



**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA DE SANTA ELENA
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETRÓLEOS**

TEMA:

**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE
CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE
BIOMARCADORES AROMÁTICOS.**

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR

AUTOR:

**CECILIA NOEMI MALAVÉ TOMALÁ
KAREN YAMILEX DOMÍNGUEZ BONILLA**

TUTOR:

Lcda. ERICA LORENZO GARCÍA, PhD.

LIBERTAD – ECUADOR

2023

UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA DE SANTA ELENA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA EN PETRÓLEO

TEMA:

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE
CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE
BIOMARCADORES AROMÁTICOS”**

TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR

AUTOR:

**CECILIA NOEMI MALAVÉ TOMALÁ
KAREN YAMILEX DOMÍNGUEZ BONILLA**

TUTOR:

Lcda. ERICA LORENZO GARCÍA, PhD.

LA LIBERTAD – ECUADOR

2023

UPSE

TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

Ing. Marllelis Gutiérrez Hinestroza, PhD
DIRECTORA DE CARRERA

**ERICA
LORENZ
O
GARCIA**

Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.
DOCENTE TUTOR



firmado electrónicamente por:
**FIDEL VLADIMIR
CHUCHUCA AGUILAR**

Ing. Fidel Chuchuca Aguilar, Mgs.
DOCENTE ESPECIALISTA

Ing. Carlos Malavé Carrera, Mgs.
DOCENTE GUIA DE LA UIC

Ing. David Vega González
SECRETARIO DEL TRIBUNAL

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicado a mi madre Cecilia que a pesar de no estar aquí conmigo ha sido mi inspiración para cumplir una de mis metas.

También quiero dedicarle este trabajo a mi abuela Teresa y esposo (Stalin O) que, con su amor, paciencia, esfuerzo, cariño me han apoyado en todo este proceso.

Cecilia Malavé

Dedico este trabajo a mis padres y hermana, quienes han sido mi soporte durante toda mi etapa académica. Me han dado sus consejos y motivación para cumplir mis objetivos.

Para mis abuelitos, por brindarme su apoyo incondicional y animarme.

Karen Domínguez

CERTIFICADO DE ANTIPLAGIO

En calidad de tutor del trabajo de investigación para titulación del tema **“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS”** elaborado por el estudiante **Malavé Tomalá Cecilia y Domínguez Bonilla Karen**, egresadas de la carrera de Ingeniería en Petróleos, de la Facultad de Ciencias de la Ingeniería, me permito declarar que una vez analizado en el sistema antiplagio COMPILATIO, luego de haber cumplido con los requerimientos exigidos de valoración, la presente tesis, se encuentra con un 2% de la valoración permitida.



FIRMA DEL TUTOR

ERICA
LORENZO
GARCIA

Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

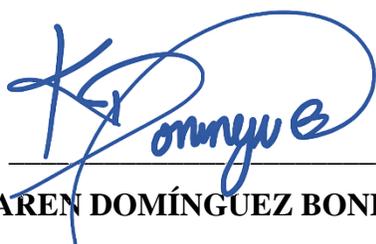
C.I.: 0980388858

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, **KAREN YAMILEX DOMÍNGUEZ BONILLA**, declaro bajo juramento que el presente trabajo de titulación denominado “**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS**”, no tiene antecedentes de haber sido elaborado en la Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Carrera de Ingeniería en Petróleo, lo cual es un trabajo exclusivamente inédito y perteneciente de mi autoría.

Por medio de la presente declaración cedo los derechos de autoría y propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Universidad Estatal Península de Santa Elena, según lo establecido por la ley de propiedad intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Atentamente,



KAREN DOMÍNGUEZ BONILLA

Autor de Tesis

C.I. 2450417676

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Yo, **CECILIA NOEMI MALAVÉ TOMALÁ**, declaro bajo juramento que el presente trabajo de titulación denominado "**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS**", no tiene antecedentes de haber sido elaborado en la Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Carrera de Ingeniería en Petróleo, lo cual es un trabajo exclusivamente inédito y perteneciente de mi autoría.

Por medio de la presente declaración cedo los derechos de autoría y propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Universidad Estatal Península de Santa Elena, según lo establecido por la ley de propiedad intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Atentamente,



CECILIA MALAVÉ TOMALÁ

Autor de Tesis

C.I. 2400147100

CERTIFICACIÓN DEL TUTOR

Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

TUTOR DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Universidad Estatal Península de Santa Elena

En mi calidad de Tutor del presente trabajo "**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS**" previo a la obtención del Título de Ingeniero en Petróleos elaborado por las Srtas. **DOMÍNGUEZ BONILLA KAREN Y MALAVÉ TOMALÁ CECILIA** -, egresado de la carrera de Petróleos, Facultad Ciencias de la Ingeniería de la Universidad Estatal Península de Santa Elena, me permito declarar que luego de haber orientado, estudiado y revisado, la apruebo en todas sus partes.



ERICA
LORENZO
GARCIA

Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

C.I.: 0980388858

Tutora

CERTIFICADO DE GRAMATOLOGÍA

La Libertad, 28 de julio de 2023

CERTIFICADO DE GRAMATOLOGÍA

Yo, **Del Pezo Reyes Elsa Esmeralda** con cédula de ciudadanía **0910001007**, certifico que he revisado la redacción, estilo y ortografía del contenido del trabajo de integración curricular **"Caracterización geoquímica de cinco muestras de crudo del campo Pacoa por medio del análisis de biomarcadores aromáticos"**, elaborado por **Cecilia Noemi Malavé Tomalá** y **Karen Yamilex Domínguez Bonilla**, presentado como requisito académico previo a la obtención del título de Ingeniero de Petróleo de la Universidad Estatal Península de Santa Elena de la facultad de Ciencias de la Ingeniería de la carrera de Ingeniería en Petróleo.

El mencionado trabajo, en el contexto general cumple con los requisitos de redacción, estilo y ortografía para uso del idioma español.

Certificación que otorgo para fines académicos pertinentes, en la ciudad de La Libertad a los veintiocho días del mes de julio de dos mil veintitrés.

Atentamente



Elsa Esmeralda Del Pezo Reyes

"MAGISTER DE ESCRITURA CREATIVA EN ESPAÑOL"

Número de cédula: 0910001007

Número de celular: 0963137128

Número de registro de SENESCYT: 7241181623

AGRADECIMIENTOS

Nuestra gratitud esta expresada a la Universidad Estatal Península de Santa Elena, por abrimos las puertas de su establecimiento, para poder cumplir nuestra principal meta dentro de nuestra formación profesional.

A la “Agencia de Regulación y Control de Hidrocarburos” y “Pacifpetrol” por habernos brindado las muestras de crudo que nos sirvieron para realizar nuestro proyecto de titulación.

A la Dra. Erica Lorenzo, por su apoyo, paciencia, confianza, motivación, criterios y sobre todo por impartirnos sus conocimientos en el área geoquímica y geológica, como tutora del proyecto de titulación y docente durante la carrera.

A nuestros compañeros Angie Vera y Fausto Carrillo, quienes nos han dado su amistad, apoyo y confianza durante toda nuestra etapa universitaria.

Y a las personas que de una u otra manera han sido claves nuestra vida y han aportado en nuestro crecimiento personal y profesional.

CONTENIDO

	Pág.
TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN	iii
DEDICATORIA.....	iv
CERTIFICADO DE ANTIPLAGIO	vi
DECLARACIÓN DE AUTORÍA	vii
CERTIFICACIÓN DEL TUTOR.....	ix
CERTIFICADO DE GRAMATOLOGÍA.....	x
AGRADECIMIENTOS.....	xi
RESUMEN.....	xviii
ABSTRACT	xix
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Problema de investigación.....	1
1.2 Justificación.....	2
1.3 Antecedentes.....	2
1.4 Hipótesis	5
1.5 Objetivos.....	5
2.1.1 Objetivo general.....	5
2.1.2 Objetivos específicos.....	5
1.6 Alcance	6

1.7	Variables	6
2.1.3	Variables dependientes.....	6
2.1.4	Variables independientes.....	6
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....		7
2.1	Marco geológico.....	7
2.1.2	Ubicación geográfica.....	7
2.1.2	Marco geológico regional.....	8
2.1.3	Marco geológico local.....	9
2.2	Características geoquímicas de la roca madre.....	14
2.2.1	Materia orgánica precursora.....	14
2.1.2	Componentes del petróleo.....	20
2.2.3	Biomarcadores.....	23
2.2.4	Migración y acumulación.....	33
2.2.5	Procesos de aliteración sobre el crudo.....	36
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....		40
3.1	Preparación de las muestras.....	40
3.2	Análisis de crudo	40
3.2.1	Gravedad API.....	40
3.2.2	Fraccionamiento S.A.R.A.....	41
3.2.3	Análisis de biomarcadores.....	43
3.2.4	Determinación de azufre total y metales.....	44
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		45
4.1	Características generales de los crudos.....	45
4.1.1	Composición SARA, gravedad específica y azufre total.....	45

4.1.2	Concentración de metales.....	47
4.2	Paleoambiente deposicional y tipo de materia orgánica	48
4.3	Madurez térmica	52
4.4	Biodegradación	57
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		60
5.1	Conclusiones.....	60
5.2	Recomendaciones.....	61
REFERENCIAS		62
ANEXOS		70

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ubicación geográfica del campo Pacoa – Bloque 1.....	7
Figura 2. Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste de Perú.....	10
Figura 3. Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste de Perú.....	13
Figura 4. Ambientes de depósito de la materia orgánica.....	17
Figura 5. Evolución térmica de la materia orgánica.....	19
Figura 6. Estructura molecular de los hidrocarburos saturados.	20
Figura 7. Benceno, hidrocarburo aromático más simple.....	21
Figura 8. Composición de la materia orgánica en rocas sedimentarias.....	21
Figura 9. Estructuras de esteroides monoaromáticos y triaromáticos.	23
Figura 10. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos.....	24
Figura 11. Índice de metilfenantreno vs reflectancia a la vitrinita.....	28
Figura 12. Distribución tipo “V” (m/z 198 – metildibenzotiofeno) de un crudo perteneciente a la costa Noruega, característico de una roca marina rica en carbonatos.....	30
Figura 13. Distribución tipo escalón (m/z 198 – metildibenzotiofeno) de una muestra de crudo tomado de la cuenca Perth, Australia. Indicativo de una roca siliciclástica.....	30
Figura 14. Porcentaje de azufre vs la relación dibenzotiofeno/fenantreno.....	31
Figura 15. Diagrama DBT/P vs Pr/ph.....	32
Figura 16. Gráfico cruzado del contenido de azufre (%) vs. proporciones de V y Ni.	33
Figura 17. Migración primaria y secundaria.....	35
Figura 18. Esquema de los principales procesos de alteración de crudos y su efecto sobre la gravedad API del crudo.....	37
Figura 19. Escala de biodegradación de acuerdo a Peters y Moldowan.....	39
Figura 20. Hidrómetro sumergido.....	41

Figura 21. Proceso de separación S.A.R..A.	43
Figura 22. Cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas típico)	44
Figura 23. Diagrama ternario de la fracción S.A.R.A. de los crudos analizados	46
Figura 24. Gráfico cruzado del contenido de azufre (%S) vs proporciones de Vanadio y Níquel.	47
Figura 25. Distribución tipo “escalón” en los fragmentogramas m/z 198 de las muestras PAC 39 y Mata Chivato.	48
Figura 26. Dibenzotiofeno (m/z 184) y Fenantreno (m/z 178) de las muestras PAC-36 y 17.	49
Figura 27. Gráfico de dibenzotiofeno/fenantreno vs pristano/fitano.....	50
Figura 28. Gráfica DBT/P vs. S(Wt %).....	51
Figura 29. Reflectancia de vitrinita Rc, en función del índice dimetilnaftaleno (DNR -1) para determinar la madurez de las muestras.	53
Figura 30. Fragmentogramas m/z 192 (metilfenantreno) de las muestras representativas: PAC- 17, Mata Chivato y PAC- 39.	54
Figura 31. Reflectancia de la vitrinita (Rc3) en función del índice metilfenantreno (MPI-1) para determinar la madurez de las muestras bajo estudio.	55
Figura 32. Reflectancia de la vitrinita en función del índice MDR.....	56
Figura 33. Fragmentograma m/z 156 (Dimetilnaftaleno) del crudo PAC- 39 y Mata Chivato.	57
Figura 34. Mezcla compleja no resuelta (MNR) característica de crudos biodegradados en el fragmentograma m/z 156 de las muestras, Mata Chivato, 17 y 40.....	58
Figura 35. Fragmentograma m/z 231 (Esteroides triaromáticos) de la muestra PAC-39. ..	59

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Clasificación básica de los Kerógenos	16
Tabla 2. Clasificación de los crudos de acuerdo a Tissot y Welte	22
Tabla 3. Gravedad API, contenido de azufre, porcentajes SARA.....	45
Tabla 4. Concentraciones de V y Ni (ppm), relación V/ (Ni + V) y V/Ni.	48
Tabla 5. Parámetros relativos al tipo de materia orgánica precursora, ambiente deposicional y litología para los crudos estudiados.....	51
Tabla 6. Parámetros indicadores de madurez térmica y migración secundaria para los crudos bajo estudio.....	52

“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CINCO MUESTRAS DE CRUDO DEL CAMPO PACOA POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES AROMÁTICOS”

Autores: Malavé Tomalá Cecilia Noemi.

Domínguez Bonilla Karen Yamilex.

Tutora: Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

RESUMEN

El presente trabajo de investigación abarca un estudio geoquímico de cinco muestras de crudo provenientes de los niveles productores “B”, “C”, “D” y “E”, de la formación Socorro, correspondiente al campo Pacoa. El objetivo de este estudio es inferir las características de la materia orgánica precursora, ambiente deposicional, madurez térmica de la(s) roca(s) madre(s), y grado de biodegradación por medio del estudio de biomarcadores en la fracción de hidrocarburos aromáticos. Los biomarcadores aromáticos, fueron analizados mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS). A partir de este estudio se determinó que las muestras de crudo proceden de la misma familia. Probablemente provienen de una roca generadora lutítica, con aporte de materia orgánica marina, depositada bajo condiciones subóxicas a disóxicas. Exhiben un nivel de madurez térmica correspondiente a la ventana de generación de crudo, y un grado ligero de biodegradación (PM-2) en la escala de Peters y Moldowan (1993).

PALABRAS CLAVE: BIOMARCADORES / AROMÁTICOS / MATERIA ORGÁNICA / PALEOAMBIENTE / MADUREZ / BIODEGRADACIÓN.

**“GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF FIVE CRUDE OIL
SAMPLES FROM THE PACOA FIELD BY AROMATIC
BIOMARKER ANALYSIS”**

Autors: Malavé Tomalá Cecilia Noemi.

Domínguez Bonilla Karen Yamilex.

Tutor: Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

ABSTRACT

This research includes a geochemical study of five crude oil samples from levels "B", "C", "D" and "E" levels of the Socorro formation to the Pacoa field (Santa Elena, Ecuador). The principal aim was to infer the characteristics of the precursor organic matter, depositional environment, thermal maturity of the source rock(s), and degree of biodegradation through the interpretation of aromatics biomarkers. These elements were analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The result of this study shows all samples come from a shaly source rock, with marine organic matter input, deposited under suboxic conditions and seems to belong to the same oil family and consequently the same source rock. Additionally, all samples exhibit a level of thermal maturity corresponding to the crude generation window, and a slight degree of biodegradation (PM-2) on the Peters and Moldowan (1993) scale.

***KEYWORDS: BIOMARKERS / AROMATICS / ORGANIC MATTER /
PALEOENVIRONMENT / MATURITY / BIODEGRADATION.***

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.

La península de Santa Elena es un área importante en la industria hidrocarburífera, y cuenta con dos campos petroleros principales: Pacoa y Ancón. A pesar de que se conoce que estos dos campos producen especialmente de los niveles productores de la formación Socorro, no se sabe si los crudos producidos por ambos campos tienen un vínculo genético. Dado a lo mencionado, no es posible afirmar la existencia de uno o varios sistemas petroleros que alimenten el campo Pacoa y Ancón. Por lo tanto, surgen las siguientes incertidumbres: la primera plantea que los crudos provienen de una misma roca madre y se fundamenta en las características físicas semejantes en los crudos, lo que establecería de una manera acertada el sistema petrolero; la segunda está relacionada con la variación en las propiedades físicas de las muestras, que pueden plantear la existencia de una roca madre diferente o procesos de alteración secundaria que hayan afectado a los crudos provenientes de una roca madre común dando como resultado un crudo más pesado.

No hay estudios que brinden la información necesaria para determinar las características de la roca madre y ambiente deposicional del Campo Pacoa, que permitan resolver las incertidumbres mencionadas. Sin embargo, en caso de haber estudios relacionados son de carácter privado de las compañías petroleras, dejando a los investigadores y futuras exploraciones petroleras con la incógnita sobre el sistema petrolero de la provincia. En base a esto, surge la necesidad de documentar información geoquímica del campo bajo estudio y su correlación con los crudos del campo productor cercano.

El análisis de biomarcadores en las muestras de crudos del campo Pacoa es el inicio de estudio para conocer el sistema petrolero del campo, puesto que, a partir del análisis de la fracción aromática se obtendrá información relevante acerca de la litología de la roca madre,

tipo de materia orgánica precursora y sobre todo madurez térmica, permitiendo tomar decisiones acertadas sobre los blancos exploratorios.

1.2 JUSTIFICACIÓN.

El campo petrolífero Pacoa, ubicado en la provincia de Santa Elena, presenta los elementos de un sistema petrolero exitoso. El campo mencionado no dispone de información geoquímica suficiente, de manera que, se requiere mayor detalle de las posibles rocas madre, por lo tanto, es ineludible aplicar la Geoquímica, siendo esta una de las disciplinas que más información puede aportar con respecto a la caracterización de rocas madre, origen sedimentario y maduración térmica.

El estudio de la distribución de biomarcadores dentro de la fracción de hidrocarburos aromáticos y las relaciones entre diversos homólogos tales como: Fenantreno, metilfenantrenos, son utilizados en diversos estudios de correlación de crudos dado que la relación de dichos compuestos ha sido empleada como indicadores de madurez térmica de la materia orgánica de crudos. Así mismo la distribución del dibenzotiofeno y su relación con el fenantreno son empleados como indicadores de litología de la roca madre (Hughes et al., 1995).

Por consiguiente, a partir de los resultados obtenidos de la interpretación de datos se puede establecer una analogía, con los rasgos geoquímicos de las rocas madres del crudo de la Formación Socorro en el campo Ancón, de manera que se podrá establecer una base de datos con la información geoquímica del campo de estudio, beneficiando a industria petrolera con respecto a los sistemas petroleros operante y en la toma de decisiones en relación con la exploración.

1.3 ANTECEDENTES.

La geoquímica orgánica en la industria petrolera involucra un estudio detallado de las características geoquímicas de los fluidos producidos en cada pozo de un campo, de manera que, está orientada a identificar la roca generadora de hidrocarburos y la madurez térmica del

petróleo, por lo tanto, su aplicación a cobrado importancia en el transcurso del tiempo, volviéndose indispensable como un método de prospección petrolera para la búsqueda de acumulaciones de hidrocarburos a través de la caracterización de los elementos que controlan la riqueza y distribución de las rocas generadoras de petróleo, lo que provee información importante para el modelado de cuencas y sistemas petroleros(Later y Aplin, 1995).

Se presentan a continuación algunos de los trabajos dedicados a la geoquímica del petróleo. Munté (2016) realizó estudios de biomarcadores en 19 muestras de crudo correspondientes a la formación Barcaliente y parte basal de la formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdeteja (Manto de Bodón, Nueva León). Mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) analizaron la fracción alifática y aromática. El autor de dicha investigación concluyó que los hidrocarburos alifáticos y aromáticos indicaron que la materia orgánica tuvo lugar en un ambiente reductor y es de origen autóctono con contribución de materia orgánica terrestre en ambas formaciones, y determinaron que en ambas formaciones no se ha alcanzado un alto grado de madurez térmica.

Rodríguez (2014) efectuaron estudios geoquímicos orgánicos con una muestra de crudo obtenido de la cuenca Oriente del Ecuador en la Provincia del Napo. El análisis de biomarcadores se realizó sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GC-MS), a partir de los resultados obtenidos se determinó que la materia orgánica precursora del crudo corresponde a ambiente deposicional marino, generados a partir de una roca madre carbonática marina, el medio sedimentario es de carácter fuertemente reductor y presenta madurez térmica intermedia.

Quero et al. (2007) llevaron a cabo estudios en 13 muestras de crudo tomadas de un afloramiento de la formación La Luna en estado de Táchira, Venezuela. Estas muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). Las relaciones pristano/fitano indicaron condiciones de sedimentación suboxicas-disoxicas, a partir del análisis de la fracción aromática (Fenantreno, metilfenantreno y dibenzotiofenos) los autores concluyeron un alto grado de madurez térmica lo que indican la potencialidad de generación de hidrocarburos. En base a la fracción saturada y aromática se determinó que el

aporte de materia orgánica de la formación La Luna fue mixto, es decir, con predominancia de la materia orgánica marina sobre la terrestre.

Tomas y Acuña (2022) realizaron estudios de caracterización geoquímica en 5 muestras de crudo de la formación Magallanes de la cuenca Austral, tomadas de distintos pozos del yacimiento. Las muestras fueron analizadas mediante la obtención de las fracciones de la separación previa del crudo en asfaltenos y máltenos y posterior a esto por cromatografía sólidos- líquidos en hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas. Los resultados obtenidos en todas las muestras fueron similares, en la relación pristano/fitano indica condiciones de oscilación y sedimento orgánico tipo mixto marino continental y un aporte secundario de materia orgánica proveniente del continente, depositadas en condiciones de reducción moderada.

Ogala y Akaegbobi (2015) analizaron siete muestras de crudo de la formación Maastrichtiana en Cuenca de Anabra mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas y enfocaron su estudio en el cromatograma de masas de naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofenos y sus derivados para determinar la madurez térmica del crudo y materia orgánica precursora, a partir de la interpretación de datos obtuvieron que los querógenos se formaron a partir de materia orgánica de origen mixto (terrestre y marino) e indicaron un índice de madurez elevada.

Adedosu y Sonibare (2011) estudiaron la fracción aromática de trece muestras de crudo obtenidas de la formación Awgu y Mamu en Nigeria. Los autores identificaron el naftaleno, fenantreno y dibenzotiofeno. A partir de la distribución de los alquilnaftalenos y los parámetros paleoambientales calculados determinaron que la materia orgánica se depositó en un ambiente lacustre y/o fluvio – deltaico. La formación Awgu presenta aporte de materia orgánica mixta, mientras que la formación Mamu, consiste en aporte de materia orgánica terrestre. Los índices de madurez obtenidos indicaron que las muestras se encuentran en la ventana de petróleo tardía.

Tomas y Vargas (2021) realizaron estudios sobre muestras de crudo de la Cuenca Austral y del Golfo de San Jorge. Emplearon el análisis geoquímico de la fracción de hidrocarburos

aromáticos para determinar la madurez térmica de los mismos. En base al fragmentograma m/z 198 correspondiente a los meltilfenantrenos determinaron el índice de IMP - I y base los valores obtenidos concluyeron que los crudos muestran niveles de madurez en la ventana de generación de crudo.

1.4 HIPÓTESIS

La caracterización geoquímica de los crudos producidos en el Campo Pacoa tienen relación genética y provienen de la misma roca madre del bloque Gustavo Galindo Velasco.

1.5 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo General.

Caracterizar geoquímicamente cinco muestras de crudos del campo Pacoa, mediante el análisis de biomarcadores en las fracciones aromáticas, para la determinación de las características de la materia orgánica precursora y madurez térmica de la(s) roca(s) madre(s).

2.1.2 Objetivos Específicos.

- ✓ Estimar la madurez térmica de las muestras de crudos analizados empleando la distribución de biomarcadores aromáticos a fin de establecer correlaciones crudo-crudo.
- ✓ Establecer el origen y el ambiente deposicional de la materia orgánica precursora de los crudos estudiados.
- ✓ Evaluar la distribución de los biomarcadores aromáticos para determinar el grado de biodegradación de los crudos.

1.6 ALCANCE

Esta propuesta de desarrollo se fundamenta en el análisis e interpretación de los datos obtenidos de las cinco muestras de crudo del campo Pacoa de la Formación Socorro provenientes de los niveles “B”, “C”, “D” y “E”; el cual se encuentra ubicado en el Bloque 1, campo Pacoa, perteneciente a la cuenca Progreso de la provincia de Santa Elena. La finalidad es de inferir las características geoquímicas del paleo-ambientales de la(s) rocas madre(s), de tal forma contribuir a mejoramiento de la caracterización geoquímica del campo examinado para así establecer la relación o rasgos genéticos comunes con los campos procedentes del campo Ancón.

1.7 VARIABLES

2.1.3 Variables dependientes.

- ✓ Biomarcadores aromáticos.
- ✓ Relación entre biomarcadores.

2.1.4 Variables independientes.

- ✓ Condiciones del muestreo.
- ✓ Estado de calibración de los equipos utilizados para el análisis de cromatografía de gases.
- ✓ Grado de biodegradación de las muestras tomadas.
- ✓ Madurez del crudo.
- ✓ Materia orgánica precursora

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 MARCO GEOLÓGICO.

2.1.2 Ubicación geográfica.

El campo Pacoa, Bloque 1, está ubicado en la provincia Santa Elena, cantón Santa Elena, dentro de las comunas: Santa Rosa, San Pablo, Cerro Alto y Morrillo. La extensión topográfica del Bloque 1 es de 4000 km², de los cuales 3000 km² son off-shore, y 1000 km² son parte de la extensión territorial Molina, (2015), como se muestra en la Figura 1.

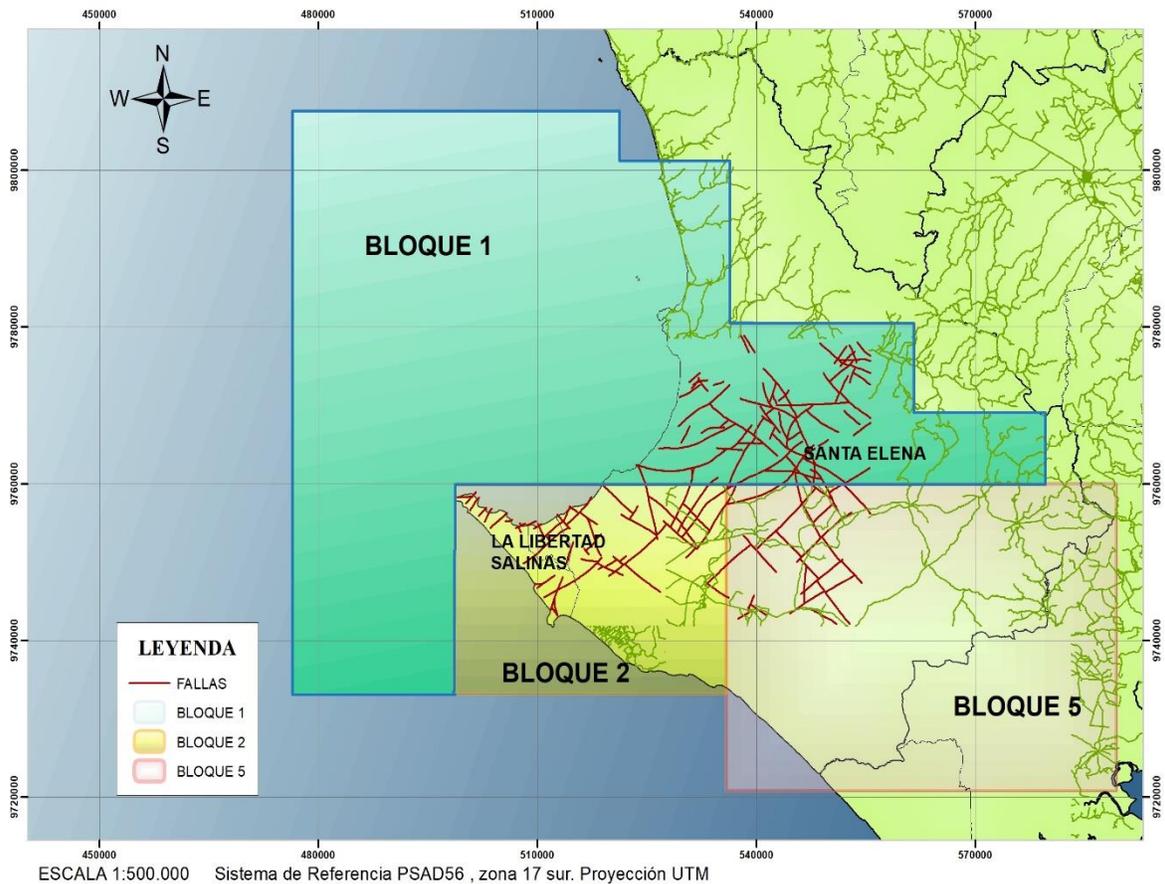


Figura 1. Ubicación geográfica del campo Pacoa – Bloque 1 (Secretaría de hidrocarburos, 2021)

2.1.2 Marco geológico regional

Ecuador está ubicado en la costa pacífica de América del Sur. La geología ecuatoriana está caracterizada por la presencia de la cadena orogénica los Andes, que divide al país en tres regiones geográficas: región Costa, caracterizada por la presencia de cuencas antearco; región Sierra, formada por un segmento volcánico activo y región Amazónica representada por una cuenca antepaís (Benítez et al., 1995).

La costa sur del Ecuador es un terreno acrecionado subyacente a una corteza oceánica formada durante el Cretácico medio, y su evolución geológica está caracterizada por diferentes eventos tectónicos que tuvieron lugar durante el Paleoceno tardío, Eoceno temprano y Eoceno tardío (Hughes y Pilatasig, 2002; Jaillard et al., 1995). El antearco ecuatoriano se formó luego de la acreción de terrenos oceánicos provenientes de arcos insulares como los terrenos de Pallatanga, Piñón y sus cubiertas volcanoclásticas relacionadas abarca las Cuencas del Guayas, Progreso y Manabí (Feininger, 1987; Jaillard et al., 2009; Kerr et al., 2002).

Durante el Paleoceno tardío se produjo la colisión del arco interoceánico remanente Cayo con el margen continental andino, dando como resultado una severa deformación de toda el área costera, y el cabalgamiento de la cordillera Chongón – Colonche incluyendo diferentes áreas de Manabí. Al final del periodo tuvo lugar la deposición de turbiditas de grano grueso ricas en cuarzo que constituyen el relleno de la primera cuenca antearco (Jaillard et al., 1997; 1995) .

En el Eoceno temprano se originó un nuevo evento tectónico que provocó el levantamiento de toda el área. El límite del Eoceno temprano – medio está caracterizado por una transgresión asociada a la subsidencia extensional de la cuenca formada en el Paleoceno tardío. Durante este periodo también se formó una nueva cuenca antearco que fue rellenada por sedimentos lutíticos y arenosos. Este acontecimiento geológico estuvo seguido de una discontinuidad relacionada con la colisión definitiva de la Costa con el margen andino y por último la Costa emergió hasta la formación de nuevas cuencas en el Oligoceno – Mioceno (Jaillard et al., 1995).

2.1.3 Marco geológico local.

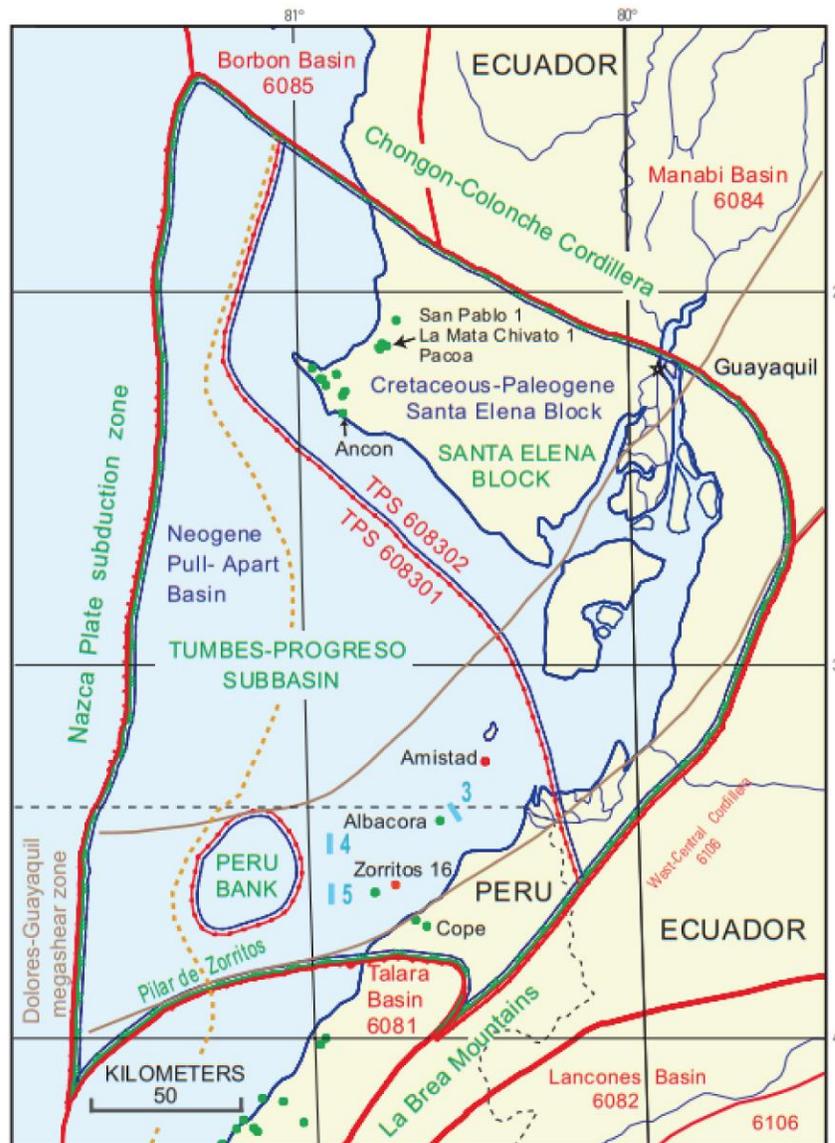
a) *Sección estructural.* El campo Pacoa se encuentra en la cuenca Progreso, la cual se caracteriza por poseer forma triangular. Está localizada en el suroeste de Ecuador y noroeste de Perú (Figura 3), en el norte esta demarcada por la cordillera Chongón – Colonche, al oeste por un complejo de acreción del neógeno relacionado con la subducción de la placa de Nazca a lo largo de la fosa Atacama (Perú – Chile), y al suroeste limita con la falla La Cruz (Deckelman et al., 2008). Además, abarca las subcuencas Esperanza y Jambelí y comprende Formaciones Zapotal, Villingota, Dos Bocas, Subibaja, Socorro y Progreso (Witt et al., 2006; 2019).

La cuenca Progreso comenzó a formarse luego del levantamiento del Alto de Santa Elena durante el Oligoceno temprano, con la alteración de un ambiente continental a un ambiente marino somero (Witt et al., 2019). La apertura de cuenca Progreso, estuvo dada por el movimiento de rotación en sentido antihorario de la falla La Cruz, a lo largo de la zona de Megacizallas Dolores – Guayaquil (Shepherd y Moberly, 1981), hasta formar la falla Chongón – Colonche.

Este movimiento generó la rotación antihoraria de la cordillera Chongón – Colonche durante el Oligoceno y el Mioceno temprano, en donde se puede identificar estructuras contraccionales asociadas a la extensión y rotación, que dieron lugar a la cuenca Progreso (Aguilar et al., 2009; Deniaud et al., 1999). Está rotación refleja una extensión profunda asociada con el hundimiento generalizado de la cuenca, la apertura de la cuenca Progreso estuvo probablemente acompañada por un sistema de fallas de abanico listico al oeste de la falla La Cruz (Feininger, 1986).

Posteriormente en el Mioceno medio – superior se produjo una reactivación de eventos tectónicos que implicó el levantamiento andino y la formación de fallas a lo largo de la Cuenca Progreso (Deckelman et al., 2008; Higley, 2004).

La Cuenca Progreso se superpone al basamento cristalino máfico con afinidades de meseta oceánica de la Provincia Ígnea Grande del Caribe y a un basamento continental autóctono, al sur de la falla Jubones – Tumbes. La cuenca incluye gruesas unidades sedimentarias de la edad pre – cenozoica a cuaternaria (Alvarado et al., 2016; Márquez et a., 2022; Witt et al., 2019).



Explicación.

- | | |
|---|--|
| □ Agua | — Límite entre los sistemas petroleros totales |
| — Orilla | — Límite y nombre de las unidades de eval. |
| — Límite y nombre de la provincia geológica | — Megacizalla Dolores - Guayaquil. |
| - - Límite Ecuador - Perú | - - - - Extensión mínima de 60830101 |
| BL Nombre de la estructura geológica | — Límite de rocas generadoras activas. |
| ● Puntos centrales de los campos de petróleo (verde) y gas (rojo) | |

Figura 2. Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste de Perú (Higley, 2004)

b) Sección estratigráfica. En el campo Pacoa se han distinguido unidades sedimentarias desde el Cretácico tardío al Terciario inferior, exhibe estructuras plegadas y con discordancias. En la base de la secuencia estratigráfica se encuentra la formación Piñón y Cayo, las cuales presentan una discordancia erosiva. Las principales unidades litológicas del Eoceno medio son: la formación Clay Pebble Beds constituida por conglomerados basálticos y lutitas, la formación Socorro constituida por lutitas y areniscas al igual que la formación Seca, la cual presenta cierto grado de erosión (Aizprua et al., 2019; Benítez et al., 1995; Higley, 2004).

➤ *Formación Piñón.* Aflora lo largo de los cerros Chongón – Colonche, está definido como un basamento ígneo formado por rocas basálticas, toleítica metamorfoseadas y gabros acumulados instruidos por doleritas masivas que forman una red de diques (Lebras et al., 1987; Luzieux et al., 2006). Exhibe pequeños de lutitas tobáceas interestratificadas (Aizprua et al., 2019).

➤ *Formación Cayo.* Se encuentra sobre la formación Piñón, está presente en ambos lados de la falla Chongón – Colonche (Higley, 2004). Comprende brechas volcánicas, areniscas tobáceas de color café a verde oscuro y gris; lutitas y tobas lapilli, presenta intercalaciones de conglomerados volcanoclasticos de grano fino y grueso (Feininger et al., 1980; Jaillard et al., 1995). Benítez, (1990) menciona que la formación Cayo se depositó en un ambiente marino poco profundo.

➤ *Formación Santa Elena.* Pertenece al Cretácico tardío, está cubierta discordantemente por la formación Azúcar. Emerge al sur de la cordillera Chongón – Colonche y a lo largo de la falla La Cruz. Está compuesta por depósitos turbidíticos, lutitas, areniscas silicificadas, pelitas silíceas localmente tobácea, y chert gris (Jaillard et al., 1993). La formación Santa Elena se caracteriza por presentar fallas y pliegues de orientación este a oeste, y el desarrollo de clavijas (Jaillard et al., 1995; Malone et al., 1999).

- *Grupo Azúcar.* Aflora en el levantamiento Santa Elena, y está conformada por una secuencia de conglomerados, areniscas y lutitas, abarca tres formaciones principales. La parte basal corresponde a la formación Estancia, cuya litología consiste en cuarcitas areniscas micáceas de grano fino de color rojo ladrillo, verde a gris verdoso y presenta lutitas silíceas (Aguilar et al., 2009; Benítez et al., 1995).

La formación Engabao es una sucesión de areniscas con intercalaciones de pelitas y conglomerado, exhibe evidencias fósiles. La formación Chanduy constituye la parte superior del grupo Azúcar está caracterizada por la presencia de capas gruesas de conglomerados con cantos rodados de cuarcitas y una secuencia de areniscas grises silíceas e intercalaciones de lutitas (Benítez et al., 1995).

- *Formación El Rosario.* Comprende un conglomerado basal depositado en un ambiente marino somero a profundo tectónicamente activo, sobre esta formación yace una discordancia correspondiente al Paleoceno - Eoceno (Buitrón, 2018).
- *Grupo Ancón.* Aflora en los acantilados al sur del Campo Ancón, se superpone en discordancia a la formación EL Rosario y grupo Azúcar. Esta subdivida en tres diferentes unidades: la formación Clay Pebble Beds, comprende una litología arcillosa, cantos rodados, conglomerados, chert y calizas (Benítez et al., 1995; Feininger, 1987; Malone et al., 1999); la formación Socorro, abarca lutitas y limolitas intercaladas con arenisca turbiditas de grano fino a medio (Murray, 1925); la formación Seca, engloba argilitas de color gris verdoso con intercalaciones de arenisca fina, y lutitas yesíferas de color gris.

La formación Punta Ancón, presenta una base erosiva, la litología presente es: areniscas tobáceas gruesas con intercalaciones de lutita (Sheppard, 1937); hay capas con restos de gasterópodos, restos de carbón lenticular fino, conglomerado y cantos rodados blandos (Jaillard et al., 1993).

ERA		PERIODO		EPOCA		GRUPO		FORMACION	SIMBOLOGÍA	ESPESOR APROX.	DESCRIPCION LITOLOGICA	MEDIO AMBIENTE DEPOSICIONAL.		
CENOZOICO	TERCIARIO	EOCENO	MEDIO	ANCÓN	PUNTA ANCÓN	[Symbol]	490'	ARENISCA DE GRANO GRUESO, ARENISCA LAMINADA FINAS ABUNDANCIA DE LUITAS Y LIMOLITAS	MARINO SOMERO.					
					SECA	[Symbol]	1200'	LODOLITAS Y ARCILLOLITAS MASIVAS CON INTERCALACIONES MUY DELGADAS DE YESO Y CALIZAS, HACIA SU PARTE MEDIA PRESENTA DESARROLLOS LIMOSOS QUE GRADAN A ARENSICAS MUY FINAS.	MARINO PROFUNDO CON ESTRATIFICACIÓN LAMINAR TURBIDITICA DISTAL.					
					SOCORRO	[Symbol]	3600'	SECUENCIA DE MIEMBRO VOLCANICO: ALTERNANCIA DE TOBAS AFANITICAS Y TOBAS ARCILLOSAS CON ARCILLOLITAS. SECUENCIA SEDIMENTARIA: SE PRESENTAN LOS HORIZONTES "D" Y "C" CON ARENSICAS LITICAS Y FELDESPATICAS.	MARINO PROFUNDO CON PLEGUES DISARMONICOS.					
					CLAY PEBBLE BEDS	[Symbol]	2500'	SECUENCIA INTERESTRATIFICADA DE LUITAS GRISAS VERDOSAS Y LIMOLITAS TOBACEAS GRISAS SE PRESENTAN CUERPOS ARENOSOS MUY DELGADOS "B"; Y EN LA BASE, NIVELES ARENOSOS ASOCIADOS A TOBAS AFANITICAS.	MARINO PROFUNDO CON ESTRATIFICACIÓN LAMINAR Y GRADADA.					
		DISCORDANCIA												
		MESOZOICO	CRETACICO	PALEOCENO	INFERIOR	EL ROSARIO	[Symbol]	243'	SERIE DE NIVELES CONGLOMERATICOS, AGLOMERADOS VOLCANICOS, TOBAS ARCILLOSAS Y ARENSICAS TOBACEAS DE COLOR GRIS VERDOSO	DEPOSITO TIPO PIE DE MONTE.				
						ENGABAO	[Symbol]	9636'	CONGLOMERADOS MASIVOS DE CLASTOS VOLCANICOS E INTERCALACIONES DE ARENAS Y HORIZONTES PELITICOS.	MARINO PROFUNDO BATIAL-ABISAL AL PIE DEL TALUD CONTINENTAL CON ESTRUCTURAS DE FLUJO Y PLEGUES DISARMONICOS EN LAS ARCILLAS.				
						CHANDUY	[Symbol]							
						ESTANCIA	[Symbol]							
				SANTA ELENA	[Symbol]	1640'	ARCILLOLITA PELAGICA, CHERT NEGRO Y TOBAS	MARINO PROFUNDO						
				MAESTRICHTE	SUPERIOR	AZÚCAR	CAYO	[Symbol]	9000'	PIZARRAS ARCILLOSAS; ARCILLOLITAS SILICIFICADAS CON NIVELES DE ARENSICAS Y CONGLOMERADOS CON NIVELES TOBACEOS.	ESTRATIFICACIÓN CÍCLICA TIPO FLYSCH ABISAL			
							PIÑON	[Symbol]	?	ROCAS PIROCLASTICAS CON LAVAS PORFIRITICAS BRECHAS Y AGLOMERADOS VOLCANICOS	ESTRUCTURAS TIPO PILLOW DE LAVA, FORMADAS EN EL FONDO OCEANICO.			

Figura 3. Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste de Perú (Higley, 2004)

2.2 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LA ROCA MADRE

La roca madre se define como una roca sedimentaria de grano fino, rica en materia orgánica. Al someterse a altas temperaturas durante un extenso periodo de tiempo, es capaz de generar y expulsar hidrocarburos (Aminzadeh y Dasgupta, 2013; Nabil, 2018).

2.2.1 Materia orgánica precursora.

- a) *Composición química de la materia orgánica.* Los principales contribuyentes químicos de la materia orgánica son los carbohidratos, proteínas, lípidos y ligninas (Tissot y Welte, 1984).
- *Carbohidratos.* Los carbohidratos incluyen azúcares individuales (glucosa), almidón y celulosa (polisacáridos). Se encuentran entre los constituyentes más habituales de las plantas, formando los tejidos de sostén de estas. Son considerados como fuente de energía y constituye una principal fuente de contribución de materia orgánica en los sedimentos (Killops y Killops, 2005; Waples, 1985)
 - *Proteínas.* Son polímeros compuestos por uno o más aminoácidos unidos entre sí a través de enlaces carbono-carboxilo y nitrógeno, se degradan durante la actividad microbiana en aminoácidos y péptidos (Selley y Sonnenberg, 2015; Speight, 2006). Figuran la mayor parte del nitrógeno presente en los organismos. Estos compuestos se encuentran principalmente en animales y en menor medida en plantas y en ambientes acuosos (Killops y Killops, 2005; Tissot y Welte, 1984)
 - *Lípidos.* Son compuestos que comprenden aceites, grasas, ceras, terpenoides, esteroides y fosfolípidos. Son insoluble en agua y se los puede encontrar en la superficie de las hojas. Se caracterizan por producir mayor cantidad de hidrocarburos que otros compuestos (Tissot y Welte, 1984; Waples, 1985).

- *Ligninas, taninos y resinas.* La lignina, constituye el tejido de soporte de las plantas y el tanino son sustancias colorantes que se encuentran en plantas superiores, hongos y algas. Ambas están caracterizadas por poseer estructuras aromáticas (fenólicas). Las resinas se caracterizan por su resistencia a los ataques químicos y están presentes en maderas y hojas (Lorenzo et al., 2018; Tissot y Welte, 1984).

- *Macerales.* Son los constituyentes individuales del carbón, y son reconocibles microscópicamente. Dependiendo de su participación cuantitativa, cumplen un papel importante en la determinación de la capacidad de generación de hidrocarburos de la roca madre. Los macerales se dividen en los siguientes grupos principales: vitrinita, caracterizada por ser el componente principal de los carbones húmicos; inertinita, se distingue por tener un bajo potencial para la generación de hidrocarburos y la exinita, presenta un alto potencial generador de hidrocarburos (Killops y Killops, 2005; Selley y Sonnenberg, 2015).

- b) Tipo de materia orgánica.** El tipo de querógeno es empleado para denotar el tipo de materia orgánica presente en la roca. El querógeno es definido como el componente orgánico de las rocas sedimentarias que no es soluble en solventes orgánicos (Tissot y Welte, 1984) . El tipo de materia orgánica se puede clasificar de acuerdo con las relaciones H/C y O/C (Tabla 1).

- Querógeno tipo I. Está compuesto principalmente por lípidos derivados de aceites, grasas y ceras, presenta baja cantidades de compuestos aromáticos. Se forma en ambientes lacustrinos y tiene un alto potencial para generar petróleo (Killops y Killops, 2005).

- *Querógeno tipo II.* Procede de macerales de liptinita y pequeñas cantidades de vitrinita e inertinita, también se origina de fitoplancton, zooplancton y desechos bacterianos (Tissot y Welte, 1984). Presenta un alto contenido de azufre y se caracteriza por la tendencia a generar petróleo y gas. Se deriva de ambientes marinos o transicionales.

- *Querógeno tipo III.* La producción de petróleo es menor a comparación del tipo I y II durante la pirolisis o maduración. Se origina a partir de planta terrígenas y contiene altas cantidades de vitrinita y bajas proporciones interinita, es característico de ambientes terrestres (Speight, 2006; Tissot y Welte, 1984).
- *Querógeno tipo IV:* Está compuesto mayormente inertinita y cantidades menores de vitrinita, también procede de materia orgánica oxidada y carbonizada. Se caracteriza por generar pequeñas cantidades de gas (Killops y Killops, 2005; Sheppard, 1937; Tissot y Welte, 1984).

Tabla 1: Clasificación básica de los Kerógenos (Tissot y Welte, 1984)

Tipo de querógeno	H/C	O/C	Materia orgánica precursora	Tipo de hidrocarburo
I Sapropélico	1.5	< 1.5	Marina	Petróleo
II Planctónico	1.3 – 1.5	< 0,2	Mezcla marina – terrestre	Petróleo y gas
III – Húmicos	0.8 – 1.0	0,4 – 0,2	Terrestre	Gas
IV	< 0,7	~0.2	Retrabajada	-

- c) Ambiente sedimentario de depósito de la materia orgánica.** Se define como ambiente sedimentario de depósito, a aquel entorno en el cual tiene lugar la deposición de sedimentos, y cuyas características físicas, químicas y biológicas favorecen a la acumulación y preservación de estos (Duval, 2002; Selley et al., 2005). Los materiales pueden ser autóctonos al ambiente donde se deposita o puede ser alóctonos, es decir ajeno a su entorno de depósito (Tissot y Welte, 1984).

La conservación de la materia orgánica difiere según su ambiente deposicional y se ve favorecida por una serie de factores como: la baja concentración de oxígeno que permite generar condiciones reductoras, es decir, disminuyen la velocidad de

degradación de la materia orgánica. En un ambiente oxidante la degradación se activa en gran medida por la acción bacteriana (Killops y Killops, 2005).

Otro factor importante es la baja velocidad de deposición de materia orgánica, puesto que la tasa de sedimentación es inversamente proporcional a la concentración de la materia orgánica. Por otra parte, el nivel bajo de energía permite una deposición simultánea de sedimentos finos (Duval, 2002; Killops y Killops, 2005; Tissot y Welte, 1984). Los ambientes sedimentarios de depósito se clasifican en transicionales, continentales y marinos (Figura 4).

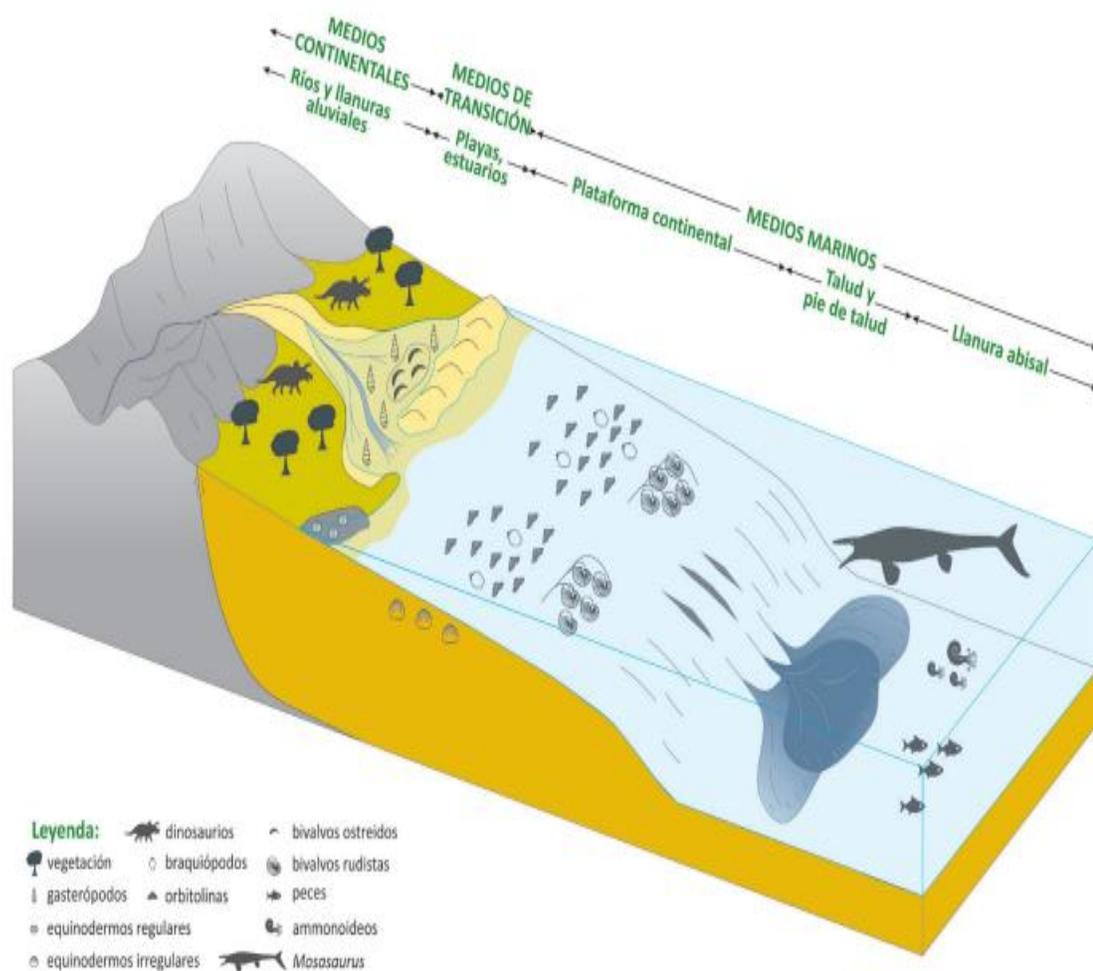


Figura 4. Ambientes de depósito de la materia orgánica (Ferrera et al., 2019).

- *Ambientes transicionales.* Comprenden medios deltaicos, costeros, estuarinos e islas barrera – lago. Con respecto a la litología, abarcan sedimentos clásticos (Arche, 2010).
 - *Ambientes continentales.* Los ambientes continentales abarcan principalmente abanicos fluviales, entornos lacustres, y glaciales. Estos medios sedimentarios presentan características de sedimentación de limos, lutitas, areniscas, brechas y conglomerados (Duval, 2002).
 - *Ambientes marinos.* Los sedimentos depositados dependen del clima, cinturones de viento y las mareras. Los sedimentos orgánicos tienen características distintivas, que incluyen algas, plancton y organismos bentónicos. Las condiciones de depósito favorecen a la preservación de la materia orgánica en condiciones anóxicas (Tissot y Welte, 1984).
- d) Madurez térmica.** La madurez térmica se describe como el grado de metamorfosis de la materia orgánica contenida en rocas sedimentarias hasta transformarse en petróleo, debido al incremento de temperatura (Peters et al., 2005). Tissot y Welte (1984) mencionan que la evolución de madurez de la materia orgánica puede clasificarse en inmadura, madura y post-madura. Durante la evolución térmica cambian muchas propiedades físicas-químicas de la materia, produciendo varias etapas de evolución:
- *Diagénesis.* Es un proceso de alteraciones físicas, químicas y biológicas, que tiene lugar después del depósito de sedimentos. En este proceso hay un aumento de temperatura y la presión es pequeña, las transformaciones ocurren bajo condiciones moderadas (Tissot y Welte, 1984). Durante la diagénesis temprana, comienza la activación bacteriana, los microorganismos aeróbicos que viven en los estratos superiores de los sedimentos consumen el oxígeno libre. A lo largo de esta etapa no se generan hidrocarburos, solo se produce un ligero aumento de temperatura.

Posteriormente se forman nuevas estructuras policondensadas (geopolímeros) que son precursoras del querógeno (Meléndez, 1982; Tissot y Durand, 1974).

- *Catagénesis*. Durante esta etapa se produce un aumento progresivo de temperatura (entre 50°C - 150°) y presión. Debido a esto la materia orgánica experimenta diversos cambios hasta formar hidrocarburos livianos y alcanzar la “ventana de petróleo”. Durante esta fase disminuye rápidamente la relación H/C, como producto de la reducción del hidrógeno, lo cual está dado por la generación y expulsión de hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984).
- *Metagénesis*. Esta es la última etapa de transformación de los sedimentos, este proceso también se lo conoce como metamorfismo. En la presente etapa la materia orgánica está compuesta únicamente por cantidades de metano proveniente de la transformación del querógeno y carbono residual (grafito)(Tissot y Welte, 1984).

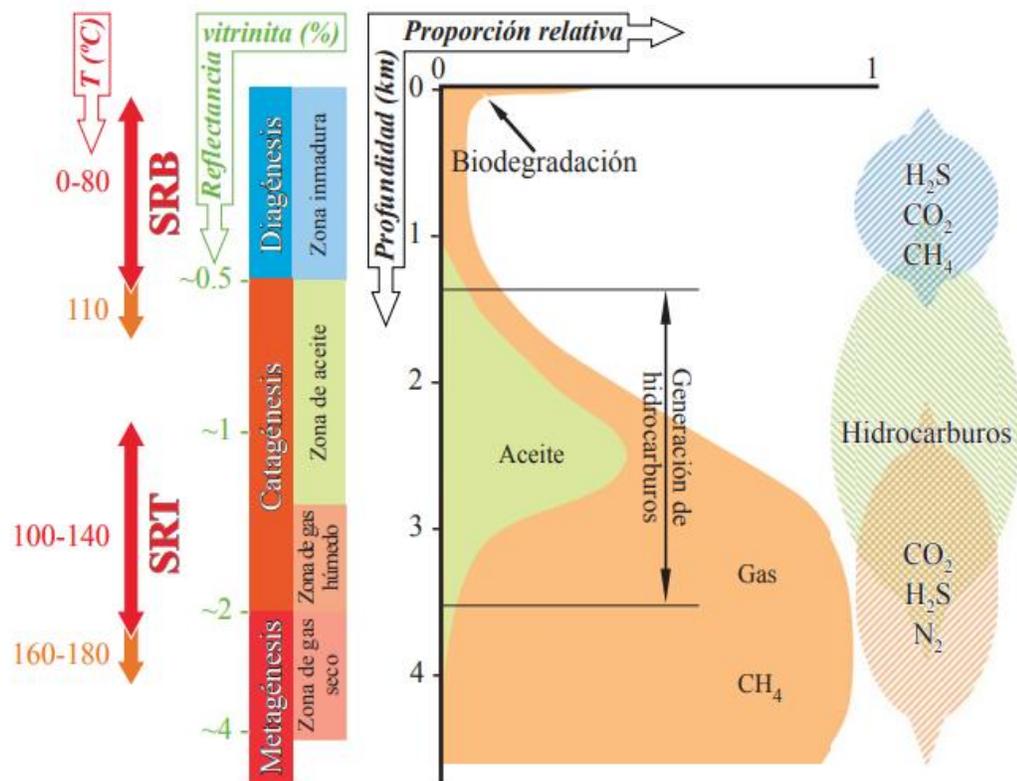


Figura 5. Evolución térmica de la materia orgánica (Camprubí, 2008).

2.1.2 Componentes del petróleo.

a) **Componentes Saturados.** Son aquellos compuestos, en los que todos los átomos de carbono están unidos por enlaces simples (Killops y Killops, 2005). Estos hidrocarburos se clasifican en parafinas y naftenos. Las parafinas pueden ser de cadena rectas o ramificadas y los naftenos se caracterizan por poseer estructuras cíclicas. Además, el análisis de los hidrocarburos saturados permite conocer el ambiente deposicional, roca madre y el grado de biodegradación de los hidrocarburos (Peters et al., 2005; Tissot y Welte, 1984)

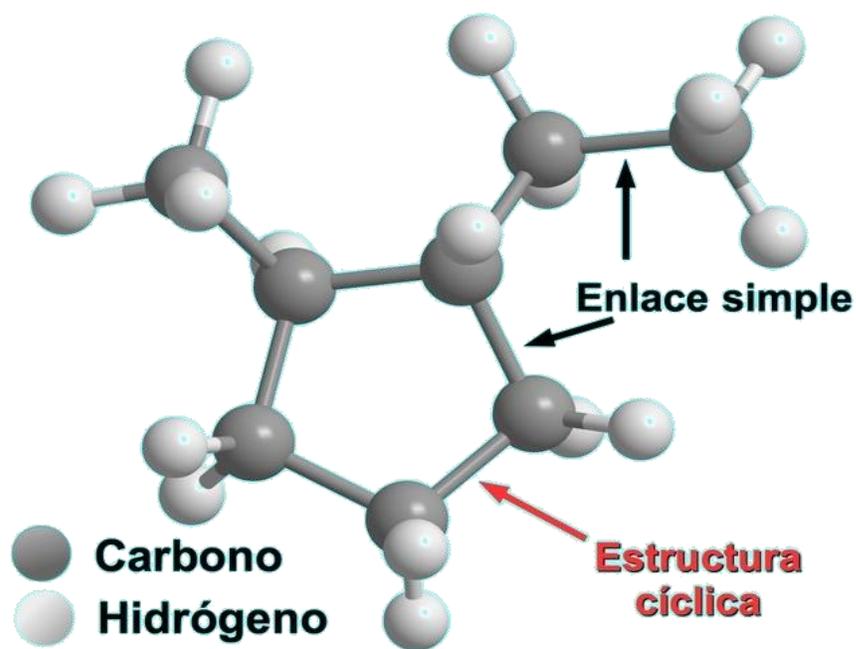


Figura 6. Estructura molecular de los hidrocarburos saturados (McMurry, 2006).

b) **Componentes aromáticos.** Los aromáticos son compuestos cíclicos que presentan doble enlace (enlaces pi), la mayoría de estos compuestos son muy estables. El benceno (Figura 6) es el hidrocarburo aromático más simple, donde sus seis átomos de carbono están unidos en un anillo hexagonal plano (Peters et al., 2005). Estos hidrocarburos poseen mayor polaridad que los saturados.

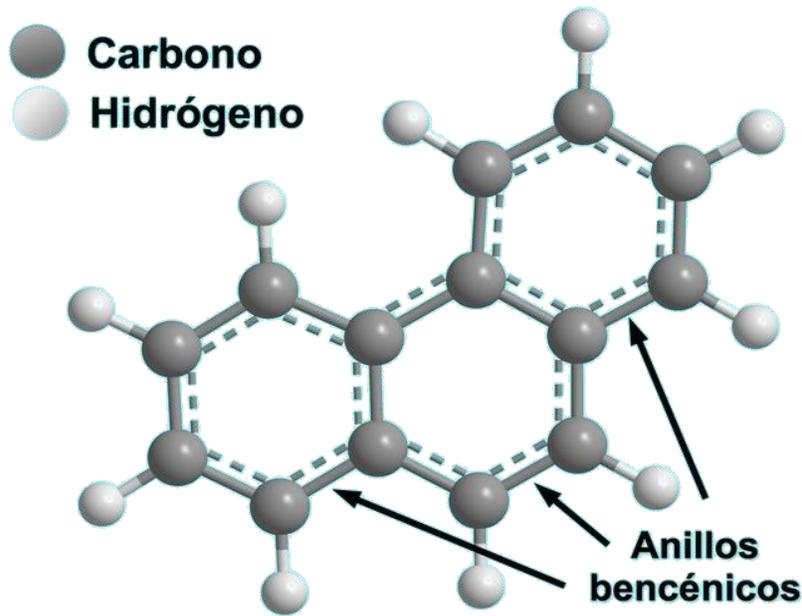


Figura 7. Benceno, hidrocarburo aromático más simple (McMurry, 2006).

c) **Componentes polares.** Son moléculas de alto peso molecular que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (N.S.O), lo que les atribuye las características de ser polares. Luego de la diagénesis, estos compuestos poliméricos se separan térmicamente del querógeno (Figura 7). Los compuestos polares se dividen en resinas y asfaltenos (Killops y Killops, 2005).

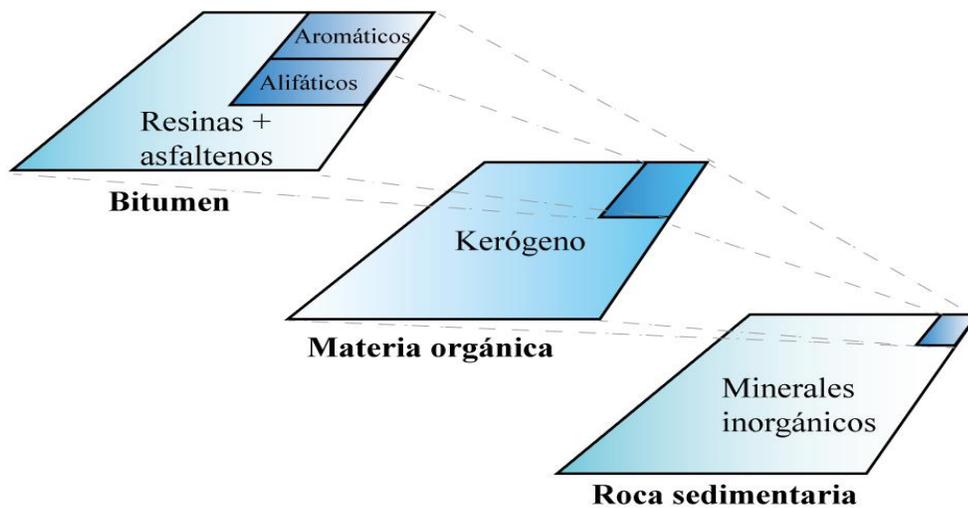


Figura 8. Composición de la materia orgánica en rocas sedimentarias (Modificado de Killops y Killops, 2005).

De acuerdo con los conceptos descritos anteriormente, Tissot y Welte propusieron una clasificación de crudos de acuerdo al porcentaje de hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares presentes en ellos (Tabla 2). Los crudos parafínicos, están caracterizados por presentar un contenido de hidrocarburos saturados mayor al 50% y un porcentaje de resinas más asfaltenos por debajo del 10%, por lo que son considerados como crudos livianos.

Los crudos que contienen un porcentaje de aromáticos entre el 25 y 40%, y la proporción de compuestos polares se encuentran alrededor de 5 y 15% son definidos como crudos parafínicos – nafténicos. La nafténicos se originan de la alteración bioquímica de los crudos parafínicos o parafínicos – nafténicos. Los crudos que exhiben un aumento del porcentaje de los compuestos polares comprendido entre el 10 – 30% y contenido de azufre mayor a 1% son clasificados como aromáticos intermedios, asfálticos y nafténicos (Tissot y Welte, 1984; Yin et al., 2019).

Tabla 2. Clasificación de los crudos de acuerdo a Tissot y Welte (1984)

Concentración en el crudo > 210°C		Tipo de crudo	Contenido de azufre	
	P>N	Parafínico		
	P>40%			
S > 50%	P ≤ 40%	Parafínico – nafténicos	< 1%	
AA < 50%	N ≤ 40%			
	N > P	Nafténicos		
	N > 40%			
	P > 10%	Aromático intermedio		
S ≤ 50%	P ≥ 10%	N ≤ 2,5 %	Aromático asfáltico	>1 %
AA ≥ 50%		N ≥ 2,5 %	Aromático nafténicos	

Nota: S = saturado, AA = aromático, P = parafina, N = nafteno

2.2.3 Biomarcadores.

Los biomarcadores son compuestos orgánicos que se encuentran en la roca generadora y en los crudos, a partir de los cuales se puede determinar el ambiente sedimentario, el tipo de materia orgánica, grado de madurez y edad geológica.

a) Esteroides aromáticos. Los esteroides triarómicos son una serie de compuestos policíclicos, constituidos por estructuras mixtas de anillos aromáticos y saturados de 6 o 5 carbonos (Yang et al., 2013).

La aparición de estos compuestos fue citada por primera vez por Tissot et al. (1972) quienes reconocieron su potencial como parámetros geoquímicos. Su distribución es utilizada para determinar la madurez de la materia orgánica de los sedimentos (Peters y Moldowan, 1993). Mackenzie et al. (1981) mencionó dos principales clasificaciones de estos compuestos:

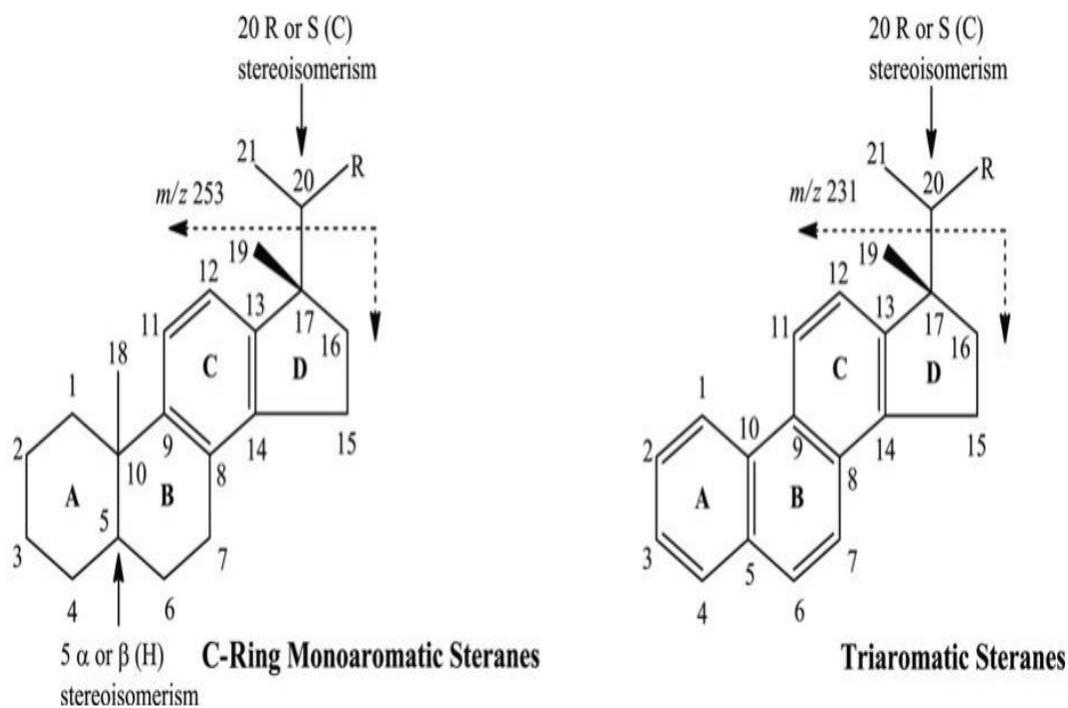


Figura 9. Estructuras de esteroides monoaromáticos y triaromáticos (Rubaye et al., 2021).

- *Esteroides monoaromáticos (m/z 253)*. Se componen de dos anillos de ciclohexano (A+B) y un anillo ciclopentano (D) fusionados con un anillo aromático (C) en su estructura molecular. La distribución de los esteroides monoaromáticos (C_{27} , C_{28} , C_{29}) permiten distinguir la roca generadora de los petróleos crudos con alta precisión mediante la aplicación de un diagrama ternario (Peters et al., 2005). Los diagramas ternarios se basan en las relaciones $C_{27}/(C_{27} - C_{29})$, $C_{28}/(C_{27} - C_{29})$ y $C_{29}/(C_{27} - C_{29})$. En este diagrama se reportan distintos campos asociados con aportes terrígenos, marinos o lacustres e indica si los crudos se derivan de rocas generadoras lutitas no marinas o marinas (Moldowan et al., 1985).

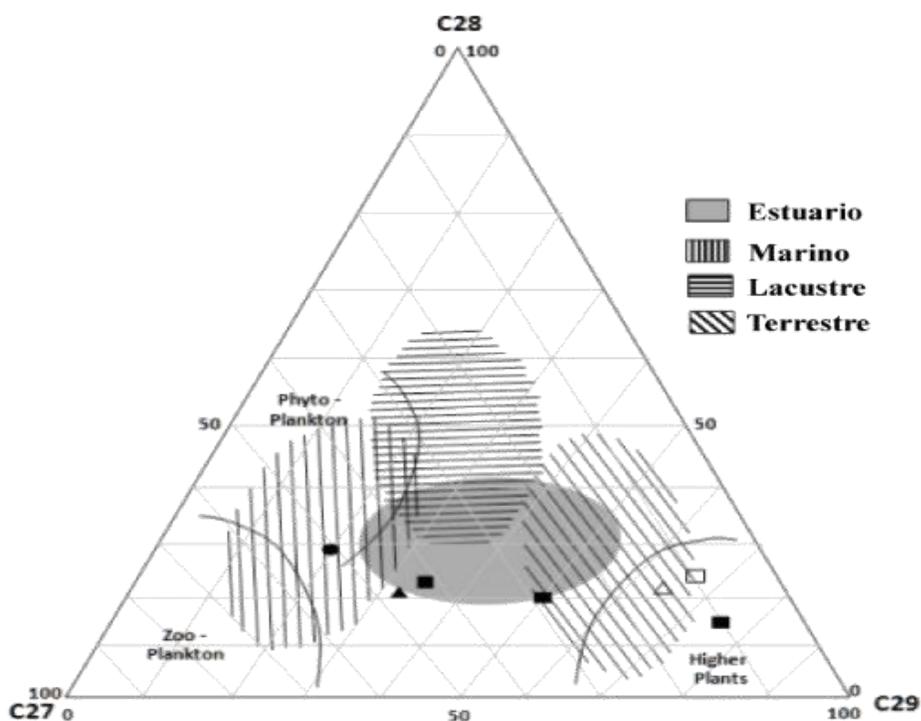


Figura 10. Diagrama ternario de esteroides monoaromáticos (Moldowan et al., 1985)

- *Esteroides triaromáticos (m/z 231)*. Los esteroides triaromáticos (TAS) se forman por aromatización y pérdida de un grupo metilo (CH_3) de los esteroides monoaromáticos durante la maduración (Maldowan y Fago, 1986; Riolo y Albrecht, 1985). La estructura de los esteroides triaromáticos es similar a la de los esteroides monoaromáticos, con la diferencia de que los anillos de ciclohexano (A y B) se reemplazan por anillos aromáticos (Figura 9).

Debido a la mayor estabilidad térmica de los esteroides triaromáticos, se pueden emplear diferentes parámetros para inferir el grado de madurez de los crudos (Yang et al., 2015). El parámetro más empleado para calcular el nivel de madurez térmica es la ratio TA. De acuerdo con Mckenzie (1983) este parámetro se calcula con la siguiente ecuación;

$$TA = \frac{C_{20}}{C_{20S} + C_{28} + 20R} \quad (1)$$

La ecuación (1) está fundamentada en la relación de los hidrocarburos esteroides triaromáticos de cadena lateral corta con los componentes de cadena lateral larga, del que se obtendrá valores que aumenten con el aumento de la madurez (Mckenzie y Mckenzie, 1993).

Así mismo, es un buen indicador del grado de biodegradación de los crudos, puesto que son menos susceptibles a la biodegradación, ya que solo se ven afectados en condiciones extremas (Lin et al., 1989). Cuando los esteroides triaromáticos están severamente biodegradados los componentes $C_{20} - C_{21}$ están ausentes en comparación con los homólogos superiores (Cassani y Eglinton, 1991), puesto que la biodegradación resulta en la eliminación preferente de los hidrocarburos de cadena lateral corta.

b) Naftalenos. El naftaleno y sus derivados alquílicos son los compuestos aromáticos policíclicos más abundantes en el petróleo y extractos de roca madre (Bastow et al., 2000). La distribución de naftalenos metilados son muy variables puesto que están controlados por efectos de la litología roca madre, madurez térmica y biodegradación.

Los parámetros de madurez basados en la distribución de los isómeros di – metilnaftaleno identificados en el m/z 156 (Alexander et al., 1984) reflejan principalmente sus estabildades térmicas relativas. Los isómeros sustituidos α son menos estables que los homólogos sustituidos β , con el aumento de la madurez los isómeros termodinámicamente más estables se ven enriquecidos. De acuerdo con este

concepto se han desarrollado los siguientes índices de madurez que involucran a los di – metilnaftaleno (Alexander et al., 1985):

$$DNR - 1 = (2,6 - DMN + 2,7 - DMN)/(1,5 - DMN) \quad (2)$$

$$DNR - 2 = (2,7 - DMN)/(1,8 - DMN)$$

$$DNR - 3 = (2,6 - DMN)/(1,8 - DMN)$$

$$DNR - 4 = (1,7 - DMN)/(1,8 - DMN)$$

$$DNR - 5 = (1,6 - DMN)/(1,8 - DMN)$$

El índice DNR también se puede emplear para establecer una relación con la reflectancia de la vitrinita e inferir una correlación en el nivel de madurez de los crudos. Del mismo modo, la abundancia relativa de los dimetilnaftlenos puede inferir el nivel de biodegradación de acuerdo con la susceptibilidad de los isómeros. Según Voldkman et al. (1984) el orden de susceptibilidad de biodegradación de los dimetilnaftalenos es: 1,3 y 1,7 DMN > 1,6 y 2,6 > 1,2 DMN y 2,4 DMN > 1,5 DMN

c) **Fenantrenos.** El fenantreno es un componente importante en las fracciones aromáticas, es identificado en el fragmentograma m/z 178. La abundancia relativa de los fenantrenos en rocas generadoras marinas de petróleo es menor que en las terrestres (Alexander et al., 1985). Se deriva principalmente de esteroides y triterpenoides presentes en el material de origen biológico (Radke y Werlte et al., 1983).

➤ **Metilfenantrenos (m/z 192).** Los hidrocarburos metilfenantrenos, son ampliamente utilizados como indicadores de madurez térmica. Los componentes sustituidos en posiciones α son menos estables que los isómeros relacionados con patrones de sustitución β , por lo tanto, conforme aumenta el grado de madurez térmica los valores de la relación β/α presentan variaciones. Concentraciones crecientes de 2 – MP y 3 – MP (patrón de sustitución β) con cantidades decrecientes de 9 – MP y 1 – MP (patrón de sustitución α), indican el aumento de madurez debido al ordenamiento térmico que favorecen a los isómeros más estables (Cassani et al., 1988).

El marcado predominio de 2 – 3 MP sobre 1 – 9 MP exhiben un mayor grado de madurez (Radke et al., 1986; Volkman et al., 1984). No obstante, los metilfenantreno también puede ser usado como indicador de ambiente sedimentario, la abundancia de 1 – MP indica crudos de origen terrestre y el predominio del isómero 9 – MP es característico de crudos de origen marino. Además, el progresivo agotamiento de los isómeros más estables 2 – MP y 3 – MP podría interpretarse como característico de origen marino (Alexander et al., 1987).

El índice de metilfenantreno (MPI-1) es utilizado para establecer un nivel de madurez, basándose en la distribución del fenantreno y sus homólogos metilados, lo cual muestra un cambio gradual durante la maduración térmica de la roca madre (Radke et al., 1982). Se puede calcular utilizando las áreas de los picos del fenantreno (m/z 178) y metilfenantreno (m/z 198). Cassani et al. (1988) propusieron la siguiente ecuación para calcular el MPI-1:

$$MPI - 1 = 1.89 \frac{2-MP+3-MP}{[P+1.26(1-MP+9-MP)]} \quad (3)$$

Al relacionar el MPI – 1 con la reflectancia de la vitrinita se obtiene una buena correlación para establecer un grado de madurez térmica (Figura 4). Radke y Werlte (1983) postularon las siguientes ecuaciones para calcular la reflectancia de la vitrinita:

- Para: $0.65 < R_o < 1,35$

$$Rc = 0,6 MPI - 1 + 0,4 \quad (4)$$

- $1,35 < R_o < 2,00$

$$Rc = 0,6 MPI - 1 + 2,3 \quad (5)$$

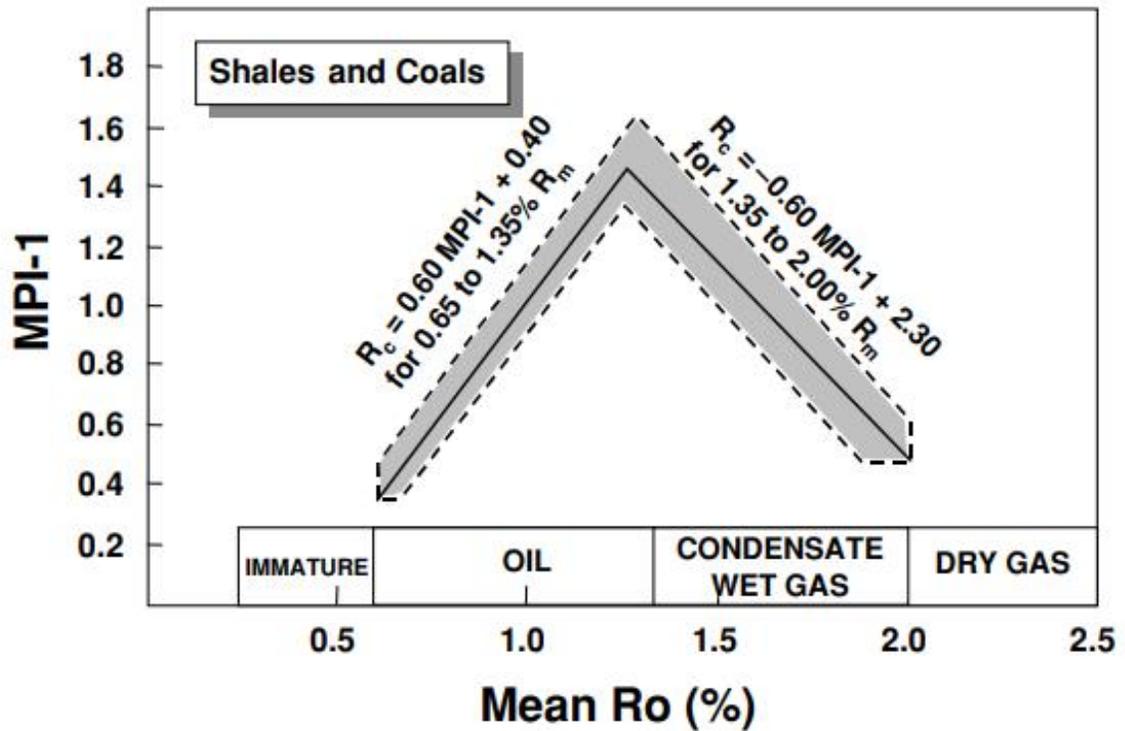


Figura 11. Índice de metilfenantreno vs reflectancia a la vitrinita (Peters et al., 2005)

También se han utilizado otros índices de metilfenantreno como indicadores de madurez (Radke et al., 1986).

$$MPI - 1 = \frac{(2 - MP + 3 - MP)}{(9 - MP + 1 - MP)} \quad (6)$$

$$MPR = \frac{(2 - MP)}{(1 - MP)} \quad (7)$$

Sin embargo, ciertos estudios muestran inconsistencias al utilizar la serie de fenantrenos como indicador de madurez para el kerógeno terrestre Tipo III y el kerógeno marino Tipo II, debido a que la distribución de sus isómeros se ve afectado por la litología de la roca generadora. (Cassani et al., 1988).

- d) Dibenzotiofenos.** El dibenzotiofeno es identificado en el fragmentograma m/z 184. Está definido como un compuesto aromático de azufre, el cual está formado por dos anillos bencénicos unidos a un heterociclo con un átomo de azufre. Los alquildibenzotiofenos son resistentes a la biodegradación y tiene una alta sensibilidad térmica, por lo tanto, es un parámetro efectivo para evaluar la madurez térmica desde una etapa de madurez temprana hasta una etapa post madura.
- *Metildibenzotiofeno (m/z 198).* Los compuestos de dibenzotiofeno metilados (MDBT) constan de cuatro isómeros: 1 – metildibenzotiofeno, 2 – metildibenzotiofeno y 4 – metildibenzotiofeno. La metilación está representada principalmente por la transformación de 1 - metildibenzotiofeno y 2+3 – metildibenzotiofeno a 4 – metildibenzotiofeno y la desmetilación está dada como la transformación de metildibenzotiofeno a dibenzotiofeno (Radke y Willsch, 1994; Radke 1988).

De los cuatro isómeros del metildibenzotiofeno, el 1 – MDBT es el menos estable térmicamente en las muestras de petróleo de muy alta madurez, por lo tanto, dado que la concentración de este isómero es insignificante con respecto a los otros isómeros identificados. Radke et al. (1986) estableció la relación MDR ($4 - \text{MDBT} / 1 - \text{MDBT}$) como indicador de madurez. Este parámetro se basa en la transformación de los isómeros térmicamente inestables hacia los isómeros más estables durante el proceso de maduración.

La distribución de los dibenzotiofenos puede usarse como un indicador de la litología de la roca madre. La presencia de un patrón definido en tipo “Valle”, es decir, $4 - \text{MDBT} > 2 + 3 - \text{MDBT} < 1 - \text{MDBT}$ (Figura 12) en los metildibenzotiofenos generalmente se asocia a crudos derivados de una roca generadora carbonatada. Mientras que, un patrón tipo “escalón” es decir, $4 - \text{MDBT} > 2 + 3 - \text{MDBT} > 1 - \text{MDBT}$, como se muestra en la Figura 13, es característico de rocas generadoras siliciclásticas y crudos que se encuentran en la ventana de generación de crudos o de madurez avanzada (Hughes, 1984). Adicionalmente, los crudos que se originan de rocas ricas en carbonatos se distinguen por presentar una abundancia de

dibenzotiofeno, en las rocas siliciclásticas la abundancia de dibenzotiofenos son bajas y exhiben concentraciones del dimetildibenzotiofenos y trimetildibenzotiofenos son crecientes (Hegazi y Gayas, 2009).

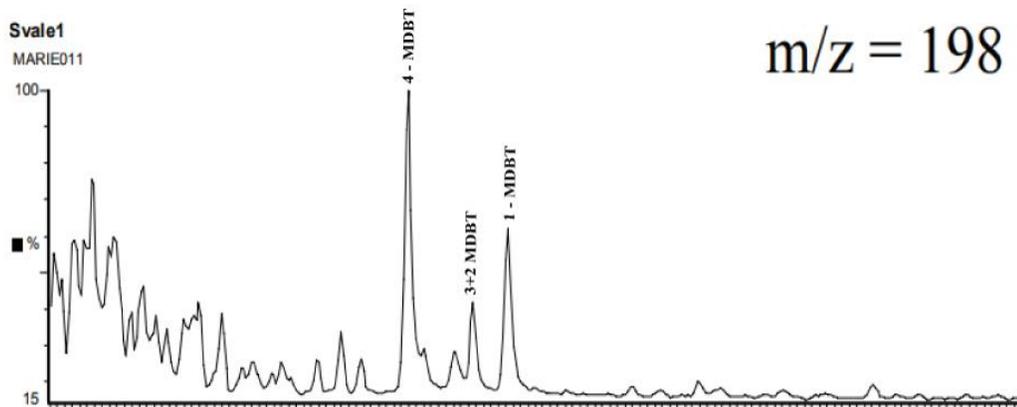


Figura 12. Distribución tipo “V” (m/z 198 – metildibenzotiofeno) de un crudo perteneciente a la costa Noruega, característico de una roca marina rica en carbonatos (Ostensen, 2005).

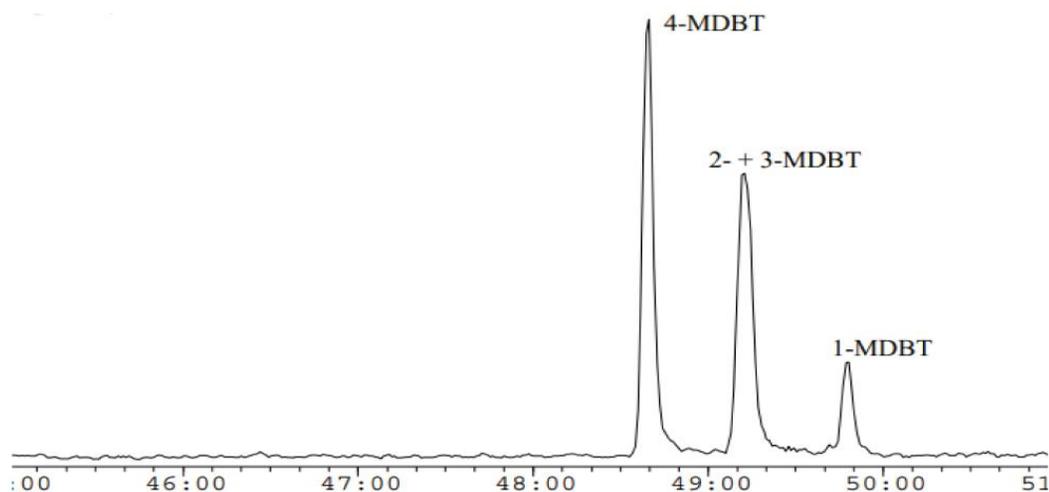


Figura 13. Distribución tipo escalón (m/z 198 – metildibenzotiofeno) de una muestra de crudo tomado de la cuenca Perth, Australia. Indicativo de una roca siliciclástica.

La relación DBT/P es un indicador de litología, puesto que los valores de la ratio > 1 indican que los crudos provienen de una roca generadora tipo carbonato y los valores < 1 señala una roca siliciclástica. Al relacionarlo con el fenantreno se puede generar un gráfico cruzado (Figura 14) de la relación dibenzotiofeno/fenantreno frente al

contenido de azufre total (%ST) lo cual se utiliza como indicador de ambiente deposicional (Hughes et al., 1995).

La Figura 14, muestra que la zona I presenta un bajo contenido de azufre (< 1%) y la relación DBT/P es menor a 1 indicando un ambiente de depósito marino y litología lutítica. En la zona II el contenido de azufre es moderado (0.5 – 2%) y la relación DBT/P varía en el rango de 1 a 7, sugiriendo un ambiente de sedimentación marino carbonático. Finalmente, para el grupo III el contenido de azufre de 2 a 7%, y la relación DBT/P comprende valores de 1 a 3 y corresponde a un ambiente de depósito mixto.

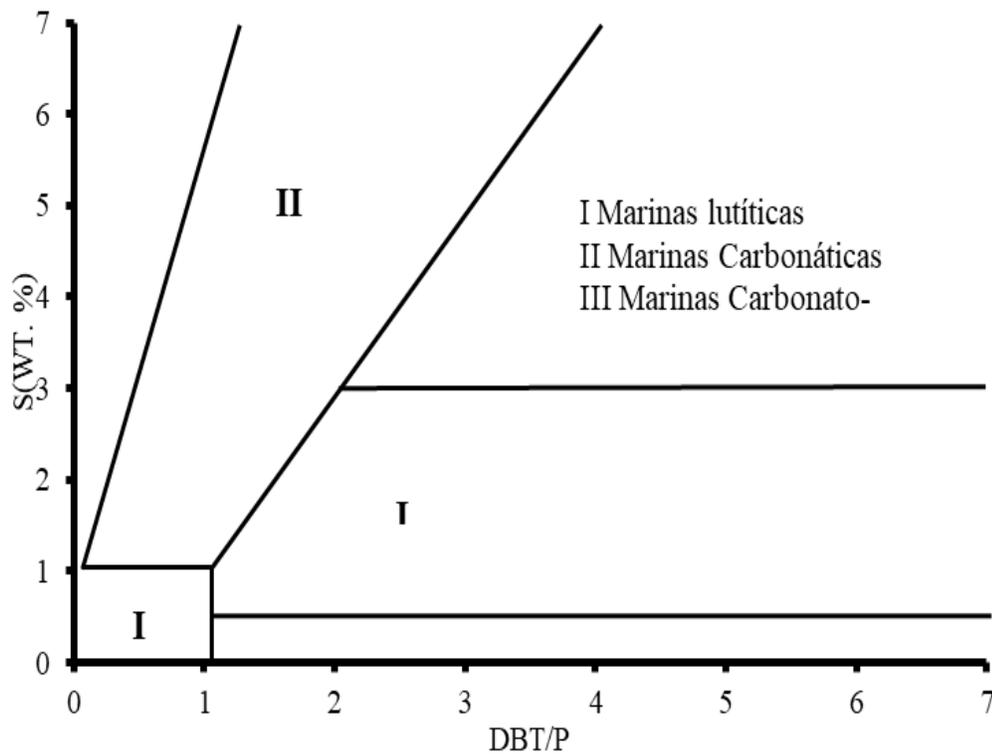


Figura 14. Porcentaje de azufre vs la relación dibenzotiofeno/fenantreno (Hughes et al., 1995).

El dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/P) y la relación Pr/Ph también se ha introducido como indicador de ambiente sedimentario y litología de rocas generadoras de crudo (Hughes et al., 1995). El diagrama cruzado de DBT/P vs Pr/Ph (Figura 15) permite clasificar cinco categorías de litologías y ambientes sedimentarios.

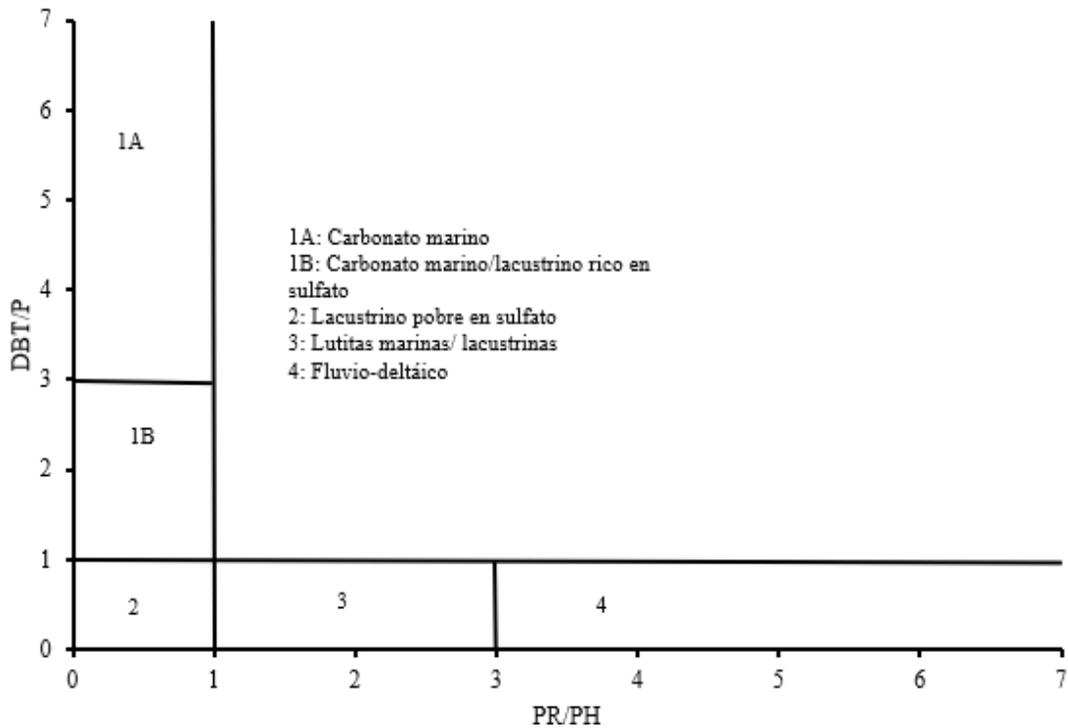


Figura 15. Diagrama DBT/P vs Pr/ph (Hughes et al., 1995)

e) **Contenido de azufre y metales.** La concentración de azufre y metales (V y Ni) en crudos, rocas o fracciones orgánicas han sido utilizadas como elementos diagnósticos en estudios de correlación crudo- crudo y crudo- roca. El V y Ni son los elementos más abundantes en el petróleo. Las relaciones V/Ni y V/(V+Ni), son empleadas para evaluar el entorno paleo – redox (Subóxico – disóxico, anóxico – subóxico) de depósito de la roca generadora y determinar el aporte de materia orgánica de la misma, independientemente de la madurez y el nivel de biodegradación (Lewan, 1984). Además, los valores similares obtenidos de las relaciones antes mencionadas pueden implicar una roca madre común depositada bajo las mismas condiciones paleo – redox, por lo tanto, puede utilizarse como evidencia de correlación genética entre los crudos que se pretenda estudiar (López et al.,1991).

El azufre está presente en las fracciones polares, durante la biodegradación los hidrocarburos se enriquecen con compuestos NSO y asfaltenos, lo que provoca el aumento del contenido de azufre (Peters., et al 2005). El contenido de S (%) y la relación V/(V/Ni) en la Figura 16, es usado para determinar las condiciones paleo – redox y la litología de roca generadora (Larter et al.,2005)

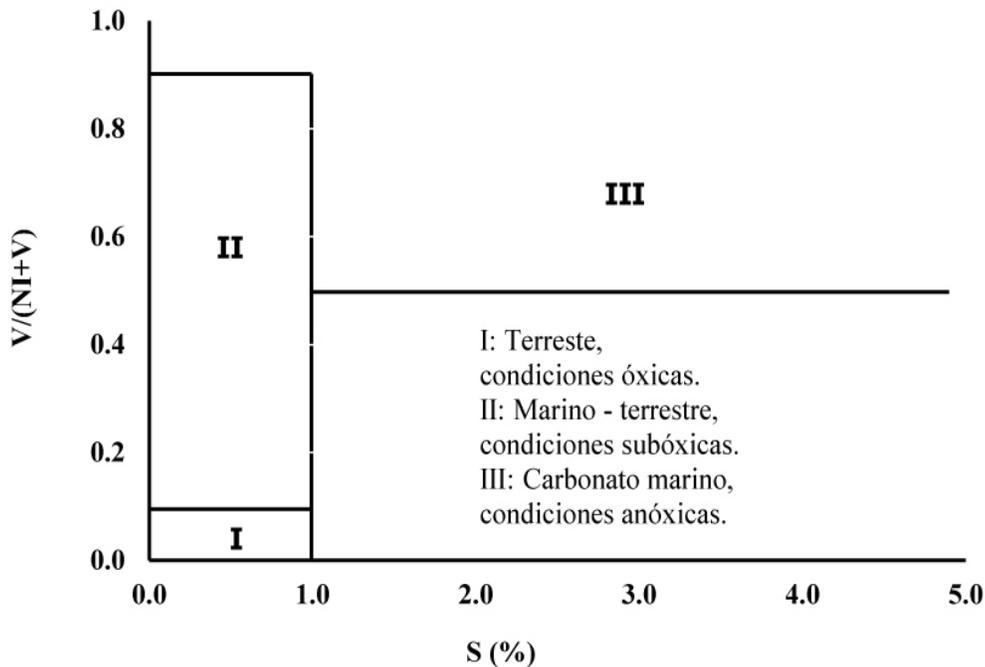


Figura 16. Gráfico cruzado del contenido de azufre (%) vs. proporciones de V y Ni (Lewan, 1984).

2.2.4 Migración y acumulación.

La Migración se refiere al movimiento o transporte de hidrocarburos generados por la roca madre hacia zonas de acumulación (Tissot y Welte, 1984). A lo largo de este proceso se dan tres tipos de migración: primaria, secundaria y terciaria (Herbert, 2020).

- a) **Migración primaria.** Es la primera etapa del proceso de migración. Los hidrocarburos son expulsados de la roca generadora y se acumulan en rocas sedimentarias porosas y permeables de granos gruesos.

La migración primaria está influenciada por diferentes factores, como la expulsión de las aguas intersticiales, y el aumento de la presión hidrostática debido al incremento de la profundidad de los sedimentos como consecuencia de la subsidencia (Tissot y Welte, 1984). En la migración primaria se dan los siguientes procesos:

- *Compactación*: Es la reducción de volumen de los sedimentos, el cual es provocado por la sobrecarga de los sedimentos durante el aumento de la presión y temperatura. Este proceso produce pérdida de porosidad, por disminución del volumen de sedimento y por las cementaciones asociadas, así como la recristalización (Herrera, 2020).
- *Deshidratación de arcillas hinchables*: El proceso de deshidratación de arcilla da como resultado la liberación de agua contenida en los poros. Esta agua expulsada genera una sobrepresión que resulta en una fuerza motriz que favorece la movilización de los hidrocarburos. Este proceso también produce el aumento de la presión intersticial.
- *Cambios químicos de la materia orgánica*: Se produce cambio de querógeno a petróleo y a gas, aumentando la entropía del sistema. Durante este proceso se produce varias etapas.

Durante la primera fase el querógeno es inmaduro y no se ha generado petróleo en la roca. Posteriormente tiene lugar el proceso de catagénesis, durante esta etapa se comienza a generar petróleo dentro de la roca generadora debido al aumento de presión y temperatura. Finalmente, la roca expulsa hidrocarburo presente en la misma (Herrera, 2020).

- b) *Migración secundaria*. La migración secundaria es el movimiento del petróleo desde la roca madre, como un solo fluido de fase continua a través de rocas, fallas o fracturas saturadas por agua (Catalán et al., 1992; Tissot y Welte, 1984).

Los factores que controlan la migración son: la flotabilidad del petróleo, presión capilar y los gradientes hidrodinámicos de los fluidos.

Las acumulaciones de petróleo generalmente ocurren en las zonas estructuralmente altas. Esto se debe a que la baja densidad del petróleo permite que se eleve por flotabilidad a través de espacios porosos saturados de agua (Tissot y Welte, 1984).

c) Migración terciaria. La migración terciaria se produce cuando la roca sello ha sufrido cambios geológicos y el crudo migra a través de la misma superando la fuerza de capilaridad (Wu et al., 2012). Llega hasta la superficie manifestándose en emanaciones, derrames, fugas, filtraciones (Renner et al., 2001).

Los eventos tectónicos tales como plegamientos, fallas o levantamientos pueden causar una redistribución de los hidrocarburos acumulados de esta manera se inicia una fase adicional a la migración secundaria (Salinas, 2013).

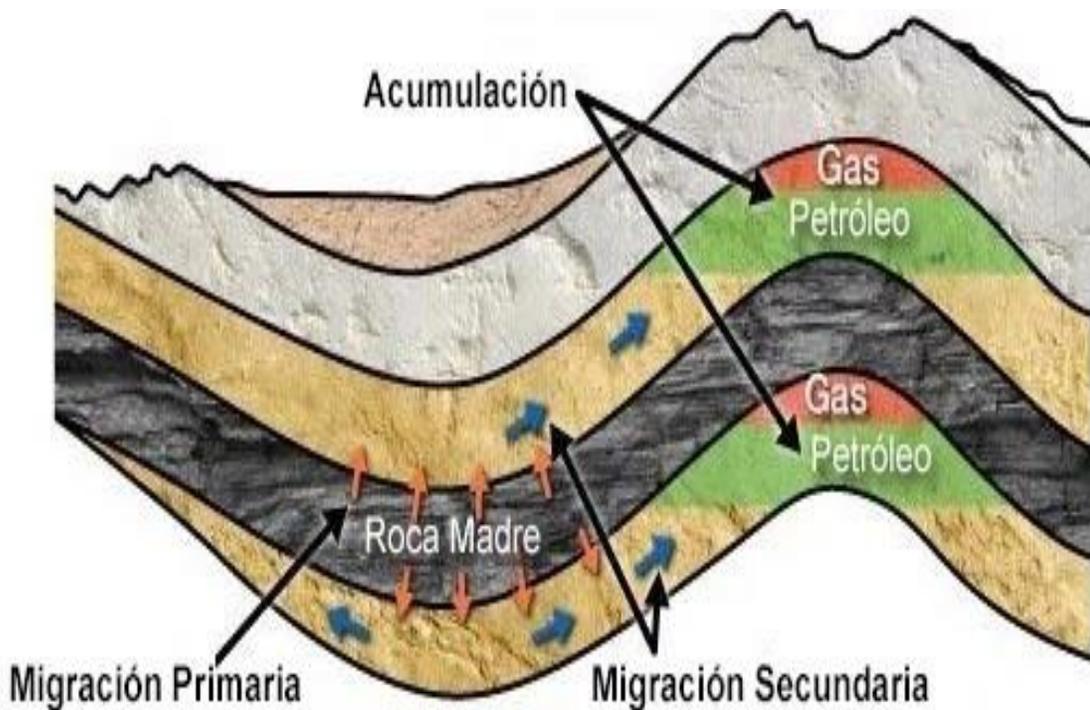


Figura 17. Migración primaria y secundaria (Herrera, 2020).

2.2.5 Procesos de alteración sobre el crudo.

a) Interacción química fluido-roca. El hidrocarburo migra desde la roca generadora hasta una roca reservorio donde se acumula el crudo (Barker, 1980). El movimiento de los hidrocarburos a través de un medio acuoso implica interacciones complejas entre los materiales orgánicos y el querógeno.

Debido a lo mencionado, las propiedades químicas del crudo pueden verse afectadas, por la diferencia de polaridad de las fracciones constituyentes del bitumen (Zhao y Philp, 1987). (Tissoy y Welte, 1984). Como resultado de este proceso se obtiene el enriquecimiento de resinas y asfaltenos en los bitúmenes (Escobar, 2008).

b) Alteración térmica. Los crudos experimentan cambios a medida que se someten a mayor profundidad generando un aumento progresivo de la temperatura. Esto conlleva a un craqueo de los compuestos aromáticos y resinas para dar paso a los asfaltenos e hidrocarburos livianos. (Escobar, 2008; Kartsev, 1964).

c) Desasfaltación. El desasfaltado es la precipitación de asfaltenos en el yacimiento debido al aumento del gas en solución, el cual es generado internamente por el proceso de maduración. Este proceso elimina materiales componentes con bajo contenido de H/C del sistema y agrega componentes con alto contenido de H/C (Milner et al., 1976).

La desasfaltación de crudos también suelen darse durante los procesos de recuperación mejorada debido a las alteraciones antropogénicas, el cual consiste en inyectar gas en el yacimiento generando así alteración en la composición del crudo (Bailey et al., 1974).

- d) Segregación por gravedad.** El proceso de segregación gravitacional modifica la composición química del petróleo por efectos gravitacionales, puesto que los compuestos menos pesados tienden a separarse y ubicarse en la parte superior del yacimiento y los componentes más densos se acumulan en la base de la columna del petróleo (Hannah et al., 1987).
- e) Fraccionamiento evaporativo.** Es un proceso transformación de los compuestos ligeros en vapor debido al desarrollo de un casquete de gas causado por el movimiento de fallas. Este proceso se caracteriza por el aumento de la aromaticidad en relación con los alcanos y la volatilización por la preferencia de las parafinas con respecto a los naftenos (Thompson,1987).
- f) Lavado por agua.** El lavado por agua se produce cuando existe una iteración del agua con el crudo, produciendo una pérdida gradual de los componentes de bajo peso molecular del petróleo. Dando como resultado un crudo más pesado y menos producible (Evans et al., 1971).

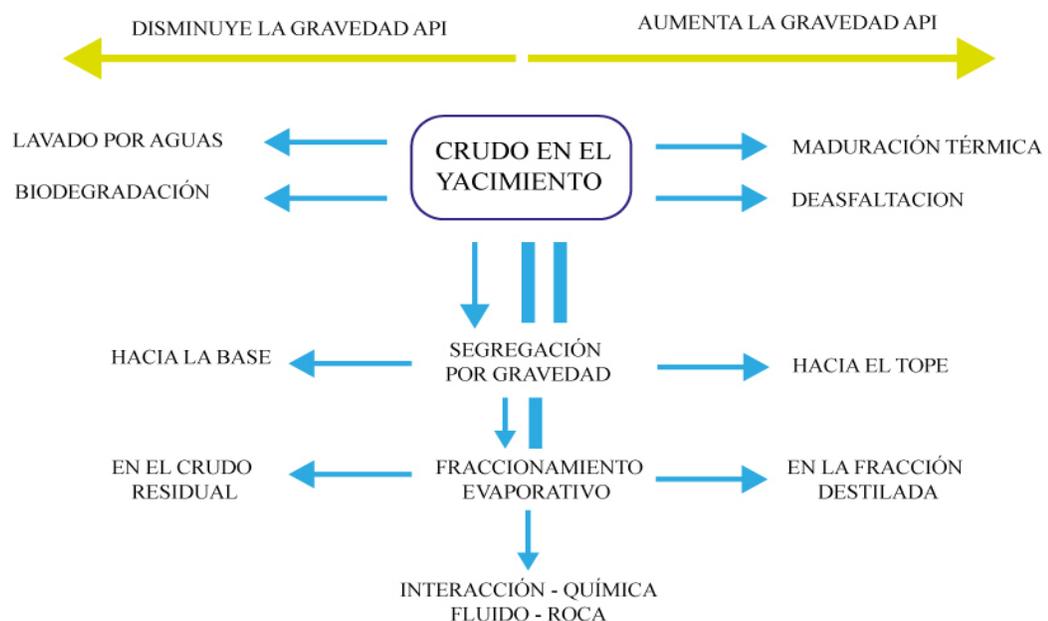


Figura 18. Esquema de los principales procesos de alteración de crudos y su efecto sobre la gravedad API del crudo (Modificado de Waples, 1981).

g) Biodegradación. Se define como la alteración del petróleo por la acción microbiana. Se produce en zonas invadidas por aguas meteóricas, debido a la introducción de microorganismos, oxígeno molecular y nutrientes. La biodegradación del petróleo es principalmente un proceso de oxidación de hidrocarburos, dado que los microorganismos utilizan el oxígeno disuelto y metabolizan preferentemente cierto tipo de hidrocarburos. Las bacterias aeróbicas y/o anaeróbicos degradan de manera parcial o total los n – alcanos, alcanos ligeramente ramificados y cicloalcanos seguidos de los compuestos aromáticos (Bailey et al., 1973a; Connan, 1994; Peters et al., 2005; Tissot y Welte, 1984; Tedesco, 1995).

Como resultado de la biodegradación se produce un aumento de los compuestos NSO presentes en el petróleo, de manera que, la calidad del petróleo y el volumen neto disminuye con el aumento de la biodegradación. La gravedad API disminuye mientras que los gases que no son hidrocarburos, la viscosidad, los compuestos NSO y los metales traza aumentan (Peters et al., 2005). Los crudos biodegradados promedian un 20% de los hidrocarburos saturados, en comparación del 60% de los crudos no alterados (Tedesco, 1995)

La biodegradación requiere de diversas condiciones que favorezcan a la vida microbiana: se produce en yacimientos poco profundos con presencia de aguas meteóricas; tiene lugar en el contacto agua – petróleo, puesto que las bacterias viven en la fase acuosa de baja salinidad y alto contenido de sulfatos; requiere del suministro suficiente de nutrientes y oxígeno (Connan, 1994). La temperatura del depósito es un factor importante que limita la biodegradación, la degradación microbiana es óptima a temperaturas superficiales o cercanas a la superficie y tiene un límite superior de 60 a 80 °C (Peters et al., 2005).

En lo que respecta a la biodegradación de aromáticos, los compuestos de bajo punto de ebullición tales como el benceno, tolueno y xileno son mayormente afectados por lavado por agua que por la biodegradación (Price, 1973). Mientras que los naftalenos y fenantrenos son los más susceptibles al ataque microbiano y los primeros en alterarse (Connan, 1981a). Por otra parte, en los compuestos aromáticos alquilados,

los sustituidos con metilo se degradan con preferencia a los isómeros de dimetilo y trimetilo del benceno, naftaleno y fenantreno (Fisher., et al 1998). Los esteroides triarómicos son los más resistentes a la biodegradación, puesto que parecen permanecer inalterados en crudos biodegradados, y se ven afectados cuando los crudos exhiben una biodegradación severa (Rubinstein et al., 1977). Por otro lado, los aromáticos azufrados (benzotiofenos y dibenzotiofeno) también se ven parcialmente afectados por la acción microbiana y tienden a eliminarse por completo (Claret et al., 1977).

Para clasificar el grado de biodegradación en muestras de crudo, Peters y Moldowan (1993) desarrollaron un esquema de clasificación cuasi – sistemático (Escala PM) en un rango del 1 al 10, basada en la abundancia relativa de varias clases de hidrocarburos. La Figura 19 presenta el grado de biodegradación, los mencionados autores asignaron rangos en la escala de ligero (1 – 3 PM), moderado (4 – 5 PM), pesado (6 – 7 PM), muy pesado (8 – 9 PM) y severo (10 PM).

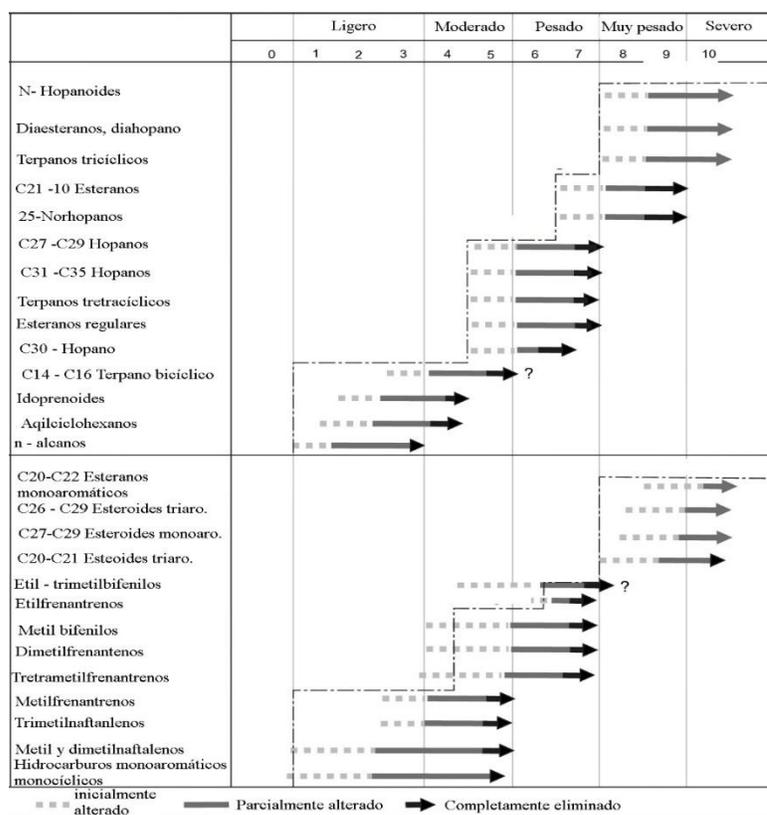


Figura 19. Escala de biodegradación de acuerdo a Peters y Moldowan (1993).

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

La metodología de investigación del presente trabajo es de carácter no experimental, tipo correlación, el cual nos permitió analizar, graficar, interpretar y establecer relaciones entre las variables de los datos geoquímicos obtenidos a partir de las muestras estudiadas.

3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las cinco muestras de crudo analizadas en el presente trabajo fueron proporcionadas por la “Agencia de Regulación y Control de Energías y Recursos Naturales no Renovables”, las cuales fueron tomadas por personal de la empresa de los intervalos productores individuales “B”, “C”, “D” y “E”, de la formación Socorro del campo Pacoa. Las muestras fueron entregadas a la Universidad Estatal Península de Santa Elena en frascos ámbar de vidrio (capacidad de un litro).

Las muestras fueron enviadas al laboratorio “Geophysical, Petrophysical and Geological Services”, ubicado en Quito, puesto que la Universidad Estatal Península de Santa Elena no cuenta con los instrumentos necesarios para llevar a cabo el fraccionamiento SARA, análisis de biomarcadores y determinación de azufre y metales. En el laboratorio, los sedimentos y el agua presente en las muestras de crudo fueron separados mediante adición de benceno (relación muestra/solvente 1:1) y posteriormente se centrifugaron.

3.2 ANÁLISIS DE CRUDO

3.2.1 Gravedad API.

La gravedad API de cada muestra fue determinada utilizando el método del hidrómetro ASTM D287 - 92 de 2000. Siguiendo con los parámetros establecidos en la norma ASTM E 200 se empleó un hidrómetro de vidrio plano (1H a 10H) y un termómetro ASTM 12F con un rango de medición total de -5° a 215°F. Para este proceso las muestras fueron colocadas

en una probeta de 25 mm de diámetro interno con precaución a fin de evitar la formación de burbujas, luego se sumergió el hidrómetro lentamente dentro de cada probeta hasta que este quedó completamente en estado estacionario y flotando libremente en la muestra.

Por último, se procedió tomar lectura de la gravedad API en el punto donde la superficie del líquido corta a la escala del hidrómetro, esta lectura fue reportada a temperatura estándar (60°F) mediante los factores de corrección de las tablas 5A o 5B de la norma ASTM D-1250 de 2013.

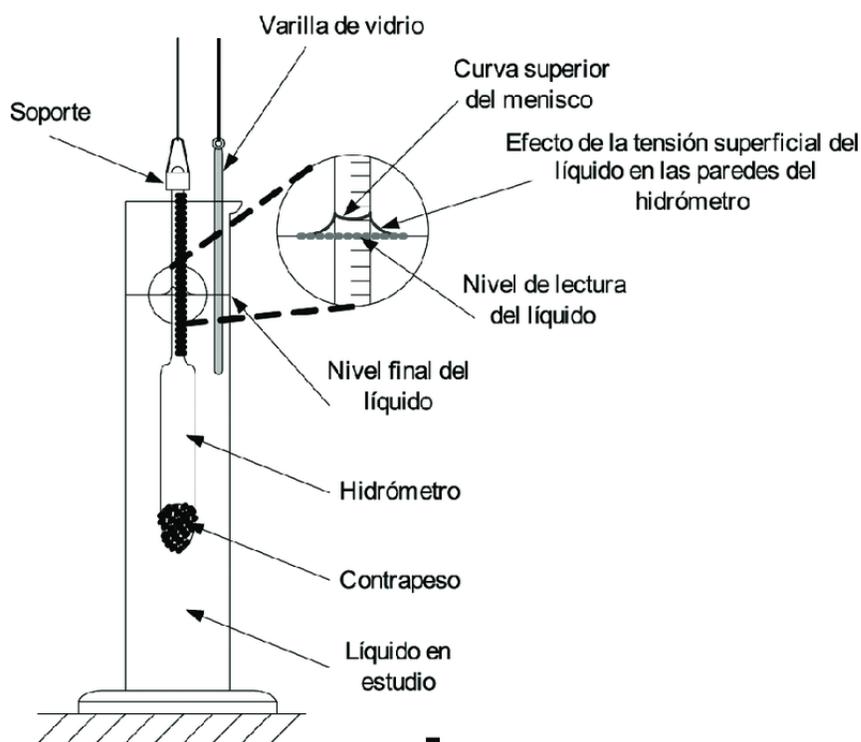


Figura 20. Hidrómetro sumergido (Ramos, 2009)

3.2.2 Fraccionamiento S.A.R.A.

Las muestras de crudo utilizadas en el presente trabajo se dividieron en sus fracciones: saturados, aromáticos y asfaltenos; a partir de estas cuatro fracciones se calcularon los porcentajes de cada una de ellas. Según la norma ASTM D3279 de 2010 para separar los asfaltenos de los máltenos, cada muestra de crudo se sometió a precipitación mediante la adición de n-heptano en frío a los viales con crudo, en una proporción de 1:40

v/v (crudo/n-heptano). La mezcla resultante fue sometida a agitación por ultrasonido, durante quince minutos, para después dejarla en reposo durante ocho horas.

Al terminar periodo de reposo las muestras fueron colocadas en la centrífuga durante diez minutos a 5000 rpm, para separar los máltenos de los asfaltenos con una pipeta de Pasteur. Posteriormente, la fracción de asfaltenos fue lavada con pequeñas porciones de n-heptano en frío, y colocados nuevamente en la centrífuga para garantizar la separación total de los restos de la fracción malténica. Luego, los asfaltenos fueron secados en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas, para posteriormente ser cuantificados. Los maltenos obtenidos y los sucesivos lavados de la fracción asfalténica fueron rotaevaporados y secados en una bomba al vacío con el objetivo de obtener y cuantificar la fracción de máltenos (Keshmirizadeh et al., 2013).

Los máltenos obtenidos se separaron en sus tres fracciones (saturados, aromáticos y resinas) mediante la técnica de cromatografía líquida de absorción en columna. Para este análisis se siguió el procedimiento establecido en la norma ASTM D-200 de 2010. Se emplearon columnas capilares de 30 cm de longitud y como soportes cromatográficos se utilizó sílica gel y alúmina activada en relación aproximada. La fracción de hidrocarburos saturados fue eluida utilizando n-hexano como fase móvil.

La fracción aromática fue separada monitoreando su frente con fluorescencia mediante una lámpara de UV de intensidad media y así evitar contaminar la fracción de hidrocarburos saturados. Siguiendo los parámetros se añadió como fase móvil una mezcla de tolueno y diclorometano en relación 7:3 v/v, hasta que la coloración naranja-amarilla característica de los aromáticos desapareció totalmente de la alúmina activada. La fracción de resinas fue eluida con una mezcla de diclorometano/ metanol (1:1 v/v). Por último, cada fracción fue secada bajo una corriente de nitrógeno y posteriormente fueron cuantificadas (De La Cruz et al., 1997; Tomas y Acuña, 2020).

Para garantizar la pureza de las fracciones de saturados y aromáticos, se procedió a realizar una recromatografía. Los saturados fueron nuevamente eluidos con n-hexano y en otra columna fueron eluidos los aromáticos con tolueno-diclorometano para eliminar posible

contaminación con saturados y resinas. Luego de la purificación de las fracciones de saturados y aromáticos, el exceso de solvente fue eliminado utilizando un rotaevaporador, y se concentraron las fracciones de saturados y aromáticos en viales de 2 ml (Bastow et al., 2007).

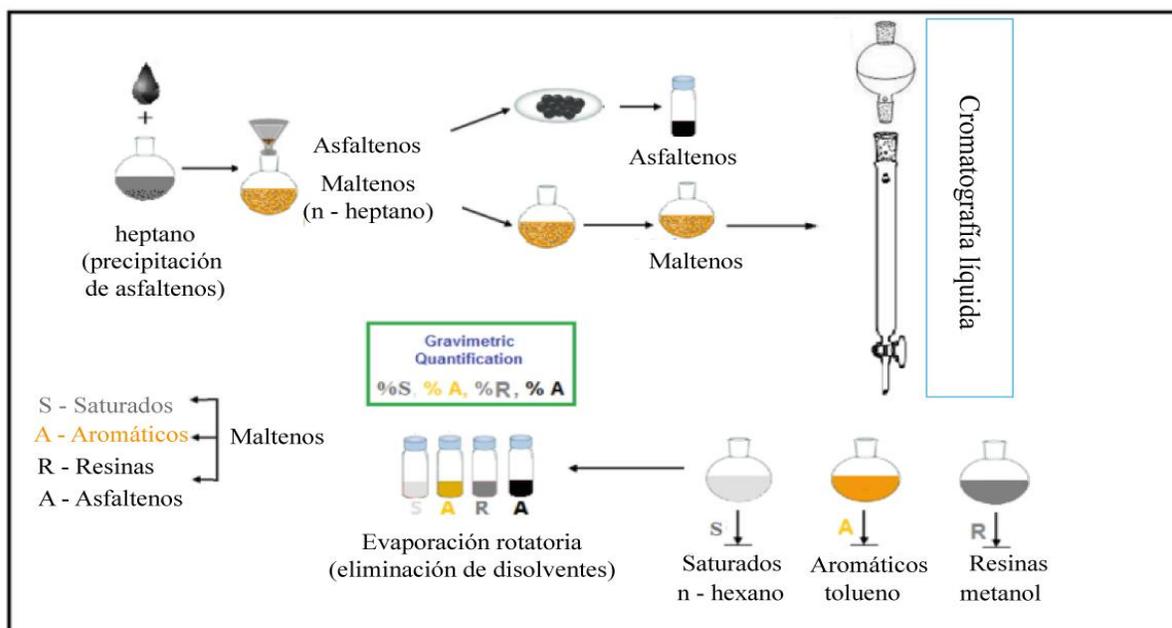


Figura 21. Proceso de separación S.A.R.A (Al – Rubaye et al., 2021).

3.2.3 Análisis de biomarcadores.

Para llevar a cabo este análisis se empleó un espectrómetro de masas de alta resolución 5975C Inert XL MSD acoplado a un cromatógrafo de gases 7890A GC System (Agilent), equipado con una columna capilar DB-5ms (5% fenil y 95% dimetilpolisiloxano) con medidas de 60 x 0,25 mm de diámetro interno x 0,1 micras película de la marca Agilent. Se utilizó Helio como gas portador a razón de 1 ml/min (García et al., 1999). La temperatura inicial del horno fue de 50 °C durante 2 min y ascendiendo a una velocidad de 2,5 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 300 °C, la misma que se mantuvo durante 70 minutos. El espectrómetro de masa trabaja en modo de ionización electrónica (IE) con un voltaje de ionización de 70 eV. El modo de adquisición de los cromatogramas fue barrido o “full-scan”,

con un intervalo de adquisición entre 45 y 500 m/z. El procesamiento de los datos se realizó con el software “GC-MS Solution” (Tomas y Acuña, 2020)

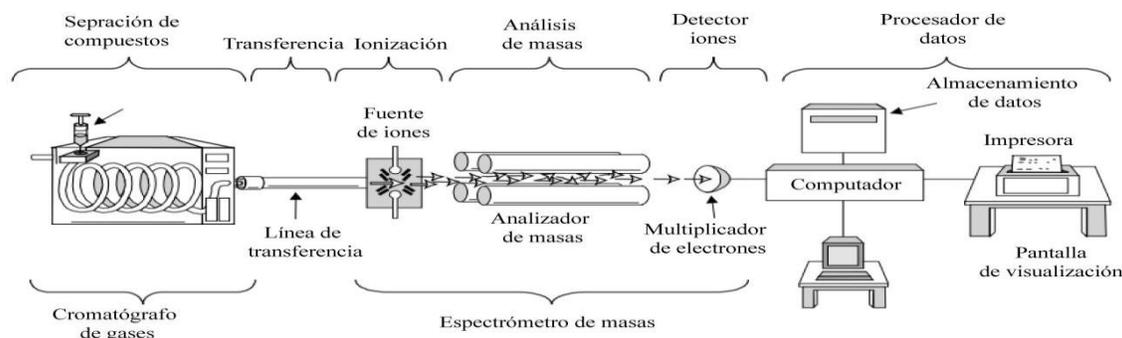


Figura 22. Cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas típico (Peters et al, 2005)

Los fragmentogramas de interés correspondientes a la fracción de hidrocarburos aromáticos empleados en el presente trabajo son los siguientes: m/z 154 (bifenilo), 178 (fenantreno), 184 (dibenzotiofeno), 192 (fenantrenos metilados) y 198 (metildibenzotiofenos) y 231 (esteroides triaromáticos) (Márquez et al., 2022).

3.2.4 Determinación de azufre total y metales.

El análisis de azufre total de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa (XRF), siguiendo el procedimiento de la norma estándar ASTM D4294-10 de 1998 en el que se empleó un espectrómetro de rayos X de energía dispersa de la marca PANalytical del modelo Axios. Los rangos operativos de voltaje y amperaje del equipo son: 20-60 kV y 10-160 mA respectivamente, con una potencia de 4 kW de salida y se emplearon tiempos de irradiación de 200 segundos. El equipo cuenta un tubo de rayos X (SST-Max) que actúa como fuente radiactiva, un detector de Si (Li) y un analizador multicanal. La radiación fluorescente es emitida en forma paralela por la muestra y captada por el detector de dispersión de energía, que se encarga de separar las diferentes energías de la radiación emitida de cada elemento presente en la muestra, y el analizador convierte cada radiación en espectro permitiendo así cuantificar la concentración de metales y porcentaje de azufre (Worsfold et al., 2019)-

CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CRUDOS

4.1.1 Composición SARA, gravedad específica y azufre total.

Los resultados de la composición SARA, gravedad API, el porcentaje de azufre total y metales de las cinco muestras de crudo se presentan en la Tabla 3. La mayoría de los crudos exhiben composiciones similares. Los valores porcentuales de la fracción de saturados oscilan entre 66 y 72%, el rango de los aromáticos se encuentra entre 10 y 21%, los compuestos polares (resinas más asfaltenos) están alrededor de 10 y 18% y la gravedad específica varía entre 23 y 35° API. Estos valores son característicos de crudos livianos a medianos, a excepción del crudo Mata Chivato que presenta una gravedad API de 17,2° y una composición diferente a las otras muestras. La proporción de saturados es 58,4%, el porcentaje de aromáticos es 28,9% y el de los compuestos polares es 12,6%, clasificándose como crudo pesado (Tissot y Welte, 1984).

Tabla 3. Gravedad API, contenido de azufre, porcentajes SARA.

Muestra	°API	%S	%ARO	%SAT	%RES	%ASF	%POL
PAC-17	23,80	0,06	20,92	66,32	8,77	4,00	12,77
Mata Chivato	17,20	0,05	28,93	58,44	10,06	2,57	12,63
PAC-39	28,40	0,06	17,54	72,33	6,62	3,51	10,13
PAC-36	29,00	0,05	16,60	70,27	8,40	4,73	13,13
PAC-40	35,10	0,06	10,35	71,49	9,66	8,50	18,16

Nota: %S = contenido de azufre; SAT = saturados, ARO = aromáticos, RES = resinas, ASF = asfaltenos.

Los porcentajes de saturados, aromáticos y compuestos polares, están representados en un diagrama ternario (Figura 23), todas las muestras se agrupan en el área de crudos parafínicos, de manera que todos ellos parecen estar genéticamente relacionados (Tissot y Welte, 1984).

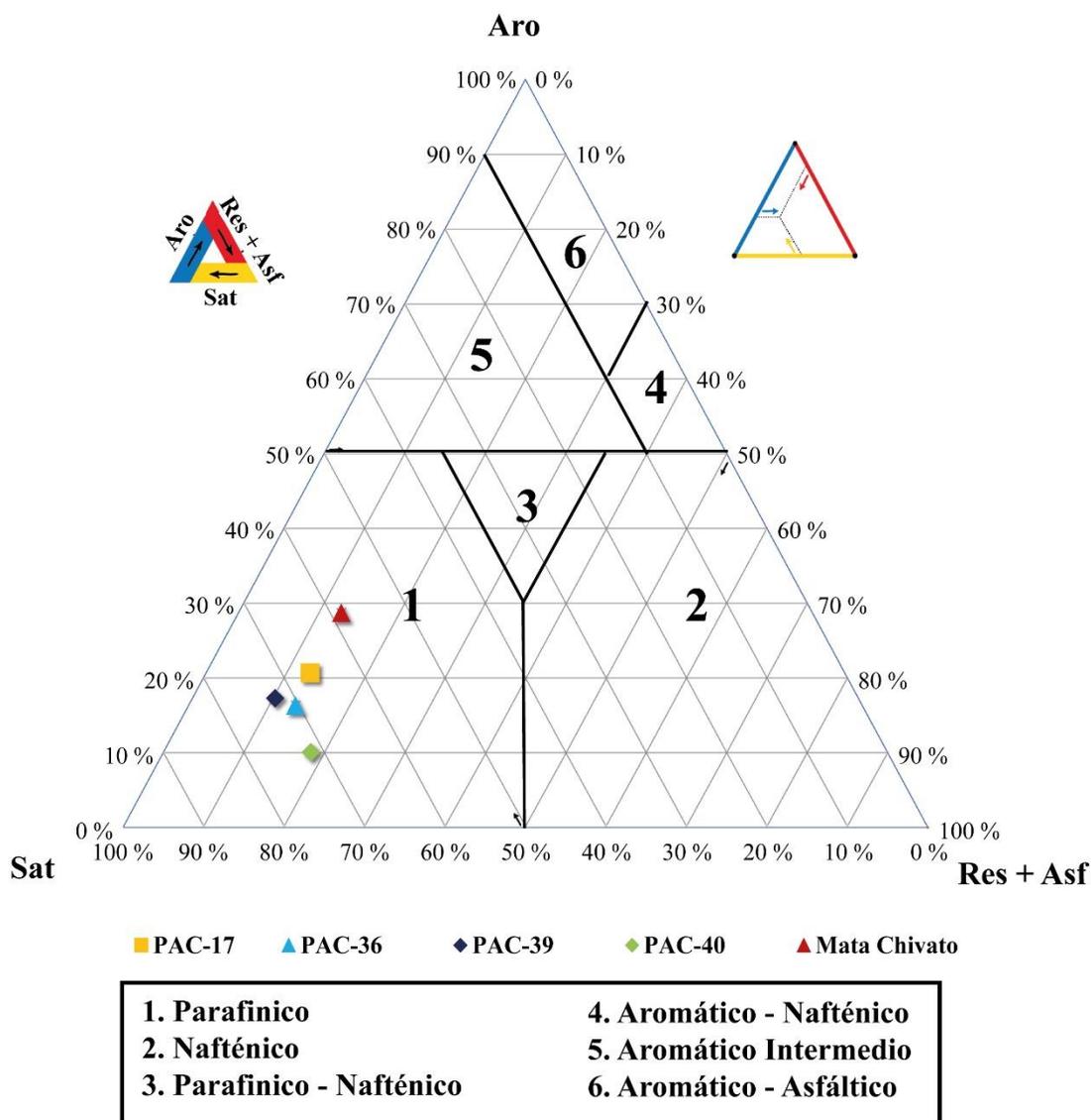


Figura 23. Diagrama ternario de la fracción S.A.R.A. de los crudos analizados (Modificado de Tissot y Welte, 1984)

Todas las muestras presentan un bajo contenido de azufre (Tabla 3), en el rango de 0,05 – 0,06%, indicando que los crudos están asociados a un ambiente deposicional marino poco profundo cercano a la costa (Peters et al., 2005; Tissot y Welte, 1984)

4.1.2 Concentración de metales.

Los valores de V de las muestras analizadas oscilan en el rango de 6,9 – 8 ppm, mientras que la concentración de Ni comprende valores entre 3,5 y 4,2 ppm. La relación V/Ni (Tabla 4) promedian un valor de 1,93, lo que sugiere que la materia orgánica se depositó en un ambiente marino bajo condiciones subóxicas (Galarraga et al., 2008).

Por otro lado, la representación $V/(V+Ni)$ frente al azufre total (%S) en el diagrama de Lewan (1984), indica que los crudos bajo estudio se encuentran en el régimen II (Figura 24), con un valor de $V/(V+Ni) < 0.7$ y bajo contenido de azufre. Esta zona es característica de un ambiente marino donde la materia orgánica se depositó en condiciones subóxicas. (López y Lo Mónaco, 2017).

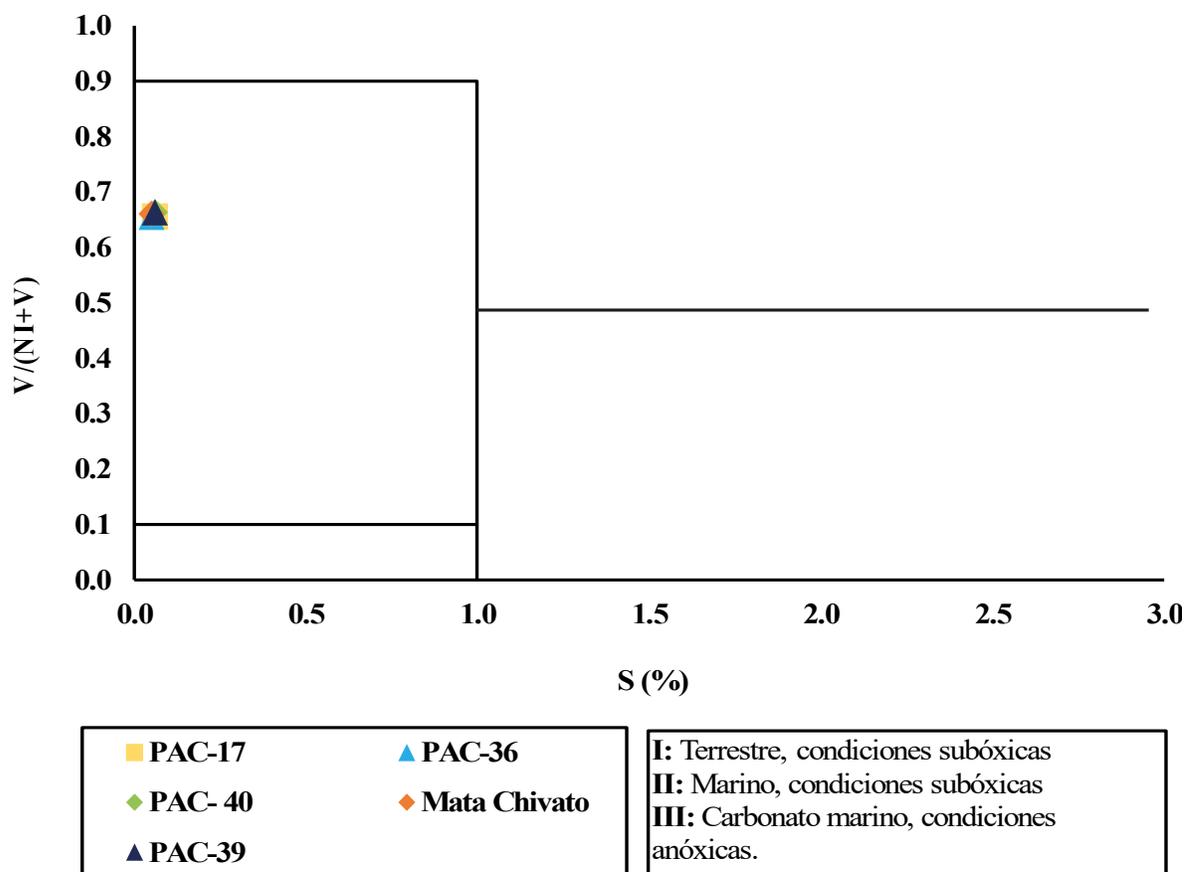


Figura 24. Gráfico cruzado del contenido de azufre (%S) vs proporciones de Vanadio y Níquel. (Modificado de Lewan, 1984)

Tabla 4. Concentraciones de V y Ni (ppm), relación V/(Ni + V) y V/Ni.

Muestra	V (ppm)	Ni (ppm)	V/(Ni+V)	V/Ni
PAC-17	8,00	4,20	0,656	1,90
Mata Chivato	7,40	3,80	0,661	1,95
PAC-39	7,10	3,60	0,664	1,97
PAC-36	7,80	4,10	0,655	1,90
PAC-40	6,90	3,50	0,663	1,97

Nota: V= Vanadio, Ni = Níquel.

4.2 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL Y TIPO DE MATERIA ORGÁNICA

El patrón de distribución de los isómeros de metildibenzotiofenos, observados en el fragmentograma m/z 198 brinda información para distinguir crudos derivados de roca madre carbonatadas frente a rocas siliclásticas. En la Figura 25 se puede apreciar una distribución tipo “escalón”, (4-metil > 2,3 – metil > 1 – metil), lo que se asocia a litología siliclásticas (Hughes, 1984).

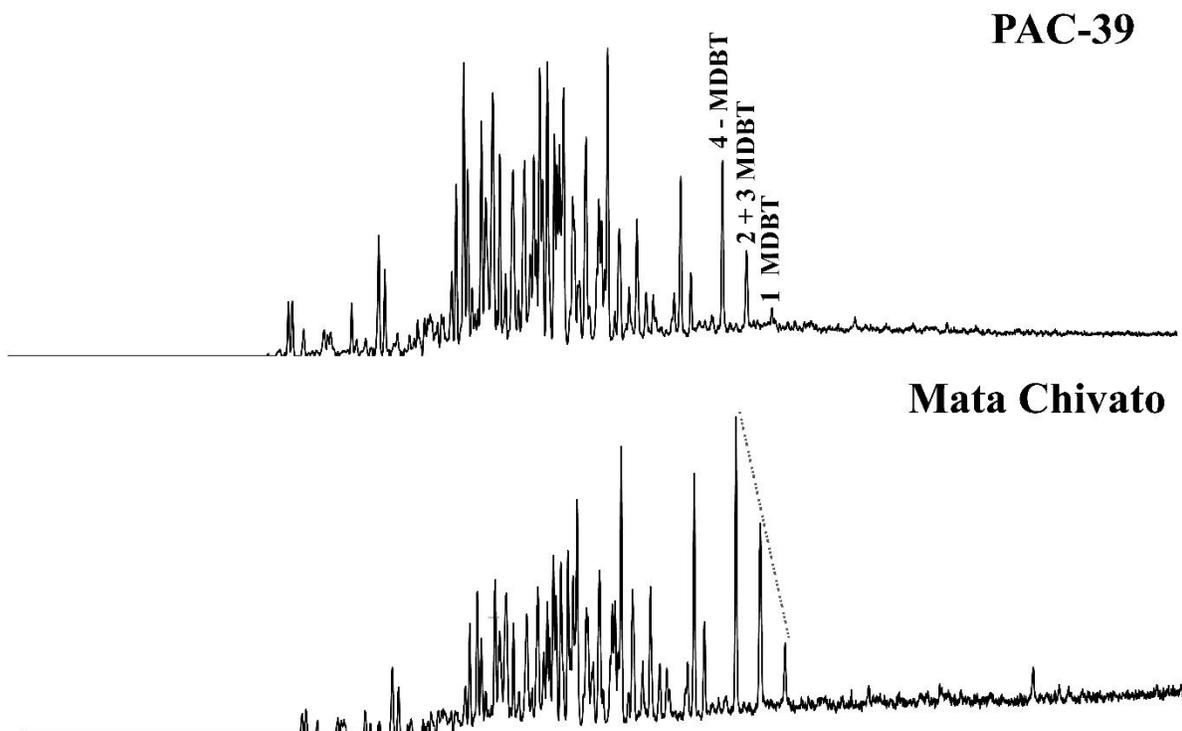


Figura 25. Distribución tipo “escalón” en los fragmentogramas m/z 198 de las muestras PAC 39 y Mata Chivato.

Los valores de dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/P) para la mayor parte de las muestras de crudo exhiben valores menores a uno (Tabla 5). Según Hughes et al. (1995) los valores bajos de DBT/P implica la poca disponibilidad de azufre en el entorno deposicional dado que el dibenzotiofeno se origina de la interacción de polisulfuros con sustratos orgánicos.

En los crudos bajo estudio se observa una baja concentración de DBT a comparación del fenantreno (P) en los fragmentogramas m/z 184 y 178 respectivamente (Figura 26) debido al bajo contenido de azufre ($< 1\%$). Lo mencionado indica que probablemente los crudos se derivaron de rocas madres siliciclásticas marinas. La elevada abundancia del fenantreno se justifica por el aporte de plantas del tipo amirina (Garrigues et al., 1985).

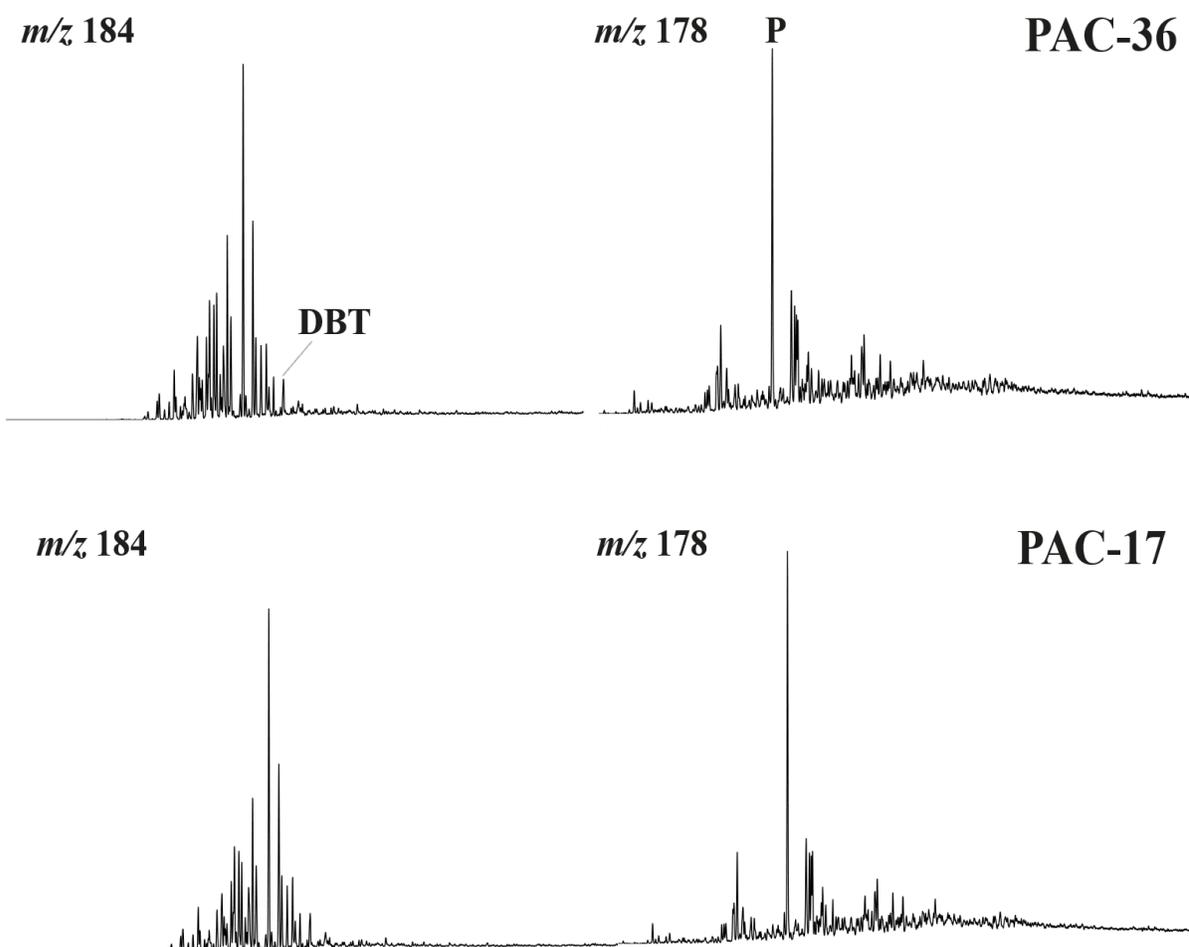


Figura 26. Dibenzotiofeno (m/z 184) y Fenantreno (m/z 178) de las muestras PAC-36 y 17.

Al relacionar el parámetro DBT/P con la relación Pristano/Fitano se puede inferir el tipo de ambiente sedimentario. Los valores obtenidos de la relación Pr/Ph para todas las muestras se encuentran en el rango 1,13 – 1,5 (Tabla 5). En la Figura 27 se visualiza que los crudos se agrupan en la zona III del diagrama, indicando que probablemente los crudos son provenientes de lutitas de origen marino depositadas en condiciones subóxicas en las que se produce una reducción del contenido de azufre (Hughes et al., 1995).

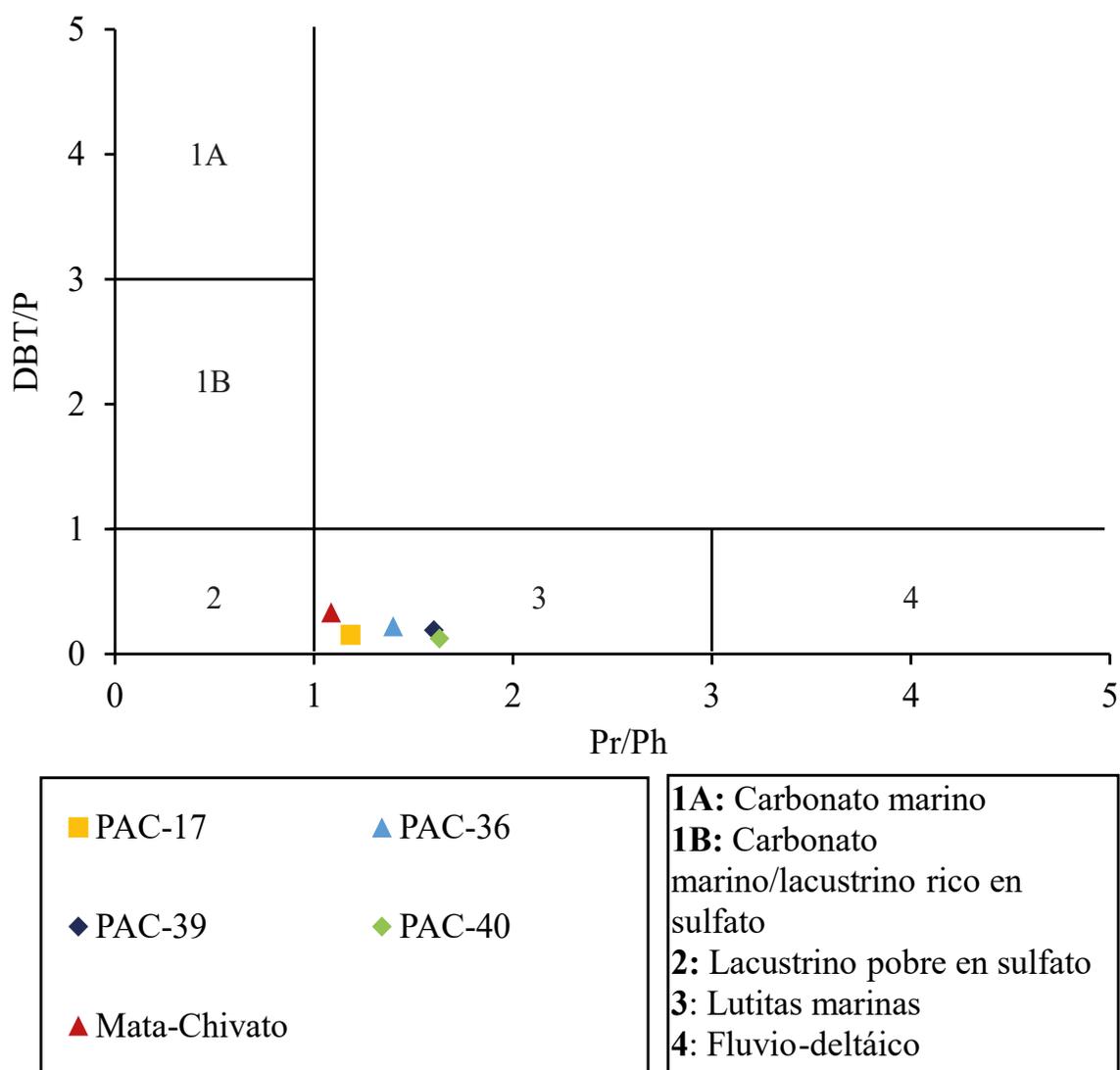


Figura 27. Gráfico de dibenzotiofeno/fenantreno vs pristano/fitano (Modificado de Hughes et al., 1995)

Tabla 5. Parámetros relativos al tipo de materia orgánica precursora, ambiente deposicional y litología para los crudos estudiados.

Muestra	Pr/Ph	DBT/P
PAC-17	1,14	0,15
Mata-Chivato	1,04	0,33
PAC-39	1,56	0,19
PAC-36	1,35	0,22
PAC-40	1,59	0,12

Nota: DBT/P = dibenzotiofeno/fenantreno, Pr/Ph = pristano/fitano

Para corroborar los resultados, el diagrama cruzado de dibenzotiofeno/fenantreno frente al contenido de azufre es utilizado como indicador paleodeposicional-ambiental. En la figura 28 se observa que las muestras caen sobre el régimen característico de rocas marinas lutíticas (Hughes et al., 1995).

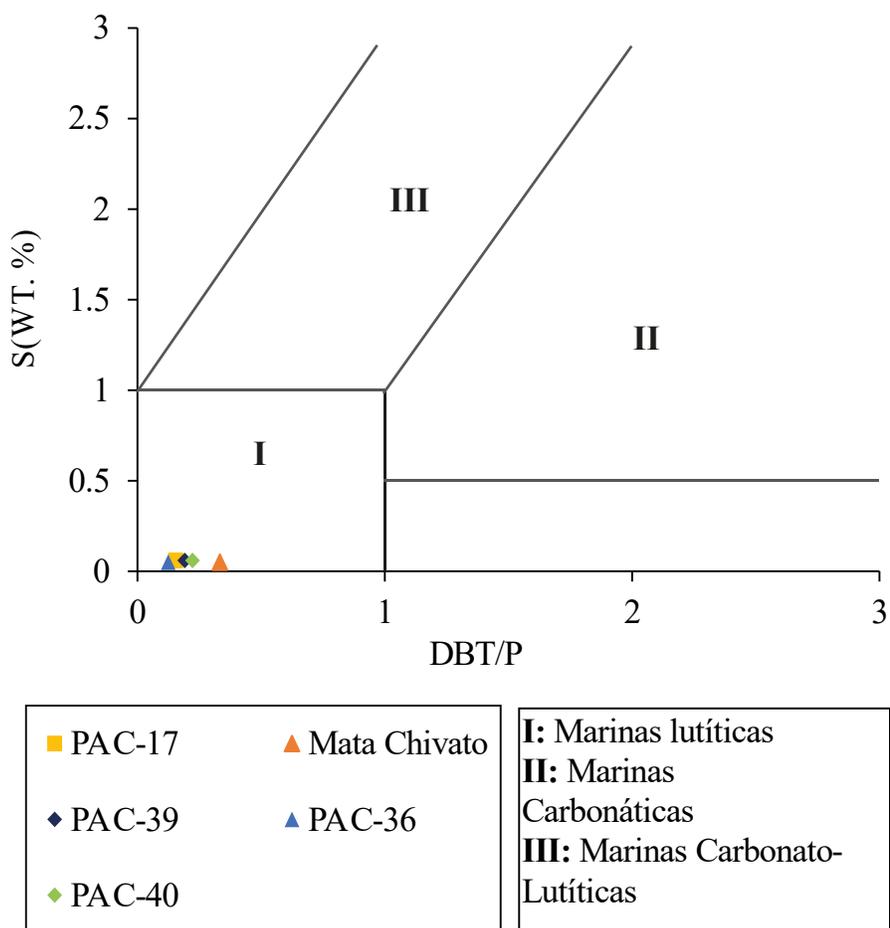


Figura 28. Gráfica DBT/P vs. S(Wt %) (Modificado de Hughes et al., 1995)

Según Márquez et al. (2022), los crudos del campo Ancón presentan valores de DBT/P menores a uno (0,09 – 0,15) y bajos porcentajes de azufre (0,04 – 0,06). Al emplear el diagrama cruzado de DBT/P frente al contenido total de azufre como indicador paleodeposicional- ambiental obtuvieron que estos crudos provienen de una roca marina lutítica. Estos son resultados consistentes con los obtenidos en el presente trabajo, lo que indica que los crudos del campo Ancón y Pacoa provienen de una misma roca madre.

4.3 MADUREZ TÉRMICA

Los compuestos triaromáticos (m/z 231), fueron usados para el cálculo de la relación entre el esteroide triaromáticos C_{20} y la suma de los valores de los homólogos C_{20} y C_{28} 20R (Peters et al., 2005). Los valores de la ratio TA se muestran en la Tabla 6, los crudos PAC-17, 40 y 39 presentan valores en torno a 0,8 ($R_c \approx 0,9$) indicando un nivel de madurez cercano al pico de generación de petróleo. Mientras que para las muestras PAC-36 y Mata Chivato el valor de TA está comprendido entre 0,67 y 0,7 ($R_c \approx 0,82$) cuyo valor se encuentra en la ventana de generación de petróleo (Mackenzie et al., 1982; Peters et al., 2005).

Tabla 6. Parámetros indicadores de madurez térmica y migración secundaria para los crudos bajo estudio

Muestra	TA	$R_c(1)$	DNR-1	$R_c(2)$	MPI-1	$R_c(3)$	MDR	$R_c(4)$	MDR-1
PAC-17	0,78	0,88	1,23	0,60	0,84	0,90	5,26	0,89	0,22
Mata Chivato	0,71	0,82	1,81	0,65	1,75	1,45	3,49	0,76	0,09
PAC-39	0,76	0,86	3,02	0,76	0,82	0,89	5,38	0,90	0,21
PAC-40	0,77	0,87	3,95	0,84	0,70	0,82	5,31	0,90	0,21
PAC-36	0,67	0,82	3,15	0,77	0,82	0,89	3,90	0,79	0,20

Nota: TA = $C_{20}/C_{20} + C_{28}$ (20R); % R_{c1} = $0,37 + 0,7$ TA; DNR-1 = $(2,6 + 2,7) / (1,5 - DMN)$; % R_{c2} = $0,49 + 0,09$ DNR-1; MPI-1 = $1,5 (2 - MP + 3 - MP) / (P + 1 - MP + 9 - MP)$; % R_{c3} = $0,49 + 0,6$ MPI-1; MDR = $4 - MDBT / 1 - MDBT$; % R_{c4} = $0,073(MDR) + 0,51 + 0,011 (MDR)^3$; MDR-1 = $1 - MDBT / MBT$.

Cuando se grafican los valores del parámetro DNR – en relación a la reflectancia de la vitrinita, se observa una pendiente positiva (Figura 29). Esto indica que todos los crudos se encuentran en la ventana de generación de petróleo. Cabe recalcar que la muestra PAC-40 presenta una madurez próxima al pico de generación de crudo ($R_c \approx 0,84$). Por otro lado, PAC-17 exhibe un valor de 1,34 ($R_c = 0,60$), señalando un nivel de madurez en el inicio de la ventana de generación de hidrocarburos (Alexander et al., 1985; Cassani et al., 1987a; Radke et al., 1982; 1986; 1988).

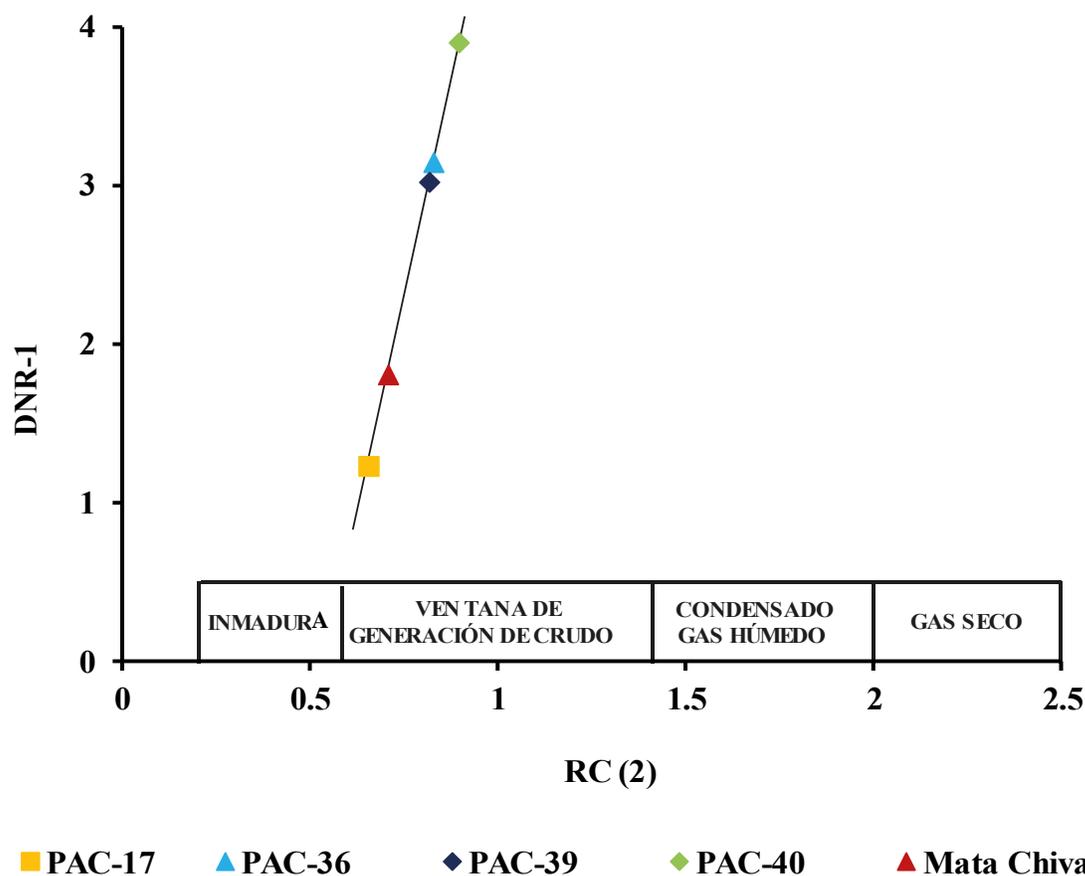


Figura 29. Reflectancia de vitrinita R_c , en función del índice dimetilnaftaleno (DNR -1) para determinar la madurez de las muestras (Modificado de Radke et al., 1986).

Márquez et al. (2022) identificaron los compuestos del fragmentograma m/z 156 y determinaron el nivel de madurez térmica de los crudos del campo Ancón a partir de la relación basada en el dimetilnaftaleno. En su estudio obtuvieron que se estos crudos se encuentran en la ventana de generación de petróleo ($DNR - 1 \approx 2,36$ a $3,36$), lo cual es

consistente con el grado de madurez térmica obtenido de los crudos del campo Pacoa, por lo tanto infiere que los crudos fueron generados por la misma roca madre.

Analizando los compuestos del fragmentograma m/z 192 (Figura 30), se puede observar la distribución del metilfenantreno (MP) y sus homólogos metilados (Radke et al., 1985a). Para la mayoría de las muestras, la abundancia de los isómeros 3-MP y 2-MP aumentan en comparación con los isómeros 1-MP y 9-MP, indicando un proceso de aromatización y madurez creciente (Budzinski et al., 1995). La muestra PAC-17 presenta mayor abundancia del isómero 9-MP, señalando un menor grado de madurez que las muestras restantes (Radke et al., 1986).

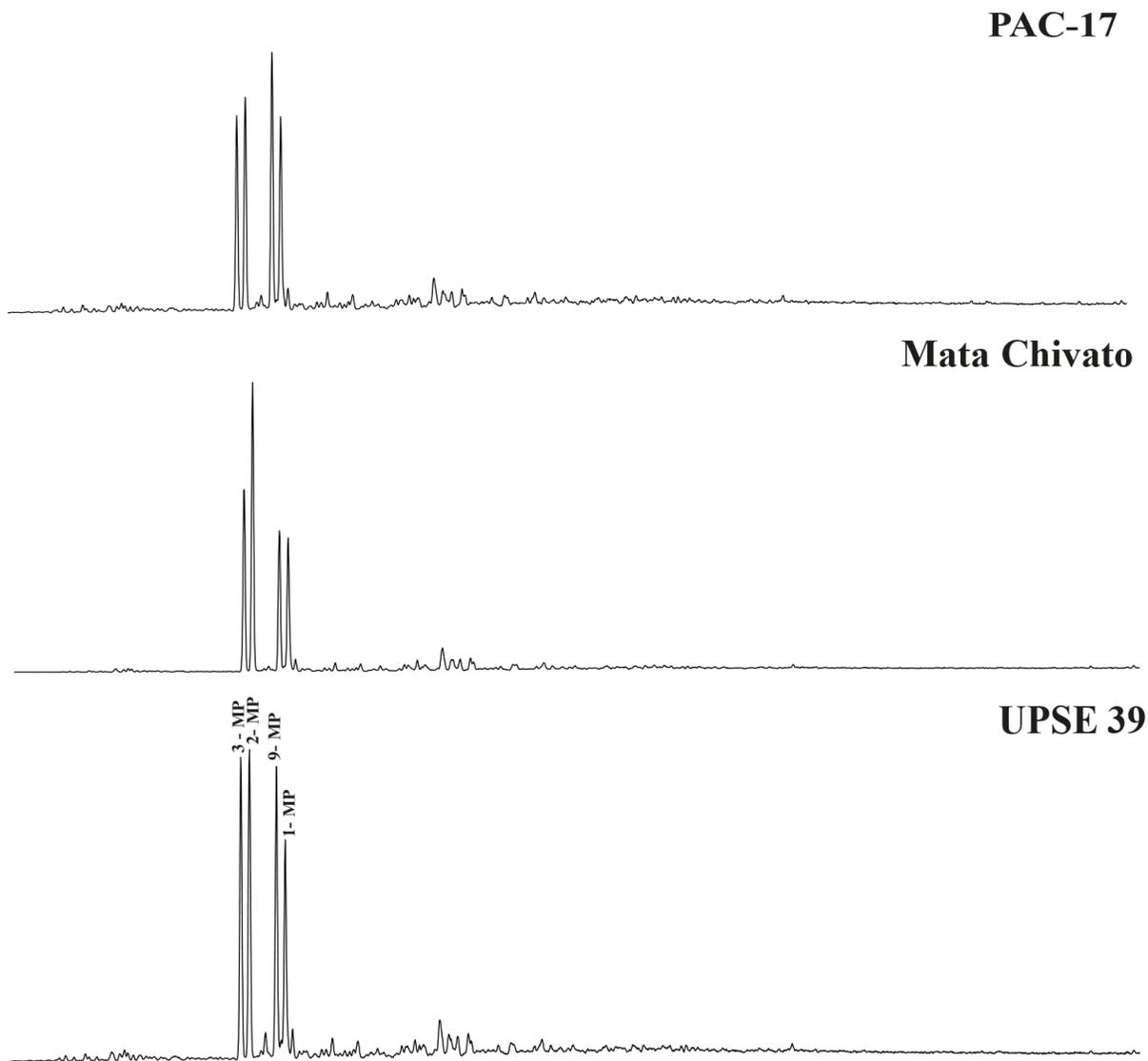


Figura 30. Fragmentogramas m/z 192 (metilfenantreno) de las muestras representativas: PAC- 17, Mata Chivato y PAC- 39.

Márquez et al. (2022), llevó a cabo la medición de la reflectancia de la vitrinita en un núcleo de roca de la Formación Socorro, en su estudio reporta un valor de 0,52% de la reflectancia de la vitrinita medida (R_o), de acuerdo a este valor se calculó la reflectancia de la vitrinita (R_c) para el índice del metilfenantreno.

El índice del metilfenantreno (MPI-1), mostró una correlación positiva en relación con la reflectancia de la vitrinita (Figura 31). La muestra Mata Chivato presenta un valor MPI – 1 de 1,75 ($\%R_c$ 1,45) indicando que es un crudo con un nivel post maduro, mientras que los crudos excedentes tienen valores de MPI – 1 en el rango entre 0,70 y 0.84 (R_c 0,82-0,90) equivalente a un grado de madurez en la ventana de generación de crudo (Cassani et al., 1987b; Radke et al., 1986; Readke y Welte, 1983).

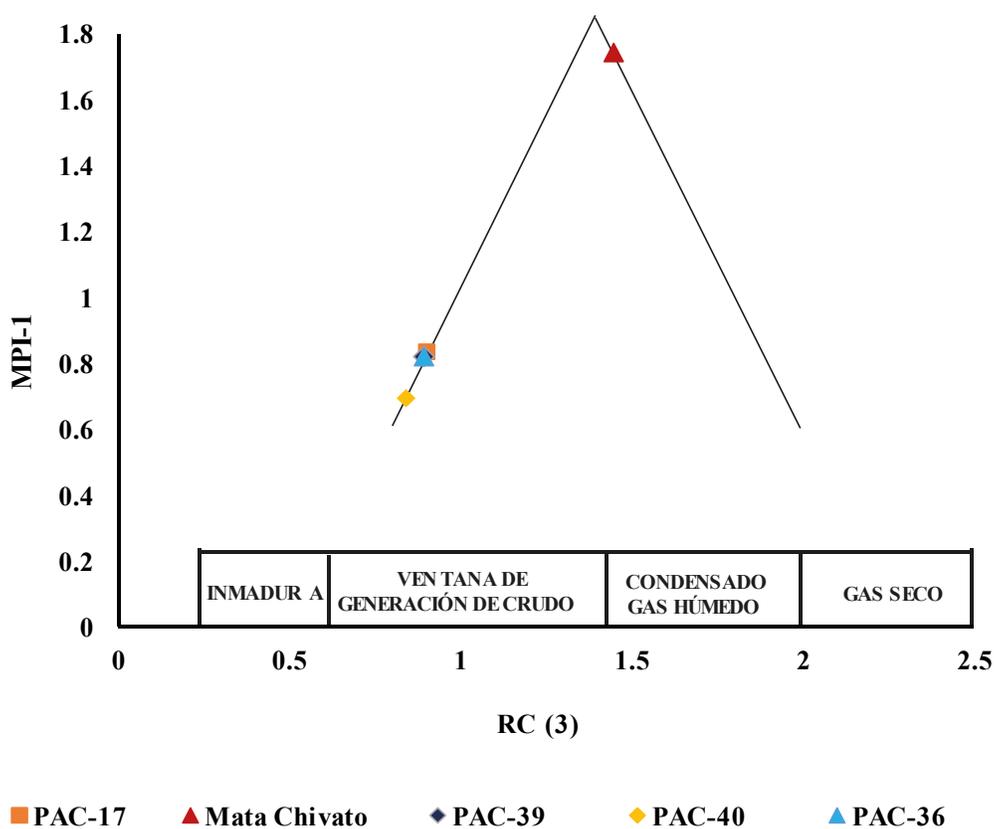


Figura 31. Reflectancia de la vitrinita ($Rc3$) en función del índice metilfenantreno (MPI-1) para determinar la madurez de las muestras bajo estudio (Modificado de Radke et al., 1986).

Dado que las características litológicas de la roca generadora o las variaciones en la materia orgánica precursora pueden afectar a la distribución de los metilfenantrenos, este parámetro

debe usarse con cautela ya que en ocasiones puede verse alterado. Tal es el caso, de la muestra Mata Chivato que exhibe un grado de madurez superior a los obtenidos por los otros parámetros empleados (Radke et al., 1986). Adicionalmente, se ha demostrado que la distribución del metilfenantreno dependen del origen. Por lo consiguiente, la abundancia predominante del isómero 2-MP (Figura 30), indica que los crudos probablemente fueron generados a partir del kerógeno tipo II (Cassani et al., 1987b; Larter et al., 2012; Radke et al., 1982; 1985b).

La distribución de los isómeros metildibenzotiofenos, observada en el fragmentogramas m/z 198 (Figura 25), presentan mayor abundancia del isómero 4 – MDBT, y una disminución gradual del 1- MDBT, este patrón se observa en todas las muestras bajo estudio, lo que sugiere que las muestras presentan cierto grado de madurez, dado por la baja estabilidad térmica del 1 – MDBT (Chakhmakhchev et al., 1997; Radke et al., 1986;1988). En base a lo mencionado, se calculó la relación MDR (Tabla 6), y al correlacionarlo con la reflectancia de la vitrinita, se obtuvo que los crudos bajo estudio se encuentran en el área de la ventana de generación de hidrocarburos (Figura 32), con valores de MDR alrededor de 3 y 5 ($\%R_C \approx 0,8 - 0,9$). Sugiriendo una madurez creciente de la siguiente manera: Mata Chivato, PAC-36, 17, 39, 40 (Alexander et al., 1985; Radke, 1988; Radke, Dietrich, et al., 1982).

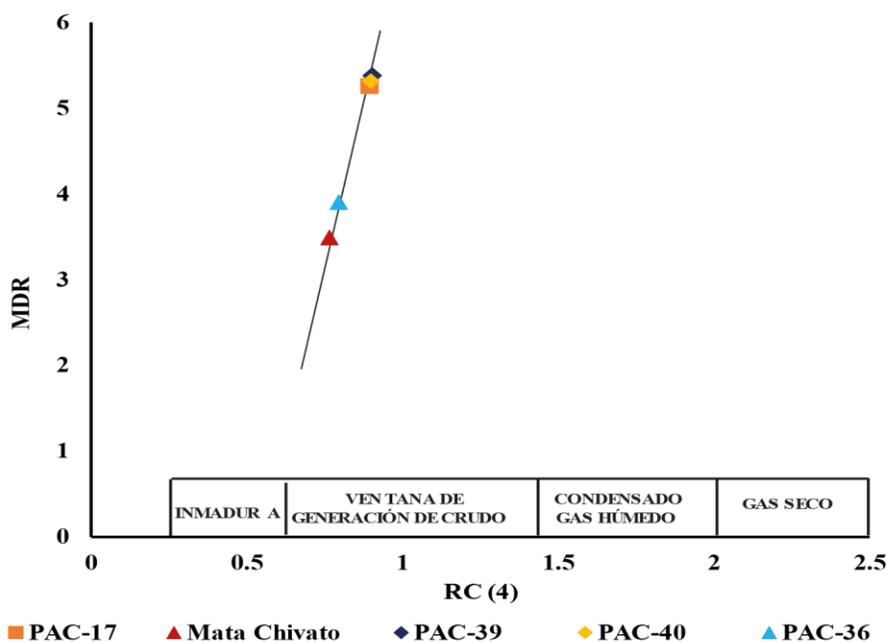


Figura 32. Reflectancia de la vitrinita en función del índice MDR (Modificado de Radke et al., 1982).

4.4 BIODEGRADACIÓN

Peters y Moldowan (1993) han desarrollado una escala para clasificar el nivel de biodegradación del crudo del 1 al 10. Se pueden usar comparaciones de las cantidades relativas de las clases de compuestos para clasificar el grado de biodegradación del petróleo. En el fragmentograma m/z 156 exhibe mayor abundancia de los isómeros 1,3 – 1,7 DMN en relación con el isómero 1,4 + 2,3 DMN, esto constata que, la biodegradación no ha afectado a la distribución de los compuestos aromáticos policíclicos lo que sugiere un nivel PM-2 o ligero de biodegradación (Larter et al., 2012). En el crudo Mata Chivato el isómero 1,4 + 2,3 DMN presenta mayor abundancia que el isómero 2,6 DMN; 1,2 DMN; y 2,7 DMN lo que apunta a una pérdida parcial de estos compuestos indicando un nivel PM-3 de biodegradación (Figura 33).

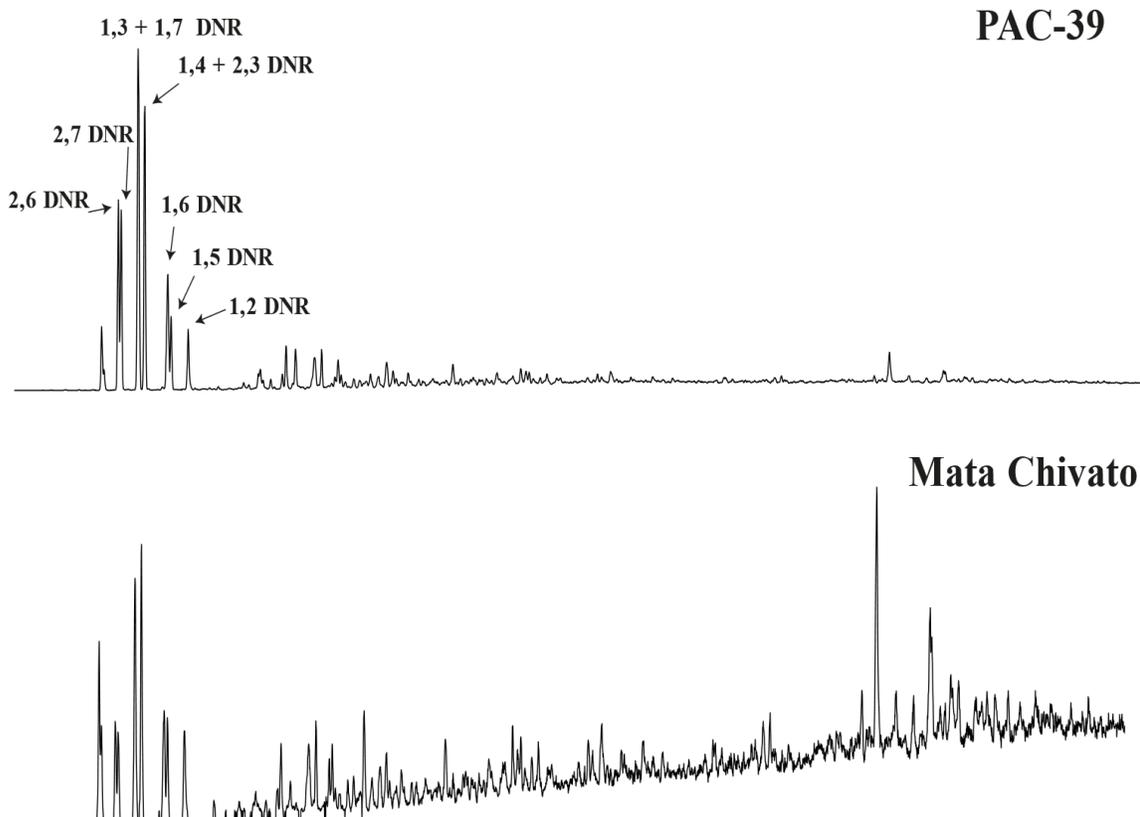


Figura 33. Fragmentograma m/z 156 (Dimetilnaftaleno) del crudo PAC- 39 y Mata Chivato.

En la Figura 34 se puede observar que en el fragmentograma m/z 156, la muestra Mata Chivato presenta un aumento pronunciado de la línea base o también definida como una mezcla compleja no resuelta (MCNR). La MCNR corrobora el mayor grado de biodegradación del crudo Mata Chivato a diferencia de las muestras restantes (Peters et al., 2005).

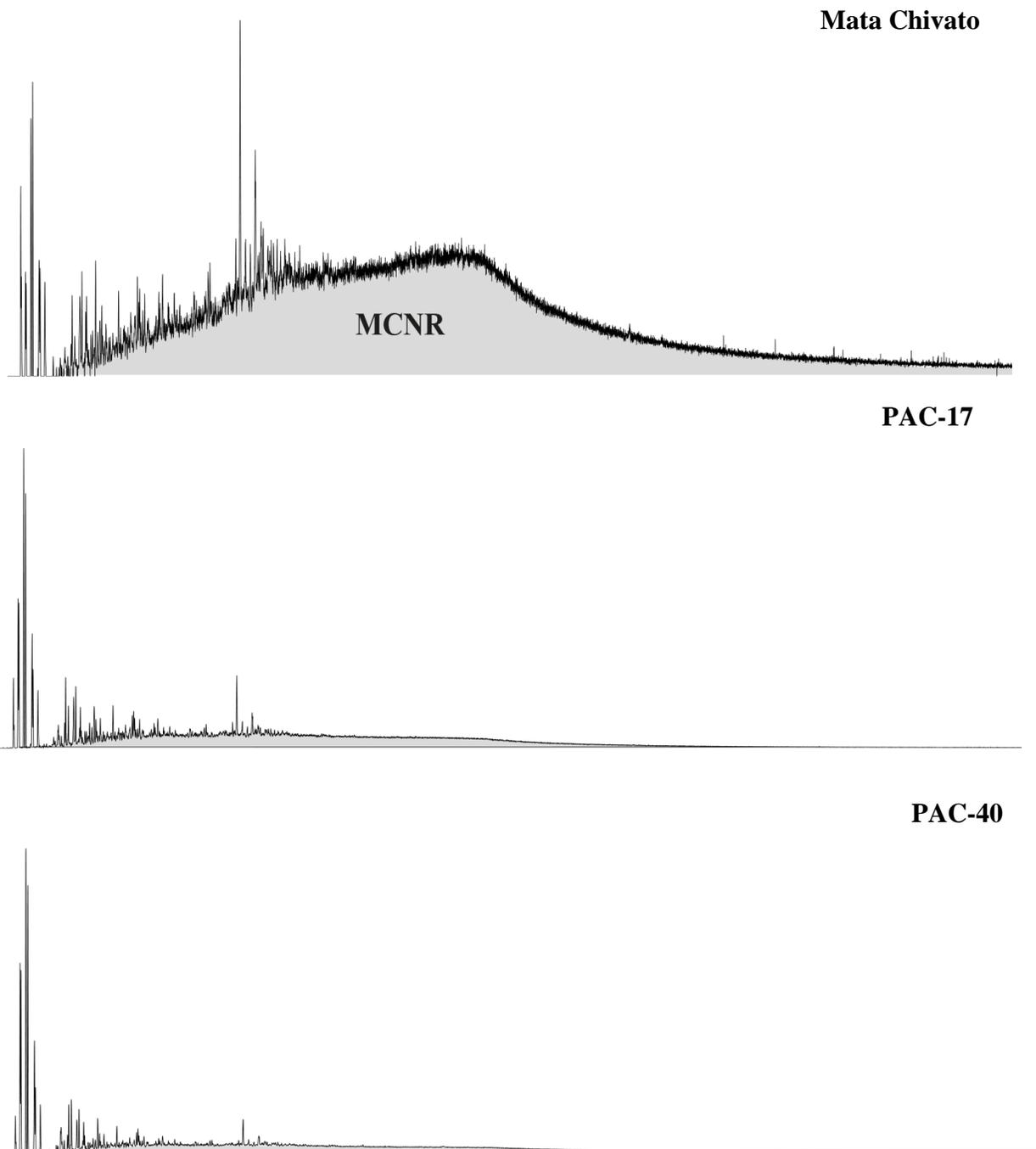


Figura 34. Mezcla compleja no resuelta (MNR) característica de crudos biodegradados en el fragmentograma m/z 156 de las muestras, Mata Chivato, 17 y 40.

En los fragmentogramas m/z 231 de las muestras analizadas se lograron identificar cantidades apreciables de los isómeros C20 – C21, siendo estos compuestos los que se agotan durante la biodegradación del petróleo (Peters et al., 2005). Esto sugiere que no hay una biodegradación apreciable en ninguna de las muestras, ya que la distribución de los isómeros en todos los crudos es casi similar (Figura 35).

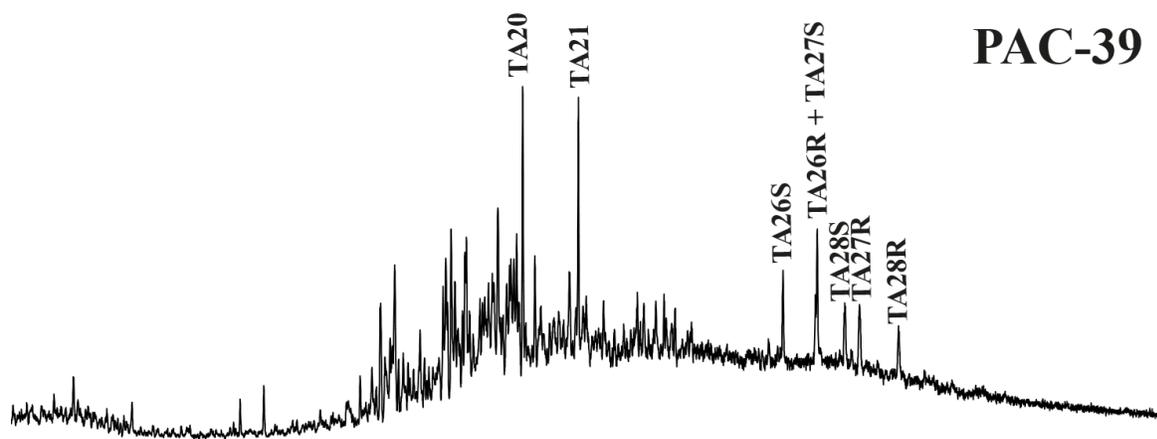


Figura 35. Fragmentograma m/z 231 (Esteroides triaromáticos) de la muestra PAC-39.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES.

El alto porcentaje de saturados, bajo contenido de aromáticos y compuestos polares indican que los crudos bajo estudio son parafínicos. Por otra parte, la proporción de V/Ni alrededor de 1,93 semejante en los crudos apuntan a que están genéticamente relacionados.

Las cinco muestras de crudo proceden de una roca generadora lutítica, con materia orgánica precursora de origen marino a mixto, depositada bajo condiciones subóxicas que dio lugar a querógeno tipo II.

Los resultados obtenidos a partir de los parámetros empleados para determinar el paleoambiente deposicional son consistentes con los del campo Ancón, reportados por Márquez et al. (2022). Por lo tanto, los crudos producidos en el campo Ancón y Pacoa provenientes de la formación Socorro, fueron generados por la misma roca madre. Sin embargo, no se determinó cual es la posible formación que dio origen a los crudos, puesto que no se tiene datos isotópicos para definir la edad de la roca madre, no obstante, de acuerdo a las características similares los crudos producidos por ambos campos, se definió que si tienen una roca madre común.

De acuerdo a los parámetros empleados para determinar el nivel de madurez térmica, los crudos estudiados presentan valores de la reflectancia de la vitrinita calculada en el rango de 0,65 a 0,87, esto expresa que se encuentran en la ventana de generación de hidrocarburos.

Los crudos estudiados muestran la presencia de naftalenos y esteroides triaromáticos, lo que atribuye un grado ligero de biodegradación, de acuerdo a la escala de Peters y Moldowan (1993).

5.2 RECOMENDACIONES.

Realizar un análisis de caracterización geoquímica de más muestras de crudo almacenadas en la formación Socorro (Campo Pacoa) y formaciones productoras cercanas del mismo campo para realizar correlaciones crudo-crudo e inferir con mayor precisión la posible roca generadora, madurez térmica y grado de biodegradación.

Es necesario llevar a cabo el análisis Rock - Eval sobre muestras de núcleos de roca tomadas de diferentes formaciones de la cuenca Progreso. Con el fin de obtener valores de la reflectancia de la vitrinita medida y contenido orgánico total, para establecer con mayor exactitud las posibles rocas generadoras.

Ampliar la red de muestreo, de manera que abarque más campos petroleros de la península de Santa Elena, como el campo Petrópolis, Santa Paula y Ancón. Con el fin de llevar a cabo un análisis geoquímico completo tanto de muestras de crudo como de núcleos de rocas y así poder realizar correlaciones crudo – crudo y crudo - roca.

Correlacionar los parámetros de los biomarcadores saturados con aromáticos para determinar con mayor claridad en la madurez térmica, ambiente deposicional y biodegradación de los crudos que se pretenda estudiar.

REFERENCIAS

- Aguilar, R., Aleman, A. M., Ordoñez, M., Montenegro, G., Noya, J., y Ortega, R. (2009). *Evolución Tectonoestratigráfica y Sistema Petrolífero de la Cuenca Progreso en Ecuador y Perú*.
- Aizprua, C., Witt, C., Johansen, S. E., y Barba, D. (2019). Cenozoic Stages of Forearc Evolution Following the Accretion of a Sliver From the Late Cretaceous-Caribbean Large Igneous Province: SW Ecuador-NW Peru. *Tectonics*, 38(4), 1441–1465. <https://doi.org/10.1029/2018TC005235>
- Alexander, R., Magi, R. I., Rowlandt, S. J., Sheppard, P. N., y Chirila, T. V. (1985). *The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and rimethylnaphthalenes in some Ancient sediments and petroleums* (Vol. 49).
- Aminzadeh, F., y Dasgupta, S. N. (2013). Fundamentals of Petroleum Geology. In *Developments in Petroleum Science* (Vol. 60, pp. 15–36). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50662-7.00002-0>
- Arche, A. (2010). *Sedimentología Del proceso físico a la cuenca sedimentaria*.
- ASTM 287-12b. (2000). *Método de Prueba Estándar para la Determinación de la Gravedad API de Petróleo Crudo y sus Derivados (Método del Hidrómetro)¹*. www.astm.org
- ASTM D-200. (2010). *Annual book of astm standars*.
- ASTM D-1250. (2013). *Annual book of astm standars*.
- ASTM D4294-10. (1998). *Manual on hydrocarbon analysis* (Drews A.W, Ed.; 6th Edition). ASTM Manual Series.
- Bastow, T. P., van Aarssen, B. G. K., y Lang, D. (2007). Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum. *Organic Geochemistry*, 38(8), 1235–1250. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.03.004>
- Benítez, S. (1990). Mapa geológico de las formaciones Cayo y Guayaquil en Guayaquil, Mem. Técnica. *I.L.E.A Univ. de Guayaquil*.
- Benítez, S. B., Arnaud Président, H., Mascle Directeur, G., Beaudouin, B., Stephan, R. J. F., Beck, R. C., y Marocco, E. R. (1995). *The geodynamic evolution of the coastal Ecuadorian province during the upper Cretaceous-Tertiary*.

- Budzinski, H., Garrigues, P. H., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., y Oudin, J. L. (1995). Pergamon Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 59, Issue IO).
- Buitrón, A. (2018). *Informe de interpretación sísmica del área del campo Pacoa, Bloque 1, península de Santa Elena, Ecuador.*
- Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., y Vallejo, C. (1987). Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. In *Org. Geochem* (Vol. 13, Issue 3).
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., y Takayama, K. (1997). Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. In *Org. Geochem* (Vol. 26, Issue 7).
- Deckelman, J. A., Connors, F. X., Shultz, A. W., Glagola, P. A., Menard, W. M., Schwegal, S. R., y Shearer, J. N. (2008). Neogene oil and gas reservoirs in the progreso basin, offshore Ecuador and Peru: implications for petroleum exploration and development. In *Journal of Petroleum Geology* (Vol. 31, Issue 1).
- Deniaud, Y., Patrice, B., Basile, C., Ordonez, M., y Montenegro, G. (1999). *Opening and tectonic and sedimentary evolution of the Gulf of Guayaquil: Neogene and Quaternary fore-arc basin of the south Ecuadorian Andes.*
- Duval, B. (2002). *Sedimentary Geology: Sedimentary basins, depositional environments, petroleum formation.*
- Erica, L., García, L., Antonio, L., y Medina, M. (2018). *Geología del petróleo.* www.upse.edu.ec
- Feininger, T. (1986). *Allochthonous terranes in the Andes of Ecuador and northwestern Peru.* www.nrcresearchpress.com
- Feininger, T. (1987). *Allochthonous terranes in the Andes of Ecuador and northwestern Peru.* www.nrcresearchpress.com
- Feininger, T., y Roger Bristow. (1980). *Cretaceous and Paleogene Geologic History of Coastal Ecuador*.*

- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J. F., y Márquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 61(1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.10.001>
- García, J. A., Sánchez, J. A., y Guzmán, M. A. (1999). Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. In *Revista de la Sociedad Química de México* (Vol. 43, Issue 1). www.imp.mx
- Garrigues, P., Bourgeois, G., Veyres, A., Rima, J., Lamotte, M., Ewald, M., y 348, L. A. (1985). Comparison of Methylphenanthrene Isomer Detection in Petroleum Extracts by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Shpol'skii Luminescence Spectrometry. In *Anal. Chem* (Vol. 57).
- Herbert, J. (2020). Ingeniería de la perforación de pozos de petróleo y gas. Vol. I: Origen y características de los hidrocarburos. In *Ingeniería de la perforación de pozos de petróleo y gas. Vol. I: Origen y características de los hidrocarburos*. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. <https://doi.org/10.20868/upm.book.62714>
- Higley, D. K. (2004). *The Progreso Basin Province of Northwestern Peru and Southwestern Ecuador: Neogene and Cretaceous-Paleogene Total Petroleum Systems*. <http://www.usgs.gov/>
- Hughes, R. A., y Pilatasig, L. F. (2002). *Cretaceous and Tertiary terrane accretion in the Cordillera Occidental of the Andes of Ecuador*. www.elsevier.com/locate/tecto
- Hughes, W. (1984). Use of Thiophenic Organosulfur Compounds in Characterizing Crude Oils Derived from Carbonate Versus Siliciclastic Sources". In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonates Rocks*, 181–196.
- Hughes, W. B., Holba, A. G., y Dzou, L. I. P. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 59, Issue 17).

- Hughes, W., Holba, A., y Dzou, L. (1995). *The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks* (Printed in the USA, Vol. 5).
- Jaillard, E., Benítez, S., y Ordoñez, M. (1993). Evolución tectonosedimentaria de la Pen. Santa Elena y Cord. Chongón-Colonche desde el Crét. Su al Oligoceno. *Meeting de Caracas Del IGCP-PAS_301*.
- Jaillard, E., Lapierre, H., Ordoñez, M., Álava, J. T., Amórtegui, A., y Vanmelle, J. (2009). Accreted oceanic terranes in Ecuador: Southern edge of the Caribbean Plate? *Geological Society Special Publication*, 328, 469–485. <https://doi.org/10.1144/SP328.19>
- Jaillard, E., Ordonez, M., Benítez, S., y Montenegro, G. (1995). *Basin development in an accretionary, oceanic-floored fore-arc setting : Southern coastal Ecuador during Late Cretaceous-Late Eocene time Cretaceous Agadir-Essaouira View project Revolutionary method of managing people View project*. <https://www.researchgate.net/publication/32973495>
- Jaillard, Etienne, Benitez, Mascle, y GH. (1997). *Palaeogene deformations of the forearc zone of south Ecuador in relation to the geodynamic evolution*.
- Kerr, A. C., Aspden, J. A., Tarney, J., y Pilatasig, L. F. (2002). The nature and provenance of accreted oceanic terranes in western Ecuador: Geochemical and tectonic constraints. *Journal of the Geological Society*, 159(5), 577–594. <https://doi.org/10.1144/0016-764901-151>
- Keshmirizadeh, E., Shobeirian, S., y Memariani, M. (2013). Determination of Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA) Fractions in Iran Crude oil Sample with Chromatography Methods: Study of the Geochemical Parameters. *Journal of Applied Chemical Research*, 7(4), 15–24. www.SID.ir
- Killops, S., y Killops, V. (2005). *An Introduction to Organic Geochemistry, Second Edition* (Second Edition).
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., y Snowdon, L. R. (2012). A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, 45, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.007>

- Later, S., y Aplin, A. C. (1995). *Reservoir geochemistry: Methods, applications, and opportunities. Geological Society Special Publication.*
- Lebras, M., Mégard, F., Dupuy, C., y Dostal, J. (1987). *Geochemistry and tectonic setting of pre-collision Cretaceous and Paleogene volcanic rocks of Ecuador.*
- Lewan, M. . D. (1984). *Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils.*
- López, L., y Lo Mónaco, S. (2017). Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, 1, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.11.007>
- Luzieux, L. D. A., Heller, F., Spikings, R., Vallejo, C. F., y Winkler, W. (2006). Origin and Cretaceous tectonic history of the coastal Ecuadorian forearc between 1°N and 3°S: Paleomagnetic, radiometric and fossil evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3–4), 400–414. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.07.008>
- Mackenzie, A. S., Brassell, S. C., Eginton, G., y Maxwell, J. R. (1982). “*Chemical fossils: The geological fate of steroids*”. 217, 491–504.
- Malone, P. A., Fantin, F. A., Rossello, E. A., y Miller, M. (1999). *Stratigraphic characterization of the ancón group from the seismic data (Santa Elena peninsula, Ecuador).*
- Márquez, G., Morato, A., Guzmán, M. A., Boente, C., y Witt, C. (2022). Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems. *Marine and Petroleum Geology*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105545>
- Meléndez, F. (1982). *El Origen- Petróleo* (pp. 61–67).
- Molina Oñate, R. S. (2015). “*optimización de la producción de pozos con bombeo mecánico campo Pacoa.*”
- Munté, G. (2016). *Biomarcadores de origen y madurez de la materia orgánica de la Formación Barcaliente y parte basal de la Formación Valdeteja en la sección de las Hoces de Valdetejaa (Manto de Bodón, N de León).*

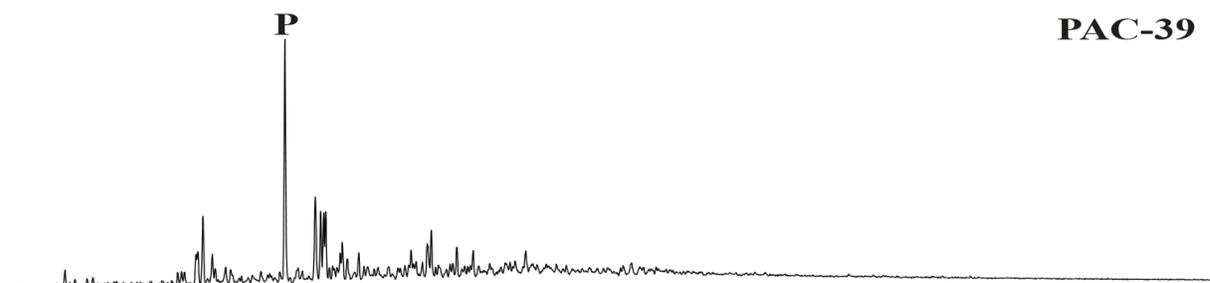
- Murray, A. J. R. (1925). *A report on the southern property of the AEOL and adjacent territory.*
- Nabil, M. (2018). Petroleum Source Rocks Characterization and Hydrocarbon Generation. In *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70092>
- Ogala, J. E., y Akaegbobi, M. I. (2015). Using aromatic biological markers as a tool for assessing thermal maturity of source rocks in the campano-maastrichtian mamu formation, Southeastern Nigeria. *Earth Sciences Research Journal*, 18(1), 51–62. <https://doi.org/10.15446/esrj.v18n1.34799>
- Peters, K. E., y Moldowan, J. M. (1993). Geochemistry of selected oils and rocks from the central portion of the West Siberian Basin, Russia. In *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* (Vol. 77, pp. 863–887). Advances in Organic Geochemistry.
- Peters, K. E., Walters, C. C., y Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide: Vol. Volumen 2* (Second Edition). 2005.
- Quero, V., López, L., Mónaco, S. Lo, y Escobar, M. E. (2007). *Petroleum source rock evaluation of the La Luna Formation at Táchira state sections, Venezuela*. 30, 1–11. <https://www.researchgate.net/publication/262714054>
- Radke, M. (1988). Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils*. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 1–13.
- Radke, M., Dietrich, H., Welte, W., y Helmut, W. (1982). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 46).
- Radke, M., Welte, D. H., y Willsch, H. (1985a). Advances in Organic Geochemistry. In *Org. Geochem* (Vol. 10).
- Radke, M., Welte, D. H., y Willsch, H. (1985b). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. In *Org. Geochem* (Vol. 10).
- Radke, M., Welte, D. H., y Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. In *Org. Geochem* (Vol. 10).

- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., y Landesamt, G. (1982). *Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank* (Vol. 46). Pergamon Press Ltd.
- Readke, M., y Welte, D. H. (1983). The methylphenanthrene index (MPI). A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In *Advances in Organic Geochemistry 1981* (pp. 504–512).
- Renner, S. S., Clausing, G., y Meyer, K. (2001). Historical biogeography of melastomataceae: The roles of tertiary migration and long-distance dispersal. *American Journal of Botany*, 88(7), 1290–1300. <https://doi.org/10.2307/3558340>
- Rodríguez, B. X. M. (2014). *Caracterización Geoquímica del crudo de Cuyabeno-40 (Unidad U-Superior, Fm-Napo) en la Cuenca Oriente* (pp. 1–133).
- Salinas, N. (2013). *Migración de Hidrocarburos*.
- Secretaría de hidrocarburos. (2015). *Mapa de bloques petroleros del Ecuador continental*.
- Selley, R. C., Cocks, R., y Plimer, I. (2005). *Encyclopedia of Geology, Five Volume Set, Volume 1-5 (Encyclopedia of Geology Series)*.
- Selley, R. C., y Sonnenberg, S. A. (2015). Elements of Petroleum. In *Elements of Petroleum Geology* (Tercera edición). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-386031-6.09001-9>
- Shepherd, G. L., y Moberly, R. (1981). *Coastal structure of the continental margin, northwest Peru and southwest Ecuador*.
- Sheppard, G. (1937). *The geology of Southwestern Ecuador*, Billing and Sons (Billing and Sons).
- Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Cuarta edición).
- Tissot, B., Durand, B, Espitali, J, y Combaz, A. (1974). *Influence of Nature and Diagenesis of Organic Matter in Formation of Petroleum*.
- Tissot, B. P., y Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence* (Second edition). 1984.
- Tomas, G., y Acuña, A. (2022). Biomarkers applied to the study of crude oils extracted from the Magallanes Formation, Austral Basin, Argentina. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 74(1). <https://doi.org/10.18268/BSGM2022v74n1a160621>

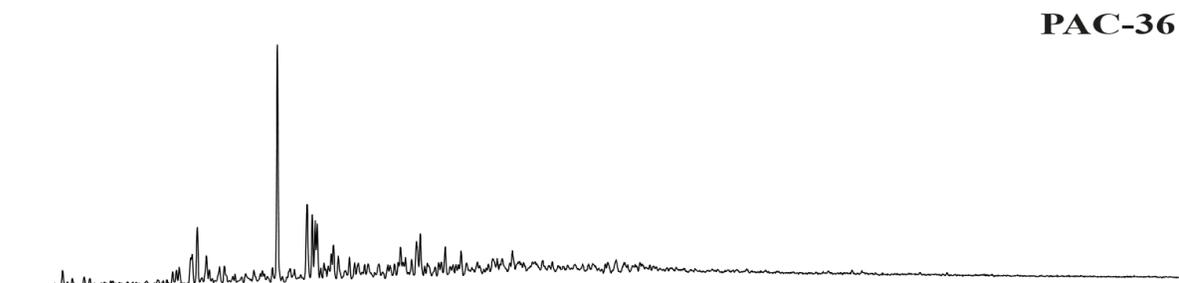
- Tomas, G. J., y Acuña, A. J. (2020). Geoquímica orgánica de biomarcadores en petróleos de las Cuencas del Golfo de San Jorge y Austral. *Informes Científicos Técnicos - UNPA*, 12(3), 53–65. <https://doi.org/10.22305/ict-unpa.v12.n3.740>
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5436-6>
- Witt, C., Reynaud, J. Y., Barba, D., Poujol, M., Aizprua, C., Rivadeneira, M., y Amberg, C. (2019a). From accretion to forearc basin initiation: The case of SW Ecuador, Northern Andes. *Sedimentary Geology*, 379, 138–157. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.11.009>
- Witt, C., Reynaud, J. Y., Barba, D., Poujol, M., Aizprua, C., Rivadeneira, M., y Amberg, C. (2019b). From accretion to forearc basin initiation: The case of SW Ecuador, Northern Andes. *Sedimentary Geology*, 379, 138–157. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.11.009>
- Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., y Miró, M. (2019). *Encyclopedia of Analytical Science: Vol. VOLUME 1* (TRID EDITION). 2019.
- Wu, L. M., Zhou, C. H., Keeling, J., Tong, D. S., y Yu, W. H. (2012). Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation. In *Earth-Science Reviews* (Vol. 115, Issue 4, pp. 373–386). <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.10.001>
- Yang, C., Wang, Z., Liu, Y., Yang, Z., Li, Y., Shah, K., Zhang, G., Landriault, M., Hollebone, B., Brown, C., Lambert, P., Liu, Z., y Tian, S. (2013). Aromatic Steroids in Crude Oils and Petroleum Products and Their Applications in Forensic Oil Spill Identification. *Environmental Forensics*, 14(4), 278–293. <https://doi.org/10.1080/15275922.2013.843617>

ANEXOS

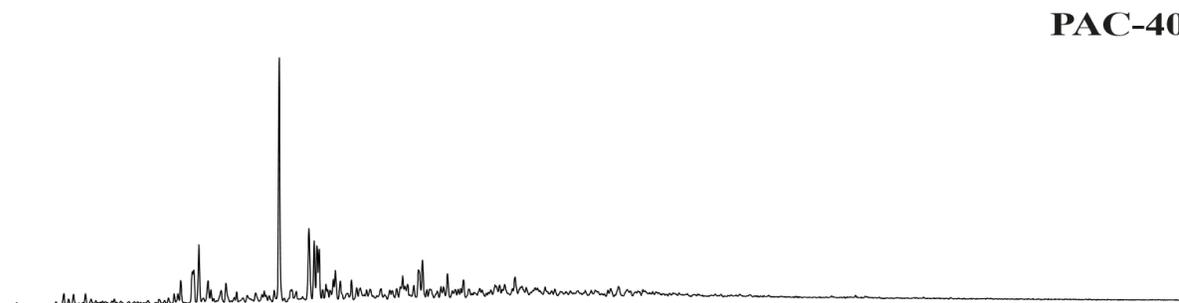
ANEXO A – m/z 178 (Fenantreno)



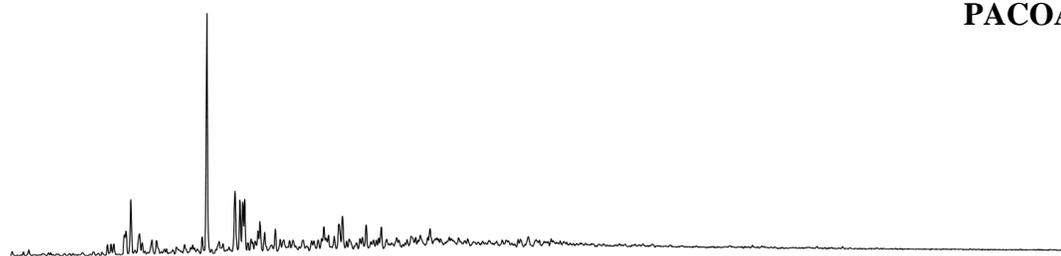
PAC-39



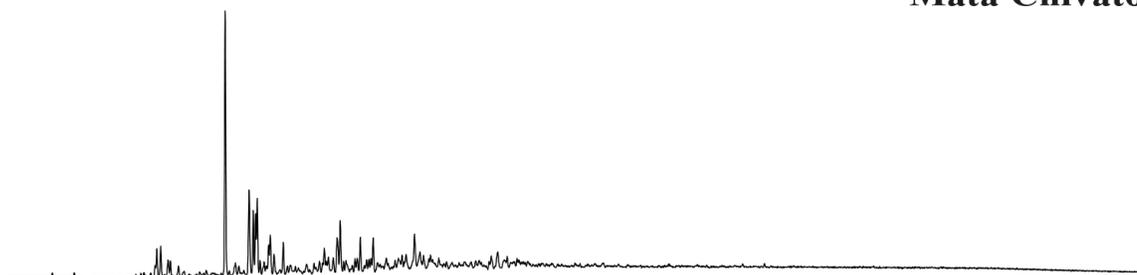
PAC-36



PAC-40

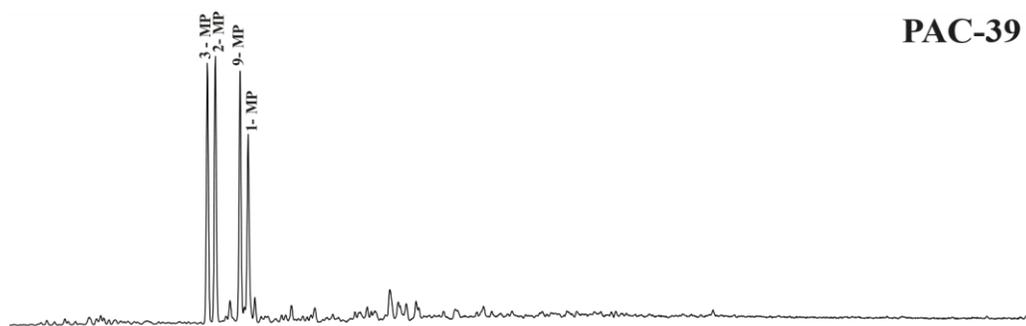


PACOA - 17

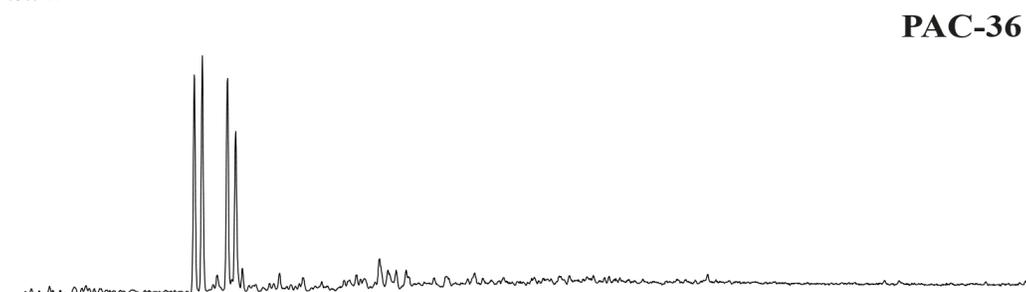


Mata Chivato

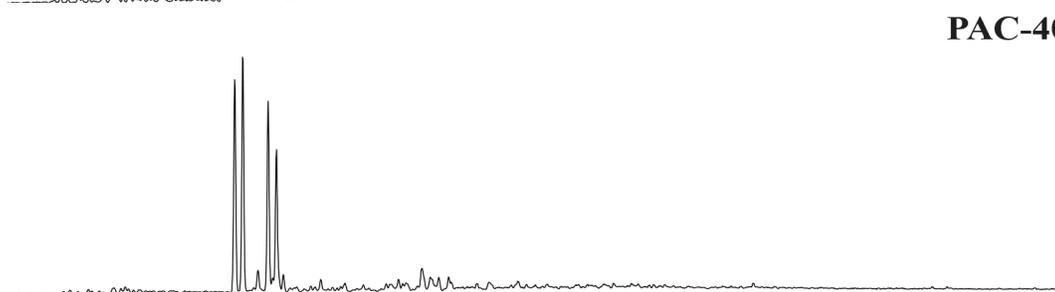
ANEXO B – m/z 192 (Fenantrenos metilados)



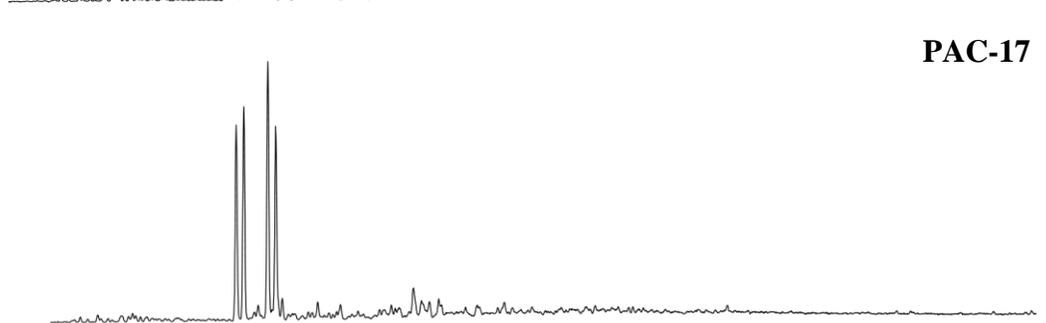
PAC-39



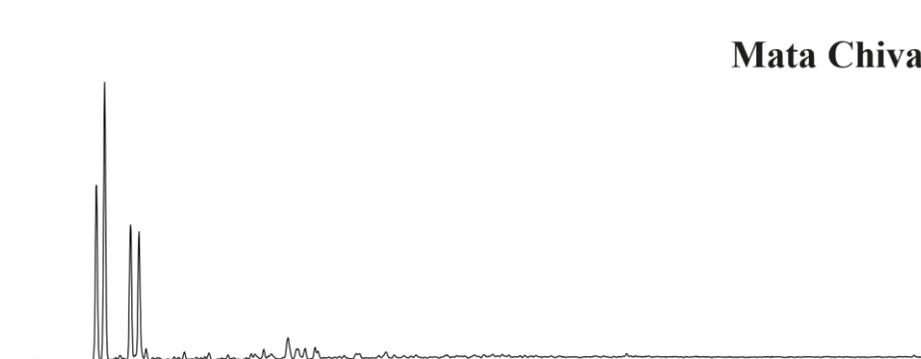
PAC-36



PAC-40



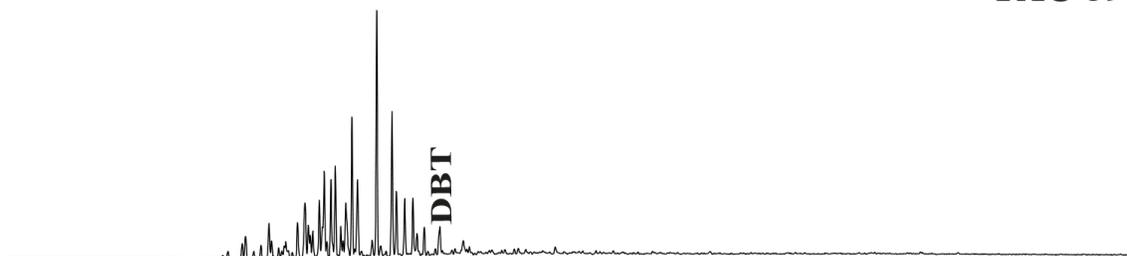
PAC-17



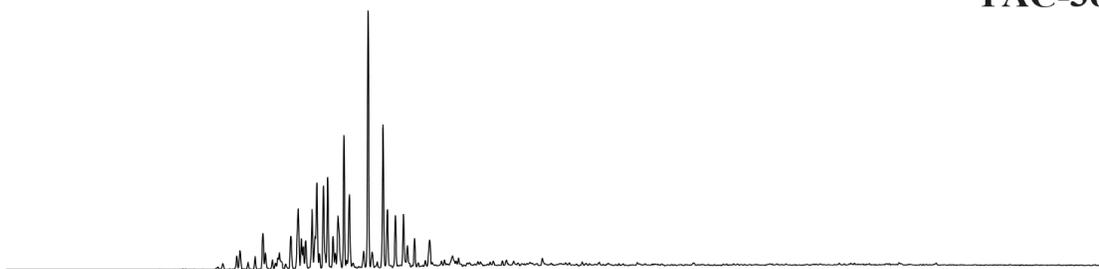
Mata Chivato

ANEXO C – m/z 184 (Dibenzotiofeno)

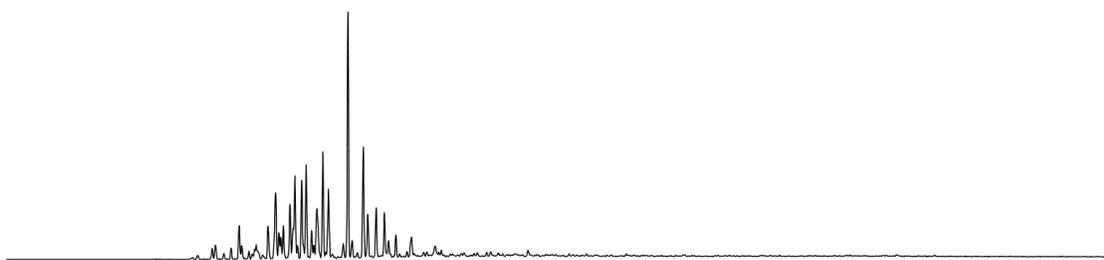
PAC-39



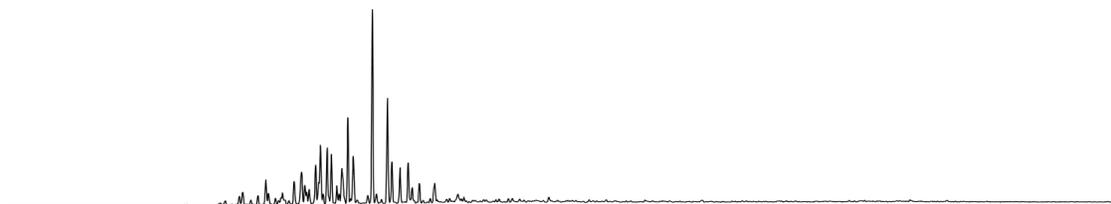
PAC-36



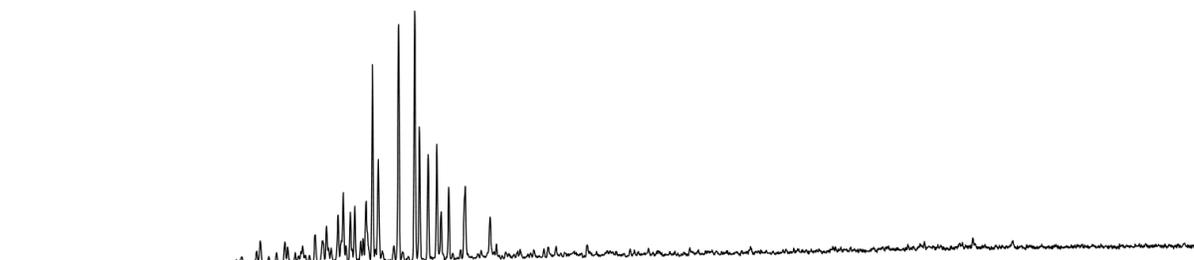
PAC-40



PAC-17

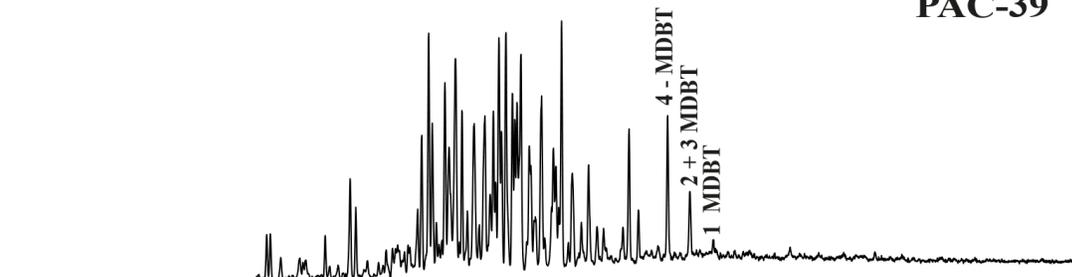


Mata Chivato

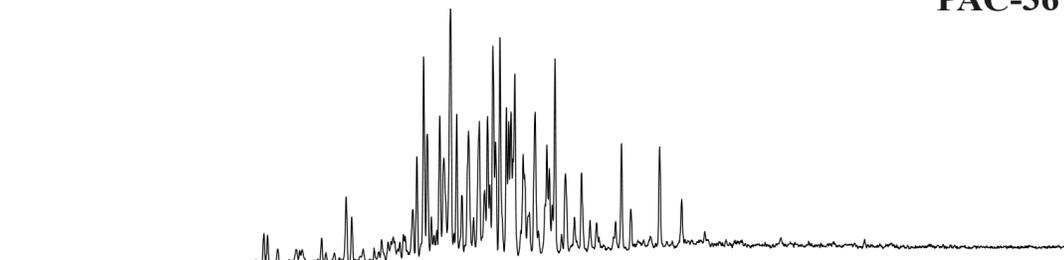


ANEXO D – m/z 198 (Metildibenzotiofeno)

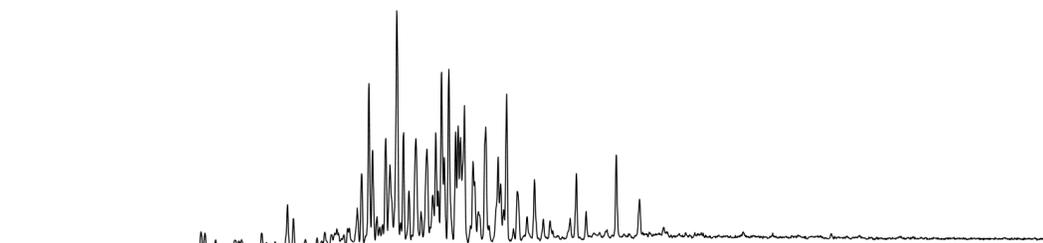
PAC-39



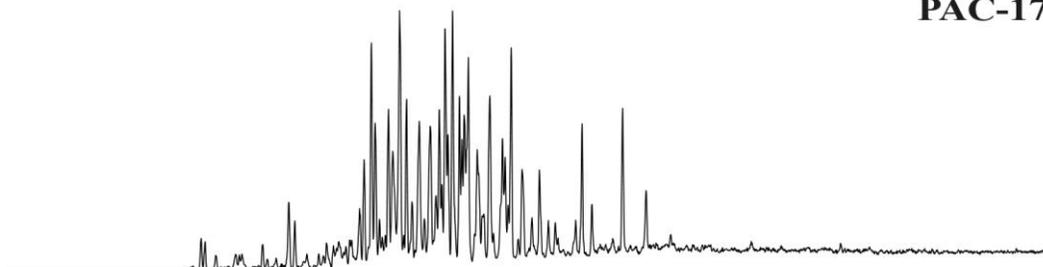
PAC-36



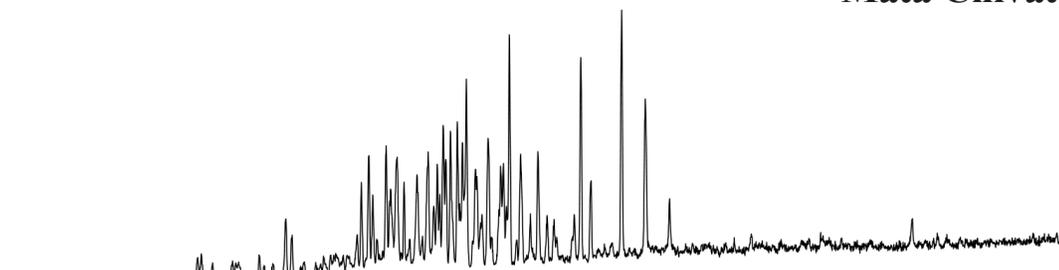
PAC-40



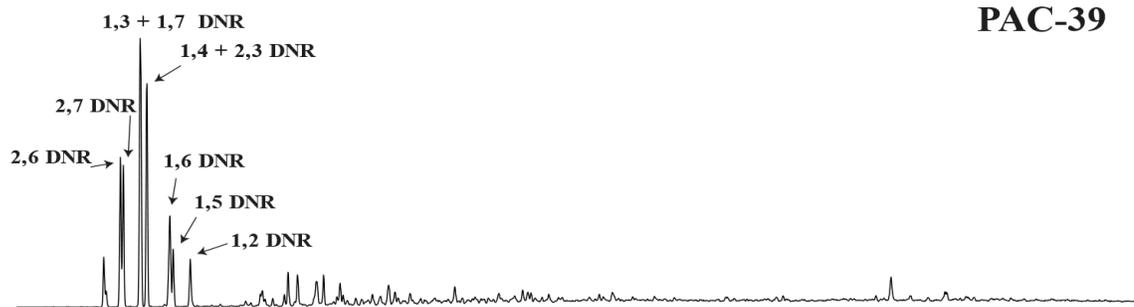
PAC-17



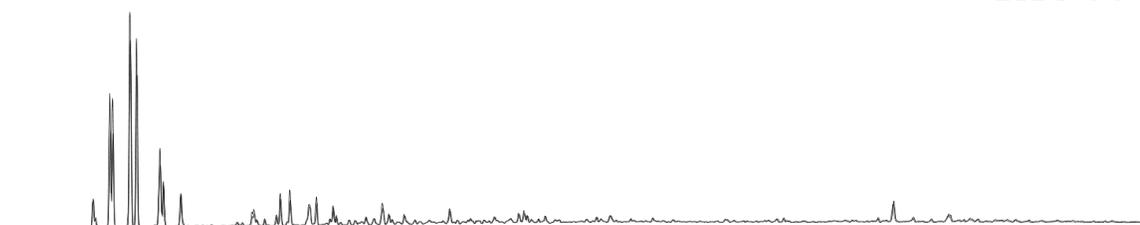
Mata Chivato



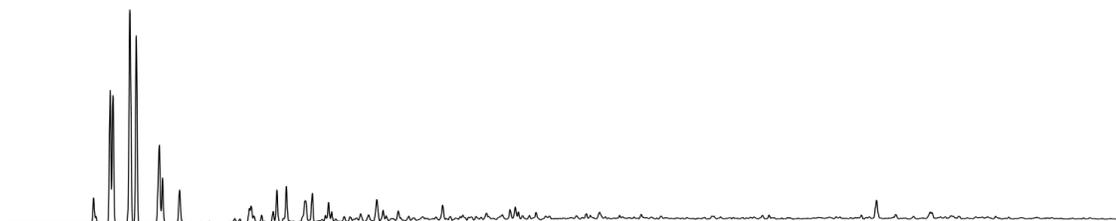
ANEXO E – m/z 156 (Dimetilnaftaleno)



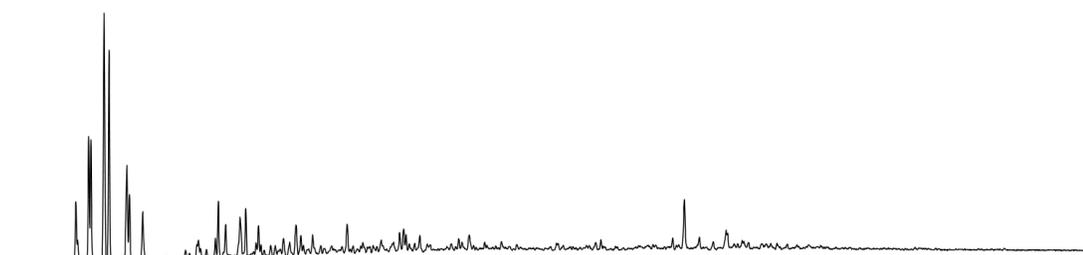
PAC-39



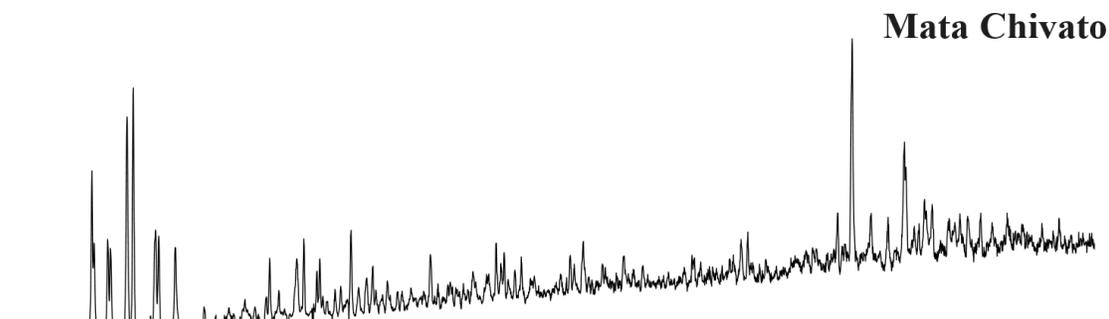
PAC-36



PAC-40

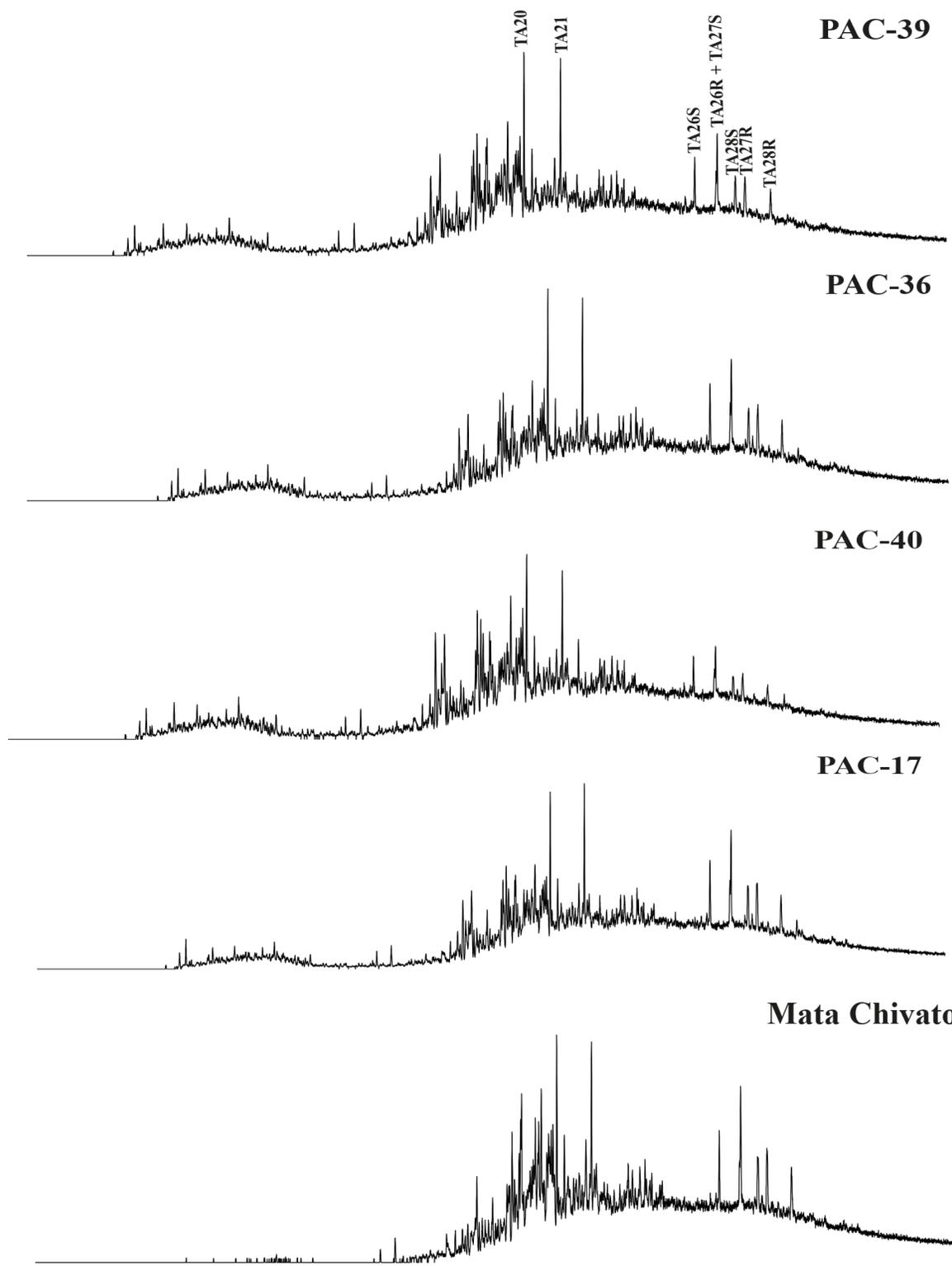


PAC-17



Mata Chivato

ANEXO F – m/z 231 (Esteroides triaromáticos)



**ANEXO G – PRINCIPALES BIOMARCADORES AROMÁTICOS
IDENTIFICADOS EN LOS FRAGMENTOGRAMAS**

ABREVIATURA	COMPUESTO	<i>m/z</i>
P	Fenantreno	178
3 - MP	3 Metilfenantreno	192
2-MP	2 Metilfenantreno	
9 - MP	9 Metilfenantreno	
1 - MP	1 Metilfenantreno	
DBT	Dibenzotiofeno	184
4MDBT	4 Metildibenzotiofeno	198
2+3MDBT	2 + 3 Metildibenzotiofeno	
1 MDBT	1 Metildibenzotiofeno	
2,6 DNR	2,6 Dimetilnaftaleno	156
2,7 DNR	2,7 Dimetilnaftaleno	
1,3 + 1,7 DNR	1,3 + 1,7 Dimetilnaftaleno	
1,4 + 2,3 DNR	1,4 + 2,3 Dimetilnaftaleno	
1,6 DNR	1,6 Dimetilnaftaleno	
1,5 DNR	1,5 Dimetilnaftaleno	
1,2 DNR	1,2 Dimetilnaftaleno	
TA20	Hidrocarburo 20 - triaromático	231
TA21	Hidrocarburo triaromático 21	
TA26S	Hidrocarburo esteroide 26 - triaromático 20S	
TA26R+TA27S	26 (20R + 27(20S)-Esteroides triaromáticos	
TA28S	Hidrocarburo esteroide 28 - triaromático 20S	
TA27R	Hidrocarburo esteroide 27 - triaromático 20R	
TA28R	Hidrocarburo esteroide 28 - triaromático 20R	