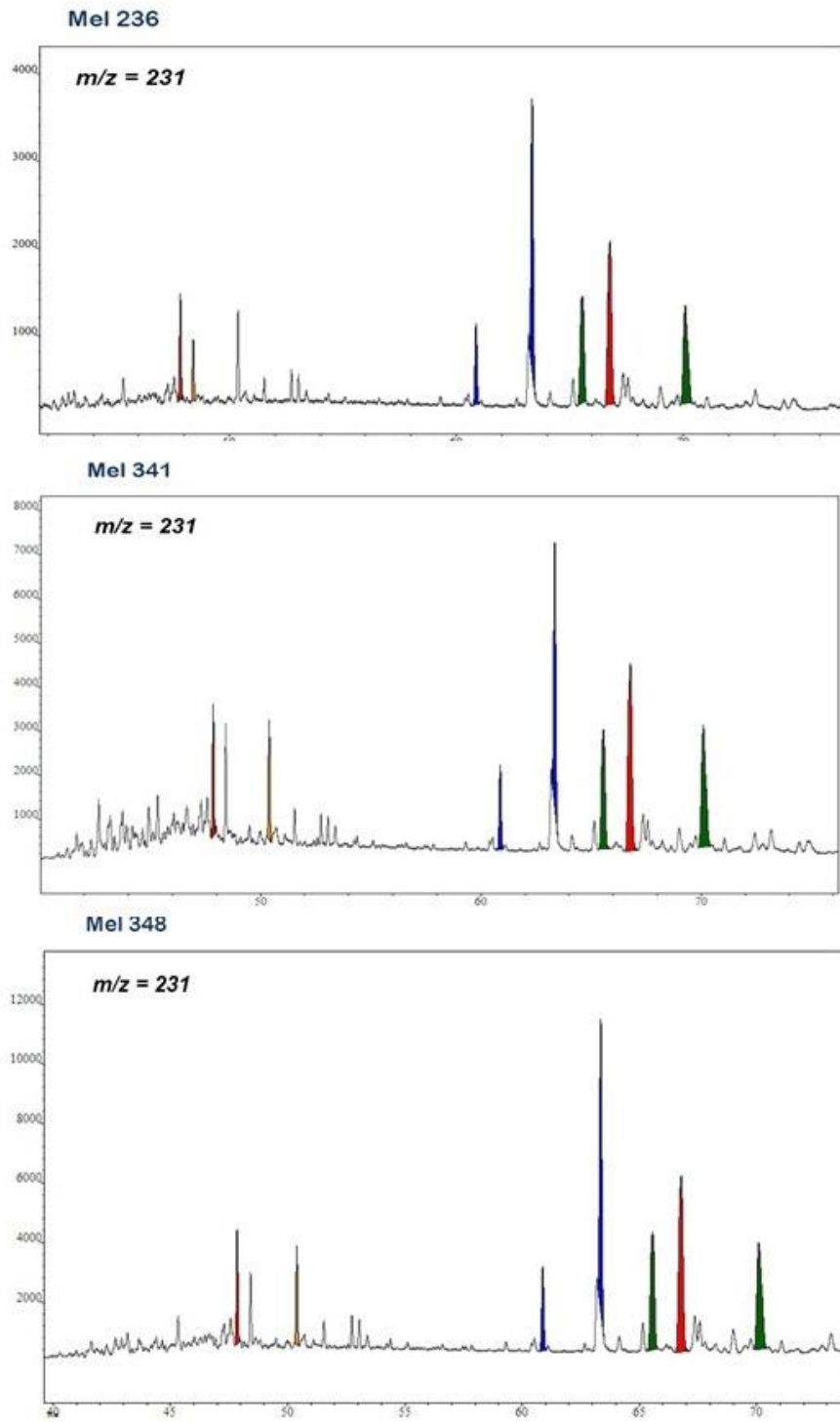


Figura 89. Cromatograma de masas  $m/z$  231 para las muestras Mel 236, Mel 341 y Mel 348