



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

**TEMA:**

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE  
CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE  
BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS  
SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL  
CARBONO  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S”**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**

**AUTORES:**

**ANGIE LISSETTE VERA TOMALÁ  
FAUSTO STEVEN CARRILLO VICHE**

**TUTOR:**

**Lcda. ERICA LORENZO GARCÍA, PhD.**

**LA LIBERTAD, ECUADOR**

**2023**

**UNIVERSIDAD ESTATAL PENÍNSULA DE SANTA ELENA**

**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

**CARRERA DE PETRÓLEOS**

**TEMA:**

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S”**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**

**AUTORES:**

**ANGIE LISSETTE VERA TOMALÁ  
FAUSTO STEVEN CARRILLO VICHE**

**TUTOR:**

**Lcda. ERICA LORENZO GARCÍA, PhD.**

**LA LIBERTAD – ECUADOR**

**2023**

# TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN

---

**Ing. Marllelis Gutiérrez Hinestroza, PhD**  
DIRECTORA DE CARRERA

**ERICA  
LORENZO  
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**

Dedico el presente trabajo de titulación a mis padres María y Víctor por brindarme su apoyo incondicional, amor y consejos. A mis hermanas y abuelos por apoyarme durante toda mi carrera universitaria.

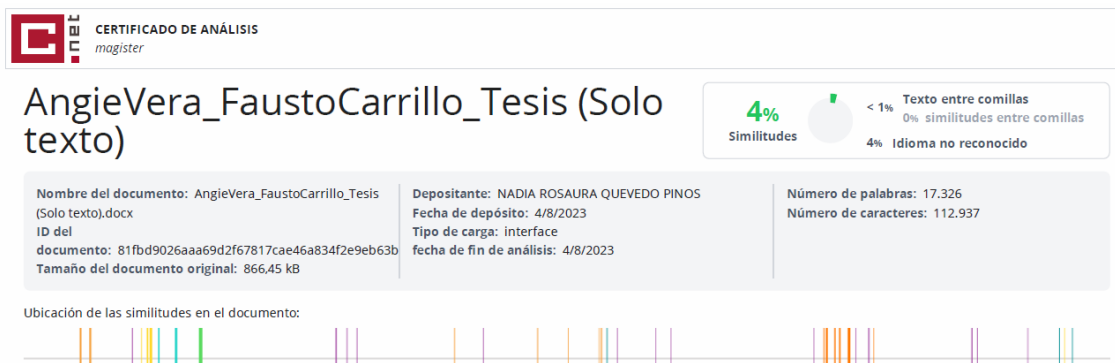
*Angie Vera.*

Dedico esta tesis de grado a mi madre Verónica al igual que a mi hermana Teresa por su cariño, confianza y apoyo constante durante este proceso de formación académica.

*Fausto Carrillo.*

# CERTIFICADO DE ANTIPLAGIO

En calidad de tutor del trabajo de investigación para titulación del tema **“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO 12C, 13C, Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S”** elaborado por los estudiantes **ANGIE LISSETTE VERA TOMALÁ** y **FAUSTO STEVEN CARRILLO VICHE**, egresados de la carrera de **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 4 % de la valoración permitida.



**ERICA  
LORENZO  
GARCIA**

**Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.**


**C.I.: 0980388858**

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA

Nosotros, **ANGIE LISSETTE VERA TOMALÁ** y **FAUSTO STEVEN CARRILLO VICHE**, declaramos bajo juramento que el presente trabajo de titulación denominado **“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO 12C, 13C, Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S”**, no tiene antecedentes de haber sido elaborado en la Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Carrera de Petróleos, lo cual es un trabajo exclusivamente inédito y perteneciente de nuestra autoría.

Por medio de la presente declaración cedemos 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,



---

**Angie Lissette Vera Tomalá**

**Autora de Tesis**

**C.I. 2450644774**



---

**Fausto Steven Carrillo Viche**

**Autor de Tesis**

**C.I. 0707092425**

# CERTIFICACIÓN DEL TUTOR

Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.

## **TUTOR DE TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR**

Universidad Estatal Península de Santa Elena

En mi calidad de Tutor del presente trabajo “**CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO 12C, 13C, Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S**” previo a la obtención del Título de **INGENIERO EN PETRÓLEO** elaborado por los estudiantes **ANGIE LISSETTE VERA TOMALÁ** y **FAUSTO STEVEN CARRILLO VICHE**, egresados de la carrera de Petróleos, Facultad de 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.

Atentamente,



**ERICA  
LORENZO  
GARCIA**

---

**Lcda. Erica Lorenzo García, PhD.**

**C.I.: 0980388858**

# CERTIFICADO DE GRAMATOLOGÍA

La Libertad, 24 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 en cinco muestras de crudos del campo Pacoa mediante el análisis de biomarcadores en las fracciones de hidrocarburos saturados y análisis de los isótopos estables del carbono 12C, 13C, y trazas de metales V, Ni y S”**, elaborado por **Angie Lissette Vera Tomalá y Fausto Steven Carrillo Viche**, 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 veinticuatro 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**

A nuestros padres por ser los principales promotores de nuestras metas, por confiar en nosotros e impulsarnos a seguir hacia delante y luchar por lo que queremos.

A la Dra. Erica Lorenzo, por compartirnos sus conocimientos, por brindarnos su apoyo y paciencia como tutora durante este trabajo de titulación, y por sus excelentes enseñanzas como docente durante nuestra formación universitaria.

Al Dr. Manuel Martínez, exdocente de la carrera de Petróleos, por su apoyo como tutor de laboratorio y sus enseñanzas magistrales como docente universitario.

A la Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero del Ecuador, por proporcionarnos las muestras de crudos del campo Pacoa, siendo una pieza fundamental para la realización de este trabajo de titulación.

A Petróleos del Pacífico S.A. Pacifpetrol, por permitir a Fausto Carrillo, coautor del presente trabajo, adquirir conocimientos profesionales en sus instalaciones durante sus prácticas pre-profesionales.

A la Universidad Estatal Península de Santa Elena, por brindarnos la oportunidad de estudiar en ella y formarnos profesionalmente. Y a cada uno de los maestros que hicieron parte de este proceso integral de formación.

A nuestras compañeras Karen y Cecilia por siempre apoyarnos en cada decisión, por su tiempo, su amistad incondicional y colaboración durante toda nuestra etapa universitaria.

# CONTENIDO

	<b>pág.</b>
TRIBUNAL DE SUSTENTACIÓN.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
CERTIFICADO DE ANTIPLAGIO.....	v
DECLARACIÓN DE AUTORÍA.....	vi
CERTIFICACIÓN DEL TUTOR.....	vii
CERTIFICADO DE GRAMATOLOGÍA.....	viii
AGRADECIMIENTOS.....	ix
RESUMEN.....	xvi
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Problema de investigación.....	1
1.2 Justificación.....	1
1.3 Antecedentes.....	3
1.4 Hipótesis.....	6
1.5 Objetivos.....	6
1.5.1 Objetivo General.....	6
1.5.2 Objetivos Específicos.....	7
1.6 Alcance.....	7
1.7 Variables.....	8
1.7.1 Variables dependientes.....	8
1.7.2 Variables independientes.....	8
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	9

2.1 Marco geológico.....	9
2.1.1 Ubicación geográfica. ....	9
2.1.2 Marco geológico regional. ....	10
2.1.3 Marco geológico local.....	11
2.2 Características geoquímicas de la roca madre .....	16
2.2.1 Materia orgánica precursora.....	16
2.2.2 Constituyentes del bitumen o petróleo crudo.....	22
2.2.3 Biomarcadores.....	28
2.2.4 Isótopos estables del carbono.....	37
2.2.5 Migración y acumulación.....	41
2.2.6 Procesos de alteración sobre el crudo.....	44
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA .....	50
3.1 Obtención de las muestras.....	50
3.2 Análisis de crudos.....	50
3.2.1 Gravedad API.....	50
3.2.2 Separación SARA.....	51
3.2.3 Análisis de Biomarcadores.....	53
3.2.4 Determinación de azufre total y metales.....	54
3.2.5 Análisis isotópicos del carbono.....	54
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	56
4.1 Características generales de los crudos .....	56
4.1.1 Composición SARA, gravedad específica y azufre total.....	56
4.1.2 Concentración de metales.....	58
4.1.3 Isótopos estables de carbono.....	59
4.2 Biodegradación .....	60
4.3 Paleoambiente deposicional y tipo de materia orgánica.....	63

4.4 Madurez térmica.....	69
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	72
5.1 Conclusiones .....	72
5.2 Recomendaciones.....	73
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
ANEXOS.....	88

# LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Ubicación geográfica del campo Pacoa - Bloque 1. ....	9
<b>Figura 2.</b> Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste del Perú.....	12
<b>Figura 3.</b> Columna estratigráfica del campo Pacoa. ....	15
<b>Figura 4.</b> Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica .....	20
<b>Figura 5.</b> Principales ambientes sedimentarios de depósito.....	22
<b>Figura 6.</b> Estructura molecular de hidrocarburos parafínicos y nafténicos.....	23
<b>Figura 7.</b> Estructura molecular del benceno. ....	24
<b>Figura 8.</b> Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias.....	25
<b>Figura 9.</b> Estructura coloidal de hidrocarburos polares (resinas y asfaltenos). ....	25
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Hunt Pr/n-C <sub>17</sub> vs Ft/n-C <sub>18</sub> . ....	30
<b>Figura 11.</b> Diagrama ternario de esteranos regulares C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> y C <sub>29</sub> .....	37
<b>Figura 12.</b> Comparación de las configuraciones de protones, neutrones y electrones en los isótopos estables del carbono. ....	38
<b>Figura 13.</b> Variaciones en las relaciones de isótopos estables del carbono (estándar VPDB) para diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos. ....	39
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Sofer para familias de crudo en el este de Indonesia. ....	40
<b>Figura 15.</b> Procesos de migración y entrapamiento del petróleo.....	44
<b>Figura 16.</b> Modelo para predecir la calidad del petróleo de acuerdo con los procesos de alteración que pueden afectar a los crudos después de su acumulación. ....	45
<b>Figura 17.</b> Biodegradación de <i>n</i> -alcanos, isoprenoides y otros alcanos ramificados y cicloalcanos en la cuenca sedimentaria del oeste de Canadá. ....	49
<b>Figura 18.</b> Hidrómetro sumergido. ....	51
<b>Figura 19.</b> Proceso de cromatografía líquida SARA usado para separar los maltenos..	52
<b>Figura 20.</b> Esquema de un sistema de CG-EM capilar típico.. ....	53

<b>Figura 21.</b> Diagrama representativo de un monitor de relación isotópica/cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (IRM/GCMS) para el análisis de isótopos específicos de compuestos (CSIA).....	55
<b>Figura 22.</b> Diagrama ternario de las fracciones S.A.R.A. en las muestras de estudio...	57
<b>Figura 23.</b> Gráfica $V / (V + Ni)$ vs % S. ....	58
<b>Figura 24.</b> Representación V vs Ni en ppm. ....	59
<b>Figura 25.</b> Diagrama $\delta^{13}C_{SAT}$ vs $\delta^{13}C_{ARO}$ para los crudos objeto de estudio. ....	60
<b>Figura 26.</b> Presencia de MCNR característica de biodegradación en el ion m/z 99 de las muestras PAC-17, Mata Chivato y PAC-39.....	61
<b>Figura 27.</b> Presencia de 25-norhopano y 30-norhopano en el fragmentograma ion m/z 191 de las muestras PAC-36 y ANC0004.....	62
<b>Figura 28.</b> Distribución de <i>n</i> -alcanos en el ion m/z 99 de las muestras PAC-39 y PAC-17.....	63
<b>Figura 29.</b> Relación Pr/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> vs. Ph/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> .....	65
<b>Figura 30.</b> Distribuciones de triterpano en el fragmentograma ion m/z 191 de la muestra PAC-39.....	65
<b>Figura 31.</b> Gráfica C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> TT vs. C <sub>31</sub> /C <sub>30</sub> . ....	66
<b>Figura 32.</b> Distribución de hopanos regulares en el fragmentograma ion m/z 191 de la muestra PAC-39.....	66
<b>Figura 33.</b> Distribución de esteranos C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> y C <sub>29</sub> en el fragmentograma ion m/z 217 de la muestra PAC-39.....	67
<b>Figura 34.</b> Diagrama ternario de esteranos C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> y C <sub>29</sub> para los crudos estudiados .....	68
<b>Figura 35.</b> Presencia de oleanano en la fragmentograma ion m/z 191 de la muestra PAC-39.....	69
<b>Figura 36.</b> Representación del % 20S/ (20S + 20R) vs % $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ .....	71
<b>Figura 37.</b> Representación % $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ vs % 22S/(22S+22R) .....	71

# LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Clasificación del querógeno según sus propiedades químicas.....	18
<b>Tabla 2.</b> Comparativa entre fracciones polares del bitumen. ....	26
<b>Tabla 3.</b> Lista de muestras de crudo analizadas; gravedad API, Porcentajes SARA, $\delta^{13}\text{C}$ (‰) en las fracciones SARA, concentraciones de V y Ni (ppm), y contenido de azufre (%).....	57
<b>Tabla 4.</b> Grados de conservación para varios biomarcadores en los crudos bajo estudio en base a la escala de biodegradación propuesta por Peters y Moldowan. ....	62
<b>Tabla 5.</b> Parámetros moleculares relativos al tipo de materia orgánica precursora, ambiente deposicional y litología para los crudos estudiados. ....	64
<b>Tabla 6.</b> Parámetros moleculares indicadores de madurez térmica para los crudos bajo estudio. ....	70

**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA EN CINCO MUESTRAS DE CRUDOS DEL CAMPO PACOA MEDIANTE EL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES EN LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y ANÁLISIS DE LOS ISÓTOPOS ESTABLES DEL CARBONO  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Y TRAZAS DE METALES V, NI Y S”**

**RESUMEN**

El presente trabajo de investigación comprende el estudio geoquímico de cinco muestras de crudos provenientes de la formación Socorro en el campo Pacoa (Santa Elena, Ecuador). Con el objetivo de inferir las características paleoambientales de la materia orgánica precursora, el grado de madurez y biodegradación en los crudos, se analizaron las concentraciones de isótopos de carbono, trazas de metales, azufre total, y la distribución de biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados. Este análisis se realizó por medio del uso de técnicas geoquímicas que incluyen cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XRF). A partir de los parámetros analizados se determinó que las muestras provienen de una misma familia de crudos, y se asocian con una roca madre lutítica con aporte de materia orgánica mixta depositada en condiciones subóxicas, consistente con un ambiente de transición de tipo estuario. Además, las muestras presentan una madurez térmica correspondiente al inicio de la ventana de generación de petróleo, e indican un nivel de biodegradación en torno a 3 en la escala de Peters y Moldowan (1993).

**PALABRAS CLAVE: BIOMARCADORES / PALEOAMBIENTE / MADUREZ TÉRMICA / BIODEGRADACIÓN.**



**"GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF FIVE CRUDE OIL  
SAMPLES FROM THE PACOA FIELD BY BIOMARKER  
ANALYSIS OF SATURATED HYDROCARBON FRACTIONS AND  
STABLE ISOTOPE ANALYSIS OF CARBON 12C, 13C, AND  
TRACE METALS V, NI AND S"**

**ABSTRACT**

The present work comprises the geochemical study of five crude oil samples from the Socorro formation in the Pacoa oilfield (Santa Elena, Ecuador). In order to infer the paleoenvironmental characteristics of the precursor organic matter, the degree of maturity and biodegradation in the crude oils, it was analyzed the concentration of carbon isotopes, trace of metals, the total of sulfur, and the distribution of biomarkers in the saturated hydrocarbon fraction. This analysis was performed using geochemical techniques that include gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and energy dispersive X-ray fluorescence (XRF). Respect of the parameters analyzed, it was determined that the samples come from the same family of oils and are associated with a shaly source rock with mixed organic matter input, deposited in suboxic conditions, consistent with an estuarine-type transition environment. In addition, the samples present a thermal maturity corresponding to the beginning of the oil generation window and indicate a level of biodegradation around 3 on the scale of Peters and Moldowan (1993).

**KEYWORDS: BIOMARKERS / PALEOENVIRONMENT / THERMAL  
MATURITY / BIODEGRADATION.**

# **CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN**

## **1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

La producción del campo Pacoa, ubicado en el norte de la provincia de Santa Elena, corresponde en gran parte a niveles productores similares en el campo Ancón, como lo es la formación Socorro. Aun así, se desconoce si los crudos de los dos campos están genéticamente relacionados, por lo tanto, no se puede establecer con claridad la operatividad de uno o varios sistemas petroleros. En base a esto, se plantean dos interrogantes: el primero se encuentra vinculado a que un patrón genético similar en los crudos provenientes de distintos pozos del campo Pacoa, inferiría una roca madre común, y el segundo cuestionamiento se relaciona con la existencia de crudos con diferentes propiedades físicas, lo que podría plantear la presencia de una roca madre diferente a las anteriores.

Respecto a las interrogantes propuestas, la literatura científica no provee de resultados, puesto que el campo bajo estudio no cuenta con información de trabajos previos en la caracterización geoquímica. De lo contrario, en caso de haber estudios referentes a la temática, resultan ser de carácter privado en propiedad de las compañías petroleras. La falta de información y la importancia de su conocimiento establecen la base para el desarrollo del presente proyecto, puesto que la caracterización geoquímica de estos crudos es un punto relevante para determinar el sistema petrolero operante en el litoral ecuatoriano.

## **1.2 JUSTIFICACIÓN**

El estudio de la distribución de biomarcadores dentro de la fracción de hidrocarburos saturados, como los isoprenoides pristano y fitano, son utilizados en numerosas investigaciones de correlación de crudos y extractos de roca madre, ya que la relación entre ambos ha sido empleada como indicador del ambiente deposicional (Philp, 1985).

Además, los esteranos también son importantes a la hora de establecer el tipo de materia orgánica, grado de madurez y biodegradación. Por lo tanto, a partir de la información obtenida de la interpretación de datos, se podrá disponer de una base de datos con información geoquímica del campo Pacoa, y posteriormente establecer una comparativa con los rasgos geoquímicos de los crudos de la formación Socorro en el campo Ancón, obteniendo un mejor conocimiento del sistema petrolero operante, lo que permite tomar decisiones adecuadas sobre los objetivos de pozos de exploración (Peters et al., 2005).

Los isótopos de carbono proveen información importante sobre el origen y los procesos sufridos durante la maduración de la materia orgánica soterrada, donde el fraccionamiento isotópico suele favorecer la concentración del isótopo más pesado ( $^{13}\text{C}$ ) con el aumento de la madurez (Peters et al., 2005). Estos cambios isotópicos asociados a la madurez son más evidentes en hidrocarburos ligeros, que en querógenos y crudos pesados (Whiticar, 1996), por lo que resulta factible su análisis en las muestras de crudo del campo bajo estudio. Además, se sabe que las fracciones SARA muestran un enriquecimiento progresivo de  $^{13}\text{C}$  en las fracciones más polares (Lorenzo, 2014), por lo que las curvas isotópicas de cada muestra se pueden usar para realizar correlaciones crudo-crudo y establecer vínculos genéticos entre las muestras estudiadas. Bajo este contexto, los crudos con una considerable diferencia en  $\delta^{13}\text{C}$  pueden indicar la presencia de otra roca madre (Peters y Moldowan, 1993).

Por otro lado, se sabe que el petróleo está constituido por numerosos compuestos orgánicos heteroatómicos, entre los cuales se encuentran algunos complejos organometálicos como el vanadio y el níquel (Al-Shahristani y Al-Atyia, 1972; Dill et al., 1988). Los procesos de alteración que experimenta el petróleo desde que abandona la roca madre, pueden afectar las concentraciones absolutas de estos componentes metálicos. Sin embargo, los complejos orgánicos que contienen estos dos metales resultan afectados de manera similar. Por esta razón, la relación V/Ni no debe variar para crudos generados de una misma unidad generadora, volviendo relevante el análisis de las concentraciones de metales en los crudos estudiados. Además, la presencia de estos dos elementos tiene la particularidad de ser muy característica del ambiente en el cual se depositó la roca madre (Lewan, 1984; Lewan y Maynard, 1982).

### 1.3 ANTECEDENTES

La necesidad de encontrar nuevas áreas productoras de hidrocarburos, que contribuyan a incrementar las reservas disponibles de crudo, ha impulsado la aplicación del estudio de biomarcadores como herramienta geoquímica en la exploración petrolera (García et al., 1999). Esto mejora la eficiencia de las operaciones de exploración y producción, al caracterizar los elementos que controlan la riqueza y distribución de las rocas generadoras de petróleo. Además, provee información importante para el modelado de cuencas y sistemas petroleros (Larter y Aplin, 1995). En este contexto, se presenta a continuación algunos de los trabajos dedicados a la geoquímica orgánica del petróleo.

García et al. (1999) realizaron estudios de la distribución de biomarcadores de la familia de terpanos y esteranos en cinco muestras de crudos de la cuenca Tampico-Tuxpan. Los crudos se analizaron por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), utilizando el método de monitoreo selectivo de iones. A partir de los parámetros derivados de la distribución de los terpanos y esteranos, los citados autores concluyeron que las facies orgánicas de los crudos estudiados son provenientes de materia orgánica de origen marino depositados en un ambiente carbonatado.

Una investigación similar fue realizada en la república de Yemen, donde Hakimi et al. (2018) efectuaron estudios geoquímicos orgánicos utilizando dos muestras de filtraciones de petróleo del afloramiento del domo salino Jurásico de Ayad correspondiente a la depresión de Shabwah. Los parámetros empleados para evaluar el origen del petróleo fueron el CPI (índice de preferencia de carbono), análisis elementales sobre el querógeno, distribución de alcanos normales, y la relación Pr/Ph. Los autores concluyeron que ambas muestras de filtraciones de petróleo se generaron principalmente a partir de materia orgánica de origen marino, depositada en condiciones hipersalinas altamente anóxicas, con un nivel de madurez térmica moderadamente bajo.

En un estudio más reciente, Boente et al. (2020) analizaron geoquímicamente las características de seis muestras de petróleo de la cuenca off-shore del Bajo Congo, correspondiente al Bloque 17 ubicado al noroeste de Angola. Para ello, utilizaron una combinación de análisis clásicos de biomarcadores, donde interpretaron que las muestras de crudo representan una mezcla de dos pulsos de generación de hidrocarburos,

probablemente de las formaciones Bucomazi y Malembo. Además, evidenciaron que la primera carga de petróleo corresponde a un origen siliciclástico lacustre, mientras que la segunda, a un origen más terrestre. En cuanto a la madurez, los citados autores sugieren un nivel de madurez equivalente al inicio del pico de la ventana generativa del petróleo.

En un marco regional, Escobar et al. (2011) llevaron a cabo estudios de geoquímica orgánica en 11 muestras de filtraciones de petróleo recolectadas en la zona de Cahirí ubicada en la región carbonífera de Tulé en la cuenca del Lago de Maracaibo. Mediante el uso de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), analizaron la distribución de hopanos, esteranos, n-alcenos, isoprenoides acíclicos y esteroides aromáticos. Los autores concluyeron que las filtraciones de petróleo se generaron a partir de una roca madre calcárea madura, depositada en un paleo-ambiente marino en condiciones reductoras. Además, sugirieron que estas filtraciones probablemente se derivan de la formación Cretácica “La Luna”, la cual corresponde a un nivel de madurez cercano al pico de generación de petróleo en el área de estudio.

En la misma nación, López y Mónaco (2011) realizaron el estudio geoquímico de 66 muestras de crudos procedentes de 10 campos de la subcuenca de Barinas. Los autores concluyeron que estos crudos probablemente se originaron a partir de la misma roca fuente, con variaciones en las litofacies y el potencial redox. Las concentraciones de azufre y los biomarcadores indicaron que los crudos de los campos La Victoria y Guafita se produjeron a partir de materia orgánica sedimentada en facies siliciclásticas, mientras que los campos de Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan, Palmita, Hato, Mingo y Maporal fueron generados en facies calcáreas. En cuanto a los indicadores de madurez térmica, los mencionados autores sugieren una generación de hidrocarburos en etapa de madurez, a excepción de los crudos de los campos La Victoria y Guafita, los cuales definieron como relativamente menos maduros en comparación al resto de los campos.

En otra investigación, Fildani et al. (2005) realizaron correlaciones crudos-roca utilizando 30 muestras de crudo y 6 muestras de rocas de la cuenca de Talara, en el noroeste de Perú. Los datos presentados por los autores sugieren que los crudos pertenecen a una familia petrolífera, y que la roca madre está constituida principalmente por arcilla marina depositada en un entorno entre óxico y subóxico. Las cantidades sustanciales de oleanano en cada muestra de petróleo indicaron un notable aporte de materia orgánica terrestre

depositada en un entorno mixto, probablemente deltaico. Además, las cantidades considerables de oleanano, y el índice del  $\delta^{13}\text{C}$  sugieren que las muestras de petróleo de la cuenca de Talara se generaron a partir de una roca madre Terciaria. Finalmente, en base a comparaciones con otros trabajos publicados, los autores sugieren que la formación Heath y/o su equivalente lateral en la costa de Talara son las principales rocas generadoras de los petróleos de las cuencas de Talara y Progreso.

En un marco local, Lorenzo et al. (2019) analizaron la distribución de alcanos normales, isoprenoides, esteranos y hopanos a partir de muestras obtenidas de una emanación surgida en la playa del malecón de La Libertad en la provincia de Santa Elena, para establecer si el origen de la emanación es natural o antrópico. A partir de la distribución de isoprenoides y la relación pristano/fitano, los citados autores concluyeron que existe una correlación genética con los crudos producidos en el campo Santa Paula, confirmando que la muestra es una emanación de origen natural.

En uno de sus estudios más recientes, Lorenzo et al. (2018) llevaron a cabo la correlación geoquímica entre cuatro muestras de crudos procedentes del área de la provincia de Santa Elena (onshore) y una muestra del Golfo de Guayaquil (offshore). Para este análisis, utilizaron técnicas geoquímicas que incluyen cromatografía de gases e isótopos de carbono estable. Los autores llegaron a la conclusión de que existen dos tipos de crudos muy similares entre sí, pero con una diferencia importante a nivel isotópico, indicando que los crudos de los campos (onshore) están genéticamente diferenciados de los crudos (offshore), y que se asocian con una roca madre clástica, con aporte de materia orgánica mixta depositada en ambiente subóxico.

Con los datos obtenidos, Lorenzo et al. (2018) dedujeron que la roca generadora de los crudos de la provincia de Santa Elena, se postula como una roca madre marina/transicional. Con esas condiciones, los candidatos disponibles corresponden a depósitos del Mioceno temprano, como lo son las Formaciones Dos Bocas y Villingota; sin embargo, las muestras analizadas presentan inmadurez. Por lo tanto, existe la posibilidad de que esta formación haya alcanzado niveles de madurez mayor hacia el centro del Golfo y por migración los yacimientos se localicen mar adentro, o bien, la roca madre corresponde a otros intervalos de la columna estratigráfica ausentes en los pozos analizados.

Por otro lado, Márquez et al. (2022) realizaron una investigación geoquímica utilizando 85 muestras de petróleo y 40 muestras de rocas procedentes de la región costera del sur de Ecuador, que incluye la cuenca Progreso y el sur del Golfo de Guayaquil. Los resultados obtenidos por los autores mediante la utilización de biomarcadores, isotopía y trazas de metales indicaron que casi todos los crudos de la cuenca Progreso sufrieron biodegradación y se generaron a partir de múltiples rocas madre terciarias depositadas en un entorno marino con una importante contribución de materia orgánica terrestre. A su vez, los datos fisicoquímicos (% S, SARA, gravedad API) les permitieron clasificar los crudos estudiados en tres familias. Adicionalmente, indicaron que los datos geoquímicos apuntan a la existencia de dos probables cocinas generativas de hidrocarburos definidas en las partes más profundas de la cuenca, así como una tercera posible cocina extendida mar adentro más allá de la provincia de Santa Elena.

## **1.4 HIPÓTESIS**

El estudio de biomarcadores, el análisis isotópico del carbono y trazas de metales presentes en las muestras demostrará si los crudos producidos en la formación Socorro del campo Pacoa, provienen de la misma roca madre que los crudos de la misma formación en el campo Ancón.

## **1.5 OBJETIVOS**

### **1.5.1 Objetivo General.**

Caracterizar geoquímicamente cinco muestras de crudos del campo Pacoa mediante el análisis de biomarcadores en los hidrocarburos saturados, isótopos estables del carbono y trazas de metales V, Ni y S, para la determinación de las características paleo-ambientales de la materia orgánica precursora y el grado de madurez de la(s) roca(s) madre(s).

### **1.5.2 Objetivos Específicos.**

- ✓ Realizar el análisis geoquímico de las muestras mediante cromatografía líquida S.A.R.A, cromatografía de gases y espectrometría de masas para obtener la concentración de los isótopos estables del carbono, trazas de metales y biomarcadores.
- ✓ Inferir las condiciones fisicoquímicas imperantes durante la deposición de la materia orgánica, comparando los resultados obtenidos con valores estándares de referencia.
- ✓ Determinar el nivel de biodegradación y el grado de madurez térmica de los crudos analizados empleando la distribución de biomarcadores saturados (*n*-alcanos e isoprenoides acíclicos, esteranos y terpanos).
- ✓ Establecer correlaciones crudo-crudo entre las muestras analizadas empleando parámetros isotópicos, fisicoquímicos y moleculares para la determinación del número de familias de crudos presentes en el área de estudio.

### **1.6 ALCANCE**

El presente trabajo de titulación se centra en analizar e interpretar los datos obtenidos de las cinco muestras de crudo provenientes de los niveles individuales “B”, “C”, “D”, y “E” de la formación Socorro en el campo Pacoa ubicado en el Bloque 1 de la provincia de Santa Elena. A fin de inferir las características paleo-ambientales de la(s) roca(s) madre(s) y, de este modo, contribuir al mejoramiento de la caracterización geoquímica del campo bajo estudio y establecer si existen o no rasgos genéticos comunes con los campos procedentes del bloque Gustavo Galindo Velasco.



## **1.7 VARIABLES**

### **1.7.1 Variables dependientes.**

- Relación entre biomarcadores saturados.
- Características isotópicas de carbono estable.
- Trazas de metales.
- Contenido de azufre.
- Contenido de impurezas.

### **1.7.2 Variables independientes.**

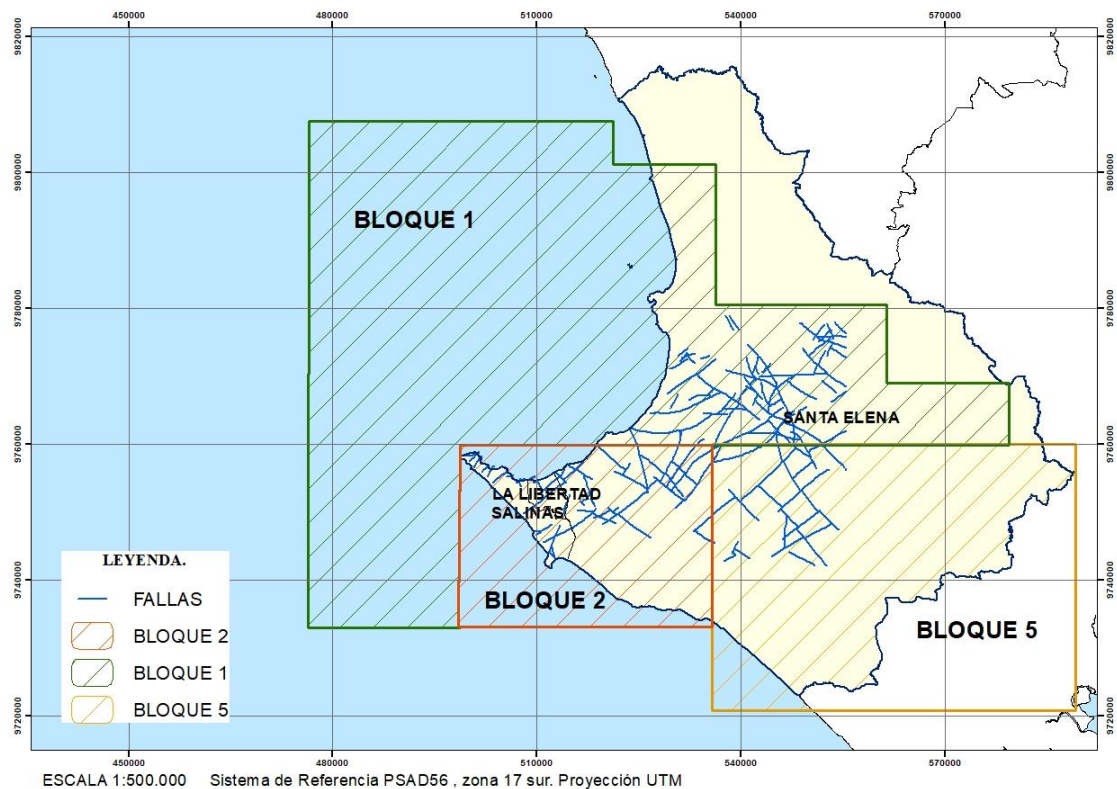
- Preservación de las muestras previo al análisis.
- Temperatura de análisis de muestras.
- Método de análisis de laboratorio.
- Grado de biodegradación de las muestras tomadas.
- Tipo de materia orgánica precursora.

# CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

## 2.1 MARCO GEOLÓGICO

### 2.1.1 Ubicación geográfica.

El campo Pacoa correspondiente al Bloque 1 del Ecuador, se encuentra localizado en la provincia de Santa Elena dentro de las comunas: Santa Rosa, San Pablo, Cerro Alto y Morrillo. Su extensión topográfica es de aproximadamente 4000 km<sup>2</sup>, de los cuales 3000 km<sup>2</sup> son off-shore y 1000 km<sup>2</sup> corresponden a tierra firme, como se muestra en la Figura 1 (Molina, 2015).



*Figura 1. Ubicación geográfica del campo Pacoa - Bloque 1 (modificado de MAGAP, 2005; Secretaría de Hidrocarburos del Ecuador, 2021).*

### **2.1.2 Marco geológico regional.**

Ecuador se encuentra ubicado en la costa noroeste de América del Sur y se caracteriza geológicamente por la presencia de la cadena orogénica andina, la cual divide al país en tres regiones: la región Litoral o Costa, donde se encuentran las cuencas antearco Esmeraldas, Manabí, Progreso, Guayas y el levantamiento de Santa Elena; el arco magmático definido como región Sierra o Interandina; y la región Amazónica, caracterizada por la presencia de la cuenca antepaís Oriente (Feininger y Bristow, 1980; Kerr et al., 2002).

La costa sur del Ecuador es una zona de acreción que se formó a partir de una corteza oceánica en el Aptiano-Albiano. Al sureste, está cubierta por sedimentos pelágicos del Cenomaniano-Coniaciano, seguidos por turbiditas volcanoclásticas gruesas del Santoniano-Campaniano y lutitas tobáceas de edad Maastrichtiano-Paleoceno medio. En el noroeste, se encuentran turbiditas volcanoclásticas gruesas y coladas volcánicas de arco insular, datadas del Campaniano-Paleoceno, que descansan sobre la corteza oceánica. Estos sedimentos se depositaron en una cuenca marginal que se formó entre el arco insular Cayo, activo durante el Cretácico superior, y el arco de San Lorenzo, activo durante el Cretácico tardío y el Paleoceno (Jaillard et al., 1995).

En el Paleoceno superior, surgió una fase de deformación significativa que afectó la parte sur de la costa ecuatoriana. Esto probablemente representa la colisión del arco remanente de Cayo con el margen andino, lo que condujo a la formación de una primera cuenca de antearco. Posteriormente, esta cuenca fue rellenada por potentes turbiditas gruesas ricas en cuarzo hasta un evento tectónico importante en el Eoceno inferior, el cual provocó probablemente la emersión de toda el área (Jaillard et al., 1995).

En el límite entre el Eoceno inferior y medio, se formó una segunda cuenca de antearco que fue rellenada por sedimentos lutíticos y arenosos de plataforma. Posteriormente, ocurrió otro evento tectónico que generó una discontinuidad cubierta por depósitos costeros y continentales gruesos, datados a finales del Eoceno medio y principios del Eoceno superior. Estos depósitos representan una fase importante relacionada con la colisión definitiva de la costa con el margen andino. La costa ecuatoriana emergió después, hasta la formación de nuevas cuencas de antearco en el

Oligoceno tardío-Mioceno temprano, como lo son las cuencas Guayaquil y Progreso (Jaillard et al., 1995); siendo esta última, el área de estudio correspondiente a las cinco muestras analizadas.

Las fases tectónicas del Paleoceno superior, Eoceno inferior y Eoceno superior son las más importantes conocidas en la costa ecuatoriana, ya que definen su acreción progresiva. La erosión tectónica parece ser responsable de la creación repetida de cuencas de antearco, ya que después de cada fase de subsidencia sigue una fase compresiva que, al favorecer la fricción en el plano de subducción, provoca la erosión mecánica de la base de la placa superior. Esta evolución sedimentaria discontinua justifica las condiciones de enterramiento y maduración de la materia orgánica, así como la estructura geológica compleja resultante (Jaillard et al., 1995).

### **2.1.3 Marco geológico local.**

- a) *Sección estructural.* El área de estudio corresponde a la cuenca Progreso, ubicada geográficamente al suroeste del Ecuador y noroeste del Perú (Figura 2). Esta cuenca se encuentra limitada al norte por la cordillera Chongón-Colonche, al suroeste por la falla La Cruz y al oeste por el prisma de acreción del Neógeno relacionado con la subducción de la placa de Nazca (Deckelman et al., 2008; Witt et al., 2019).

La apertura de la cuenca Progreso fue el resultado de mecanismos transtensionales, como el movimiento antihorario de la falla La Cruz a lo largo de la zona de megacizallas Dolores-Guayaquil. Esto condujo a la formación de la falla Carrizal, que a su vez provocó la rotación antihoraria de la cordillera Chongón-Colonche en el Oligoceno y Mioceno temprano. En esta etapa se pueden identificar estructuras contraccionales asociadas a la extensión y rotación de la zona, que dieron lugar a la apertura de esta cuenca (Deniaud et al., 1999; Shepherd y Moberly, 1981).

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

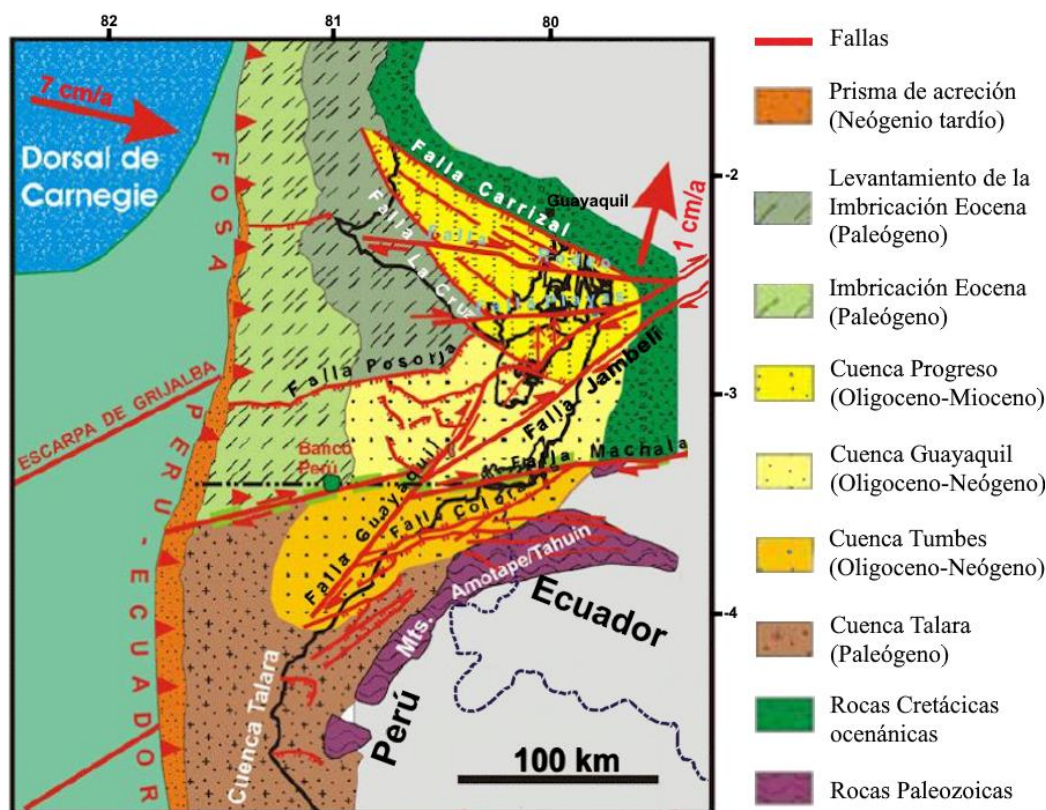


Figura 2. Elementos tectónicos principales y cuencas del suroeste ecuatoriano y noroeste del Perú (Aguilar et al., 2009).

b) **Sección estratigráfica.** La secuencia estratigráfica del campo Pacoa comprende depósitos sedimentarios desarrollados sobre corteza oceánica y que se extienden desde el Cretácico hasta el Terciario inferior (Figura 3). Esta secuencia está compuesta por la formación Estancia del Paleoceno inferior, que probablemente se encuentra en discordancia sobre rocas Cretácicas concernientes a la formación Santa Elena (Jaillard et al., 1995).

En cuanto al Eoceno inferior-medio, la formación Clay Pebble Beds (CPB) se sobrepone en discordancia a la formación Rosario (Eoceno inferior) y se sitúa por debajo de las formaciones más jóvenes como Socorro, Seca y Punta Ancón (Eoceno medio), tal como se observa en la Figura 3 (Benítez y Acosta, 2021; Jaillard et al., 1995).

- *Formación Piñón.* Esta unidad litológica está compuesta principalmente por toleitas metamórficas asociadas a rocas basálticas de la dorsal oceánica Pacífico – Faralló. También se observa estratificación de porfiritas ígneas con lutitas tobáceas en pequeñas cantidades, junto con evidencia de cierto grado de erosión (Aizprua et al., 2019; Dostal et al., 1987; Higley, 2004; Núñez, 2003).
  
- *Formación Cayo.* Se encuentra sobreyaciendo rocas piroclásticas de edad cretácica concernientes a la formación Piñón. La secuencia está compuesta por brechas, areniscas de color café a verde oscuro e intercalaciones de pizarras arcillosas. También se encuentran lutitas tobáceas y tobas de lapilli estratificadas de color gris verdoso, las cuales fueron depositadas en un entorno marino poco profundo (Benítez y Acosta, 2021; Jaillard et al., 1995).
  
- *Formación Santa Elena.* Esta unidad litológica data al Maastrichtiense – Paleoceno inferior y tiene un espesor aproximado de 1600 ft (Benítez y Acosta, 2021). En cuanto a su litología, está compuesta por areniscas silicificadas, pelitas silíceas y tobáceas, junto con intercalaciones de lutitas verdes y cherts grises. Además, se caracteriza por la presencia de fallas en planos de cizalla suavemente inclinados hacia el sur, así como pliegues de orientación este - oeste (Jaillard et al., 1995).
  
- *Grupo Azúcar.* Esta agrupación se encuentra sobreyaciendo de manera discordante a la formación Santa Elena y comprende desde su parte basal hasta el tope las formaciones Estancia, Engabao y Chanduy, las cuales fueron depositadas durante el Paleoceno inferior y superior (Benítez y Acosta, 2021).

La formación Estancia está compuesta por cuarcitas y areniscas micáceas de grano fino, con intercalaciones de carbonatos y lutitas negras endurecidas. Por otro lado, la formación Engabao presenta una secuencia de areniscas de color café y gris con concreciones tipo “baja de cañón”. En la parte superior, se encuentra la formación Chanduy, que se caracteriza por capas gruesas de conglomerados con cantos rodados de cuarcitas, junto a una secuencia de areniscas grises y turbidíticas (Benítez y Acosta, 2021; Núñez, 2003).

- *Formación Rosario.* Esta unidad litológica se encuentra sobreyaciendo la discordancia Paleoceno-Eoceno y consiste en un conglomerado basal depositado en un fondo marino tectónicamente activo, correspondiente a un ambiente turbidítico. Durante la sedimentación de la formación Rosario, ocurrió un evento tectónico regional importante que generó una discontinuidad, marcando así el límite entre el Eoceno inferior y medio (Buitrón, 2018).
  
- *Grupo Ancón.* Esta agrupación se encuentra sobreyaciendo la discordancia sobre la formación Rosario y comprende las formaciones Clay Pebble Beds, Socorro, Seca y Punta Ancón, las cuales fueron depositadas durante el Paleoceno medio (Benítez y Acosta, 2021; Feininger, 1987).

En la parte basal se encuentra la formación Clay Pebbles Beds (CPB), con un espesor aproximado de 2500 ft. Esta unidad litológica está compuesta por una matriz arcillosa de color gris verdoso y cantos rodados pulidos, junto a guijarros de arcilla y olistolitos endurecidos (Benítez y Acosta, 2021; Feininger, 1987).

Sobreyaciendo a la formación CPB se encuentra la formación Socorro, la cual fue depositada por procesos gravitacionales de sedimentos en un ambiente de aguas profundas, aunque intervalos ricos en materia orgánica depositados en aguas marino-someras, han sido reportados al norte de la falla Posorja en la zona de la isla Puná. Consiste en una secuencia clástica de lutitas, limolitas e intercalaciones de areniscas turbidíticas de grano fino a medio (Marchant, 1957; J. Murray, 1925).

En discordancia con la formación Socorro, se encuentra la formación Seca. Esta unidad litológica está compuesta por argilitas de color gris verdoso y blancas con intercalaciones de arenisca fina. Además, incluye lutitas yesíferas de color gris a marrón intercaladas con areniscas de grano fino a medio. Estos sedimentos fueron depositados en un entorno marino de plataforma (Benítez y Acosta, 2021).

Sobreyaciendo la formación Seca se encuentra la formación Punta Ancón, con un espesor aproximado de 490 ft. Esta unidad litológica exhibe fallas de distensión y una base erosiva que incluye areniscas tobáceas de grano fino a grueso de color gris a pardo, intercaladas con lutita (Benítez y Acosta, 2021; Sheppard, 1928).

ERA		PERIODO		EPOCA		GRUPO		FORMACION		SIMBOLOGÍA		DESCRIPCION LITOLOGICA		MEDIO AMBIENTE DEPOSICIONAL.																																																																																																																																	
MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		CAYO		PIÑÓN		9000'		ROCAS PIROCLÁSTICAS CON LAVAS PORFIRITICAS BRECHAS Y AGLOMERADOS VOLCÁNICOS		ESTRUCTURAS TIPO PILLOW DE LAVA, FORMADAS EN EL FONDO OCEÁNICO.																																																																																																																															
																		MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTA ELENA		1640'		ARCILLOLITA PELÁGICA, CHERT NEGRO Y TOBAS		MARINO PROFUNDO																																																																																																															
																																		MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		CHANDUY		9636'		CONGLOMERADOS MASIVOS DE CLASTOS VOLCÁNICOS E INTERCALACIONES DE ARENAS Y HORIZONTES PELÍTICOS.		MARINO PROFUNDO BATAL-ABISAL AL PIE DEL TALUD CONTINENTAL CON ESTRUCTURAS DE FLUJO Y PLIEGUES DISARMÓNICOS EN LAS ARCILLAS.																																																																																															
																																																		MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		ENGABAO		243'		SERIE DE NIVELES CONGLOMERÁTICOS, AGLOMERADOS VOLCÁNICOS, TOBAS ARCILLOSAS Y ARENSICAS TOBÁCEAS DE COLOR GRIS VERDOSO		DEPÓSITO TIPO PIE DE MONTE.																																																																															
																																																																		MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		EL ROSARIO		DISCORDANCIA																																																																			
																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		2500'		SECUENCIA INTERESTRATIFICADA DE LUTITAS GRISES VERDOSAS Y LIMOLITAS TOBÁCEAS GRISES. SE PRESENTAN CUERPOS ARENOSOS MUY DELGADOS "B"; Y EN LA BASE, NIVELES ARENOSOS ASOCIADOS A TOBAS AFANÍTICAS.		MARINO PROFUNDO CON ESTRATIFICACIÓN LAMINAR Y GRADADA.																																																	
																																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		3600'		SECUENCIA DE MIEMBRO VOLCÁNICO: ALTERNANCIA DE TOBAS AFANÍTICAS Y TOBAS ARCILLOSAS CON ARCILLOLITAS. SECUENCIA SEDIMENTARIA: SE PRESENTAN LOS HORIZONTES "D" Y "C" CON ARENSICAS LÍTICAS Y FELDESPÁTICAS.		MARINO PROFUNDO CON PLIEGUES DISARMÓNICOS.																																	
																																																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		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 TURBIDÍTICA DISTAL.																	
																																																																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		490'		ARENISCA DE GRANO GRUESO. ARENISCA LAMINADA FINAS ABUNDANCIA DE LUTITAS Y LIMOLITAS		MARINO SOMERO.	
MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		3600'		SECUENCIA DE MIEMBRO VOLCÁNICO: ALTERNANCIA DE TOBAS AFANÍTICAS Y TOBAS ARCILLOSAS CON ARCILLOLITAS. SECUENCIA SEDIMENTARIA: SE PRESENTAN LOS HORIZONTES "D" Y "C" CON ARENSICAS LÍTICAS Y FELDESPÁTICAS.		MARINO PROFUNDO CON PLIEGUES DISARMÓNICOS.																																																																																																																																	
																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		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 TURBIDÍTICA DISTAL.																																																																																																																	
																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		490'		ARENISCA DE GRANO GRUESO. ARENISCA LAMINADA FINAS ABUNDANCIA DE LUTITAS Y LIMOLITAS		MARINO SOMERO.																																																																																																	
																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		2500'		SECUENCIA INTERESTRATIFICADA DE LUTITAS GRISES VERDOSAS Y LIMOLITAS TOBÁCEAS GRISES. SE PRESENTAN CUERPOS ARENOSOS MUY DELGADOS "B"; Y EN LA BASE, NIVELES ARENOSOS ASOCIADOS A TOBAS AFANÍTICAS.		MARINO PROFUNDO CON ESTRATIFICACIÓN LAMINAR Y GRADADA.																																																																																	
																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		3600'		SECUENCIA DE MIEMBRO VOLCÁNICO: ALTERNANCIA DE TOBAS AFANÍTICAS Y TOBAS ARCILLOSAS CON ARCILLOLITAS. SECUENCIA SEDIMENTARIA: SE PRESENTAN LOS HORIZONTES "D" Y "C" CON ARENSICAS LÍTICAS Y FELDESPÁTICAS.		MARINO PROFUNDO CON PLIEGUES DISARMÓNICOS.																																																																	
																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		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 TURBIDÍTICA DISTAL.																																																	
																																																																																																MESOZOICO		CRETÁCICO		PALEOCENO		AZÚCAR		SANTO ROSARIO		490'		ARENISCA DE GRANO GRUESO. ARENISCA LAMINADA FINAS ABUNDANCIA DE LUTITAS Y LIMOLITAS		MARINO SOMERO.																																	

Figura 3. Columna estratigráfica del campo Pacoa (Benítez y Acosta, 2021; Buitrón, 2018; Feininger, 1987; Feininger y Bristow, 1980; Jaillard et al., 1995; Núñez, 2003).



## 2.2 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE LA ROCA MADRE

La roca madre o también denominada roca fuente, es una roca sedimentaria de grano fino que contiene una alta cantidad de materia orgánica y tiene la capacidad de generar y expulsar hidrocarburos a lo largo del tiempo geológico (Tissot y Welte, 1984). Normalmente las lutitas negras son características de este tipo de rocas por su alto contenido de materia orgánica, debido a la incorporación de restos de organismos vivos durante el depósito de la roca (Herrera, 2020).

### 2.2.1 Materia orgánica precursora.

- a) **Composición química de la materia orgánica.** Todos los organismos se componen de las mismas clases químicas básicas, siendo los hidratos de carbono, las proteínas y los lípidos los más importantes desde el punto de vista geoquímico. Además de la lignina, taninos y otros compuestos que se encuentran presentes en las plantas superiores en cantidades significativas (Killops y Killops, 2005).
- **Carbohidratos.** Estas moléculas están compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno en proporciones específicas, y se representan generalmente mediante la fórmula  $C_n(H_2O)_n$  (Killops y Killops, 2005). Los carbohidratos abarcan desde compuestos simples como los azúcares, a complejos macromoleculares como la celulosa (Lorenzo y Morato, 2018). Son fuente de energía y también forman los tejidos de sostén de las plantas y ciertos animales (Tissot y Welte, 1984).
  - **Proteínas.** Son macromoléculas biológicas compuestas por cadenas lineales de aminoácidos y representan una parte importante de los compuestos de nitrógeno en los organismos (Tissot y Welte, 1984). Cuando los organismos que contienen proteínas como las bacterias, algas y otros organismos marinos, son depositados y sometidos a procesos de enterramiento y diagénesis, se descomponen y se transforman en moléculas orgánicas más simples, como aminoácidos y péptidos. Posteriormente, con el tiempo, estos compuestos pueden convertirse en hidrocarburos a través de los procesos de catagénesis y metagénesis (Killops y Killops, 2005).

- *Lípidos*. Son moléculas orgánicas que incluyen grasas, aceites vegetales, y ceras. Estas moléculas son insolubles en agua y se caracterizan por tener una alta proporción de carbono e hidrógeno en relación con el oxígeno. La presencia de organismos ricos en lípidos, como el plancton, es de gran importancia en la formación del petróleo, ya que su contribución a la materia orgánica en la roca madre es significativa (Killops y Killops, 2005).
  
- *Ligninas, taninos, resinas y compuestos afines*. La lignina es una sustancia estructural que brinda soporte a los tejidos vegetales, mientras que los taninos son compuestos colorantes y astringentes que se encuentran en plantas, hongos y algas. Las resinas por su parte son sustancias resistentes a los ataques químicos y se encuentran presentes en la madera y la cubierta de las hojas. Estos constituyentes pueden reconocerse en los hidrocarburos mediante sus derivados conocidos como macerales (Lorenzo y Morato, 2018).

Los macerales pueden ser identificados en los hidrocarburos, debido a que son los constituyentes orgánicos individuales del carbón, que pueden ser reconocidos a nivel microscópico (Peters y Cassa, 1994). Los tres grupos principales de macerales son: vitrinita, inertinita y exinita, donde este último tiene un excelente potencial generador de petróleo, mientras que los demás generan principalmente gas (Killops y Killops, 2005).

- b) Tipo de materia orgánica.** El tipo de materia orgánica presente en la roca sedimentaria está representado por el tipo de querógeno que se encuentra en ella. El querógeno es la porción de la materia orgánica que es insoluble en solventes orgánicos comunes y que se origina de la descomposición y transformación de los componentes de plantas, animales y bacterias depositados en el sedimento (Durand, 1980; Tissot y Welte, 1984).

La composición y estructura del querógeno puede variar dependiendo de la materia orgánica incorporada al sedimento, el ambiente de deposición y las condiciones fisicoquímicas del entorno (Hunt, 1996). La relación entre las concentraciones de carbono e hidrógeno es importante en la determinación del tipo de querógeno y, por consiguiente, la materia orgánica que lo generó, ya que

la concentración de hidrógeno puede indicar las condiciones oxidantes o reductoras del entorno de deposición (Tissot y Welte, 1984). En la tabla 1 se presentan los tipos de querógenos según sus propiedades químicas.

*Tabla 1. Clasificación del querógeno según sus propiedades químicas (Hunt, 1996; Peters et al., 2005; Tissot y Welte, 1984).*

Tipo de querógeno	H/C	O/C	Ambiente de sedimentación	Características
I Sapropélico	1,5	< 0,1	Ambientes lacustrinos. Material de origen algal.	- Alto contenido de material lipídico. - Potencial generador de petróleo.
II Planctónico	1,3-1,5	< 0,2	Ambientes marinos o transicionales. Material planctónico.	- Posee gran cantidad de anillos nafténicos. - Potencial generador de petróleo y gas.
III Húmico	0,8-1,0	0,4-0,2	Ambientes terrestres. Material proveniente de restos leñosos.	- Gran proporción de núcleos poliaromáticos. - Produce principalmente gas.
IV	< 0,7	~0,3	Materia orgánica fuertemente oxidada o carbonizada.	- Presenta ausencia de cadenas alifáticas. - Sin potencial generador de hidrocarburos.

c) **Madurez térmica de la materia orgánica.** La madurez térmica hace referencia a la evolución térmica del querógeno y su transformación en hidrocarburos, a través de diferentes etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica, como se observa en la Figura 4 (Lorenzo y Morato, 2018). Estas etapas son:

➤ **Diagénesis.** Se encuentra marcada por una importante disminución de oxígeno y un aumento correlativo del contenido de carbono con el aumento de la profundidad (Vandenbroucke y Largeau, 2007).

Durante esta etapa de soterramiento temprana ocurren reacciones químicas y biológicas a baja temperatura (inferior a 50°C) y a poca profundidad, dando lugar a que los biopolímeros sean sometidos a un ataque microbiano (Killops y Killops, 2005; Speight, 2006). Este ataque microbiano provoca la degradación de los biopolímeros en componentes más simples. Estos componentes al ser sometidos a procesos de condensación y polimerización, se convierten en una serie de compuestos estructurados conocidos como “geopolímeros”, que son precursores del querógeno. Durante la diagénesis, la descomposición de la materia orgánica da lugar principalmente a la generación de metano “biogénico” (Tissot y Welte, 1984).

- *Catagénesis*. Se caracteriza por una disminución significativa del contenido de hidrógeno y de la relación H/C debido a la generación y liberación de hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984). En esta etapa, a medida que aumenta la temperatura (generalmente entre los 50° y 200°C), se producen roturas de diversos enlaces que dan lugar a la formación de hidrocarburos a partir del querógeno. Durante esta fase, se alcanza la “ventana de petróleo” que es el intervalo de profundidad en el cual la roca madre genera y expulsa la mayor parte del crudo (Hunt, 1996). Dentro de la ventana de petróleo el querógeno tipo I y II producen tanto petróleo como gas, mientras que el querógeno tipo III produce principalmente hidrocarburos gaseosos (Peters y Cassa, 1994).

Los incrementos posteriores de la profundidad, temperatura y presión producen un fraccionamiento de las cadenas por rotura de enlaces C-C, dando lugar al incremento en la producción de gas seco o metano catagénico (Mc Carthy et al., 2011).

- *Metagénesis*. Es la etapa final de la alteración de la materia orgánica, y ocurre en zonas profundas con un alto gradiente geotérmico. Durante el inicio de la metagénesis se produce un importante reordenamiento estructural del querógeno residual (Tissot y Welte, 1984).

En esta etapa, se generan ligeras cantidades de metano provenientes de la transformación del querógeno. A medida que disminuye la producción de metano,

comienza a formarse un material con alto contenido de carbono que actúa como precursor del grafito (Hunt, 1996).

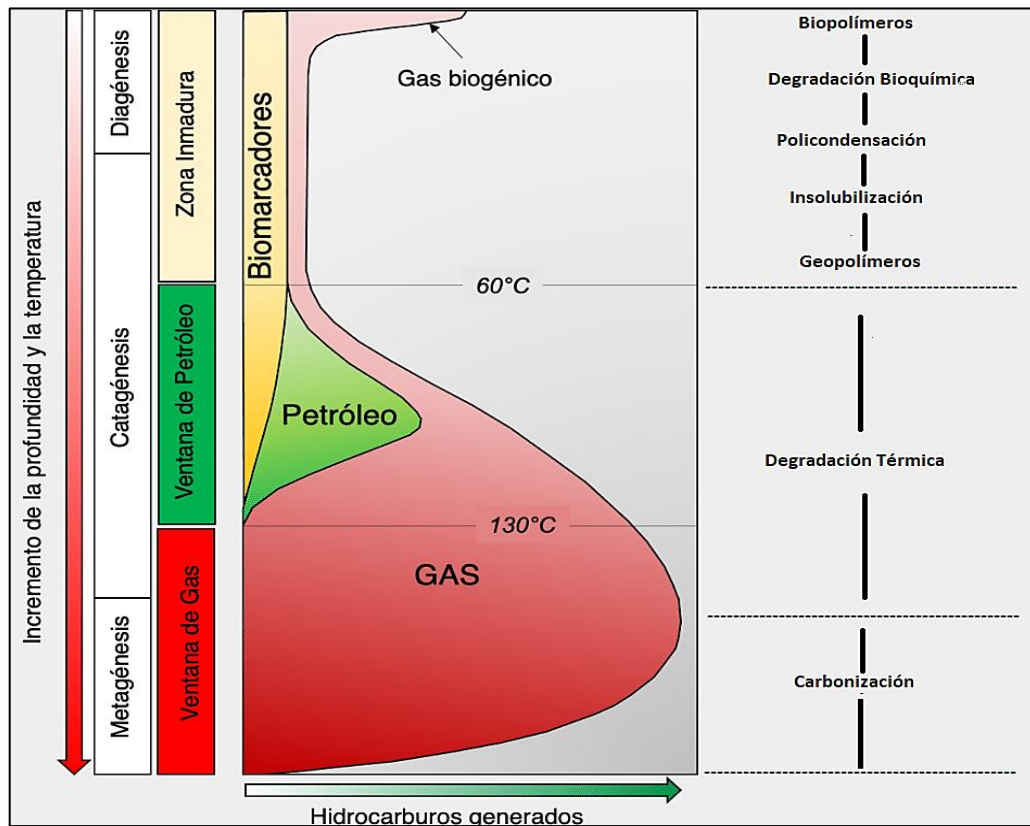


Figura 4. Etapas de evolución térmica y soterramiento de la materia orgánica (Tissot y Welte, 1984).

- d) **Ambiente sedimentario de depósito de la materia orgánica.** El ambiente sedimentario es el entorno deposicional en el cual los sedimentos se acumulan y conservan a lo largo del tiempo. Se distingue de las áreas adyacentes debido a la combinación de procesos geológicos y condiciones ambientales que lo caracterizan (Reineck y Singh, 1980).

La concentración y preservación de la materia orgánica en los sedimentos depende de condiciones ambientales favorables (Hunt, 1996). En primer lugar, se requiere un bajo contenido de oxígeno para crear un entorno reductor que proteja el material orgánico de la oxidación. En segundo lugar, es necesario que la concentración de la materia orgánica depositada sea suficiente para permitir su acumulación. Por último, este proceso debe tener lugar en ambientes de baja energía que permitan la deposición simultánea de partículas pequeñas de sedimentos (Tissot y Welte, 1984).

La presencia de estratificación en el agua es otra condición importante que favorece la conservación de la materia orgánica a través de la sedimentación. Según Demaison y Moore (1980), existen cuatro entornos principales en los cuales se forman sedimentos ricos en materia orgánica.

Estos entornos deposicionales incluyen lagos, cuencas barradas o restringidas, plataformas continentales con afloramientos y eventos anóxicos en cuencas oceánicas. En todos estos escenarios, es fundamental que se produzcan en condiciones anóxicas en la columna de agua por encima de la interfase sedimento-agua para asegurar la preservación de la materia orgánica. Esto restringe la actividad microbiana a organismos anaerobios (Dembicki, 2022).

Existen tres tipos principales de ambientes deposicionales: continental, transicional, y marino (Figura 5). Cada tipo de ambiente sedimentario presenta características únicas que influyen en los tipos de sedimentos y materia orgánica que se acumulan en ellos (Balasubramanian y Kalasaiah, 2013).

- *Ambiente continental.* Los ambientes continentales incluyen áreas como desiertos, glaciares, llanuras aluviales, zonas pantanosas y lacustres. Los sedimentos depositados en estas áreas forman en su mayoría rocas sedimentarias detríticas o clásticas como areniscas, limolitas, brechas y conglomerados (Reineck y Singh, 1980).
- *Ambiente transicional.* Los ambientes transicionales se encuentran entre ambientes marinos y no marinos e incluyen deltas, playas, lagunas, estuarios y planicies de marea. Los sedimentos que están presentes en estas áreas son una mezcla de materiales derivados de los continentes (clásticos y orgánicos) y los del océano (químico y bioquímico). En los entornos de mayor energía, como las zonas costeras, se deposita principalmente arena, mientras que en ambientes tranquilos como los deltas y lagunas prevalecen la deposición de lodos y arcillas (Biju-Duval, 2002).

- *Ambiente marino.* Los sedimentos marinos son ricos en materia orgánica debido a la abundancia de organismos marinos, como algas, plancton y organismos bentónicos. Los sedimentos se acumulan rápidamente en el margen continental (neríticos) y lentamente en las profundidades del océano (pelágicos) (Reineck y Singh, 1980).

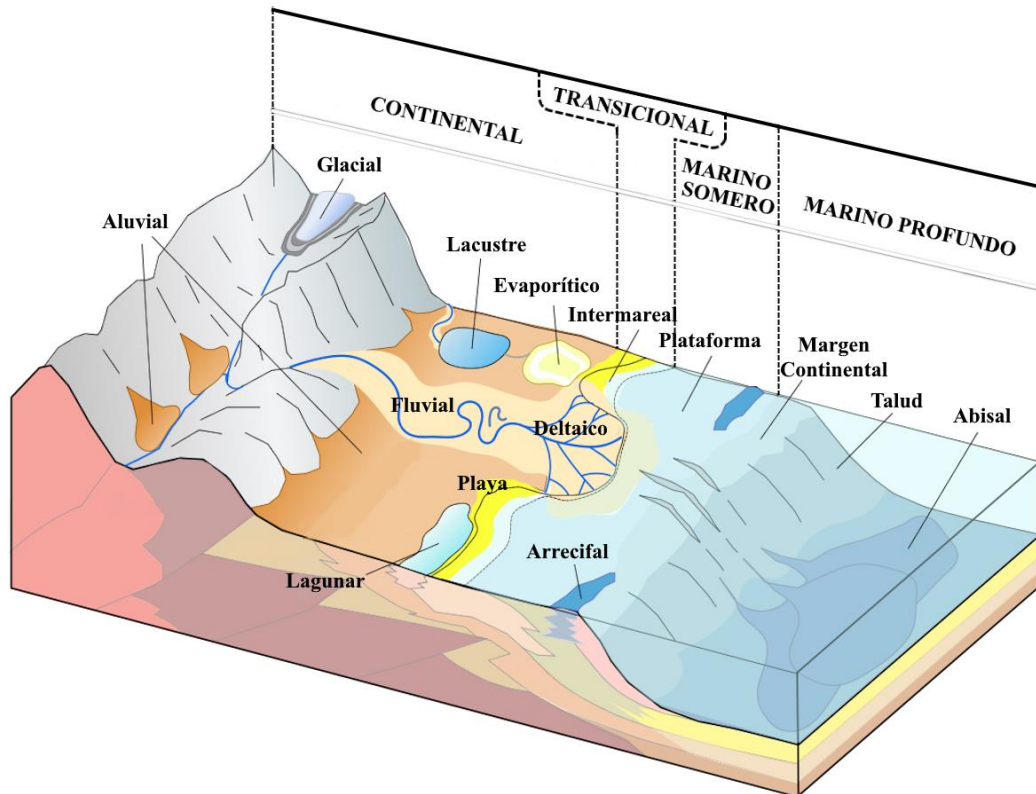
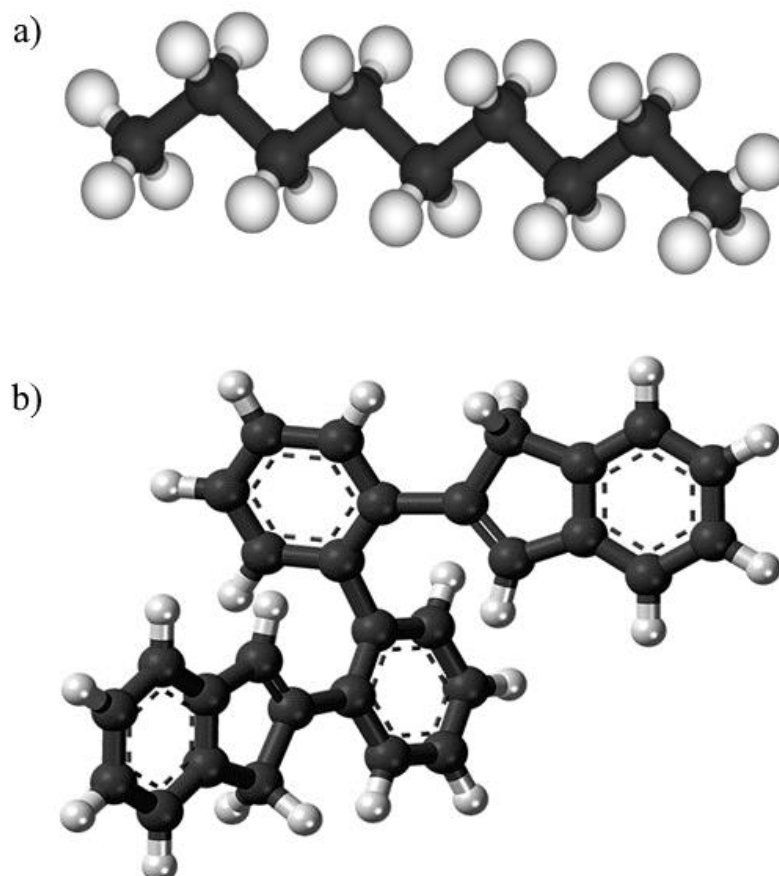


Figura 5. Principales ambientes sedimentarios de depósito (modificado de Perkins, 2022).

### 2.2.2 Constituyentes del bitumen o petróleo crudo.

El petróleo crudo, al igual que el bitumen asociado en las rocas, es una mezcla de componentes cuya volatilidad, gravedad específica y viscosidad pueden variar ampliamente dependiendo del compuesto. Estos componentes se conforman principalmente por carbono (82 – 87%) e hidrógeno en un (11,8 – 14,7%), junto con otros elementos como el azufre (0,1 – 5,5 %), oxígeno (0,1– 4,5%), nitrógeno (0,1 – 1,5 %) y trazas de metales como níquel, vanadio, arsénico y plomo en proporciones menores al 0,1% (Chaudhuri, 2011; Killips y Killips, 2005; Levorsen, 2001).

a) **Componentes saturados.** Un hidrocarburo saturado es un compuesto en el cual todos los átomos de carbono se encuentran unidos por enlaces simples (Killops y Killops, 2005). Dentro de esta fracción, se distinguen dos subclases: parafinas (Figura 6a), conformadas por cadenas de hidrocarburos lineales y ramificadas; y naftenos (Figura 6b), conformados por estructuras cíclicas de enlace simple, conocidas también como cicloalcanos (Chaudhuri, 2011).



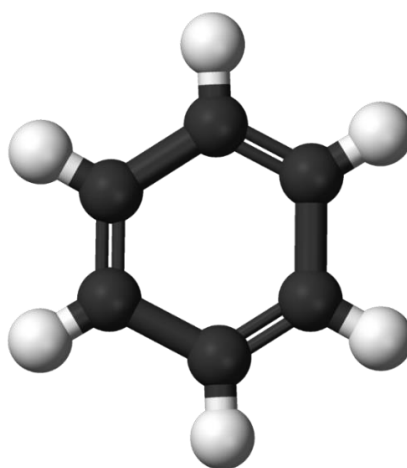
*Figura 6. Estructura molecular de hidrocarburos parafínicos y nafténicos (Killops y Killops, 2005).*

Según Dembicki (2022), los hidrocarburos saturados poseen las siguientes características:

- No son polares.
- Las uniones entre elementos se encuentran formadas por enlaces simples.
- Son solubles en solventes orgánicos de bajo peso molecular (*n*-Pentano, *n*-Hexano).



**b) Componentes aromáticos.** Son compuestos cíclicos formados por enlaces dobles, caracterizados por poseer una elevada estabilidad. El hidrocarburo más conocido de esta fracción es el benceno (Figura 7), pero es posible encontrar estructuras policíclicas formadas por múltiples estructuras resonantes derivadas del anillo bencénico (Killops y Killops, 2005).



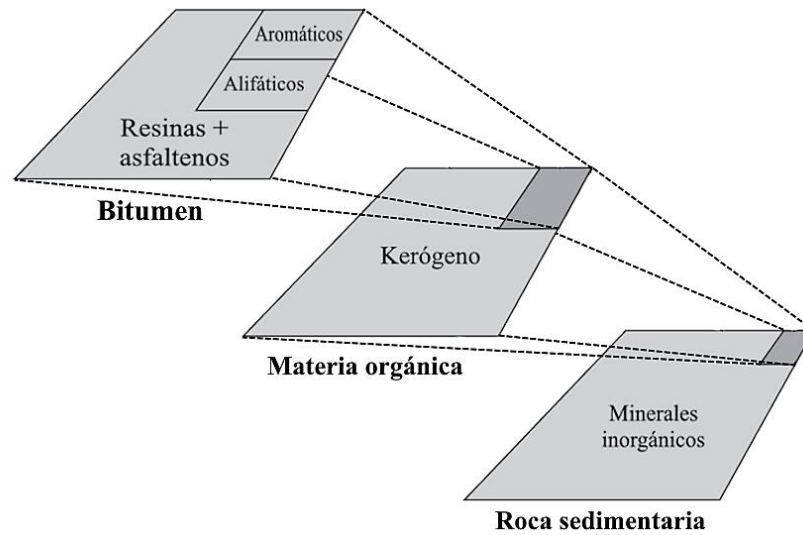
*Figura 7. Estructura molecular del benceno (Killops y Killops, 2005).*

Según Dembicki (2022), la fracción de hidrocarburos aromáticos posee las siguientes características:

- Baja polaridad.
- Las uniones entre elementos se encuentran formadas por enlaces dobles.
- Son solubles en solventes orgánicos como el tolueno.
- Son compuestos muy estables.

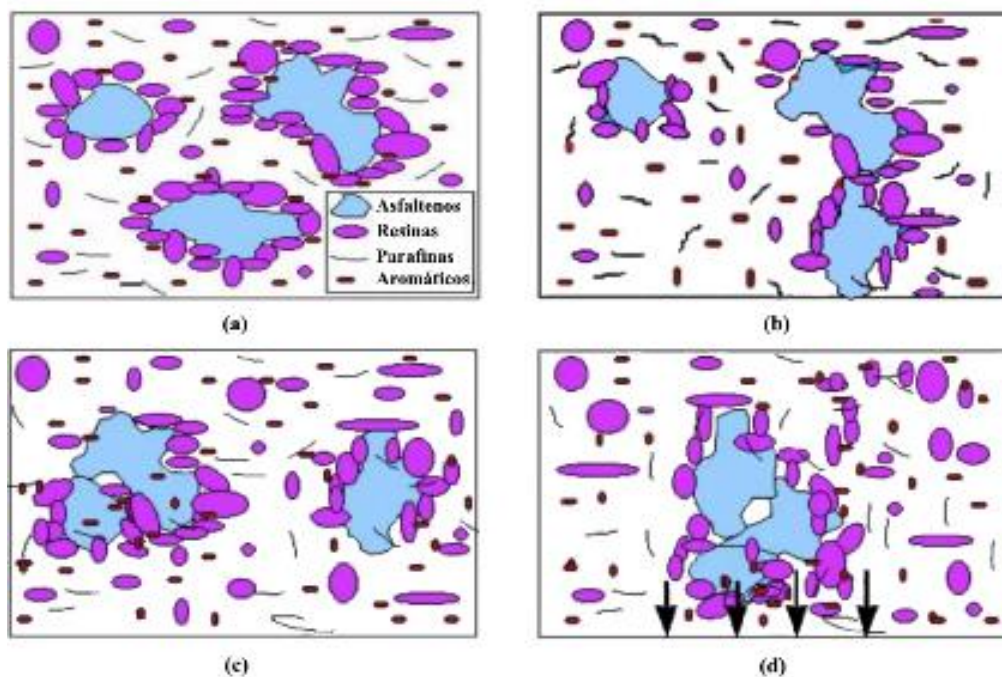
**c) Componentes polares (resinas y asfaltenos).** Corresponden a componentes de elevado peso molecular que se encuentran separados de la estructura principal del querógeno, como se muestra en la Figura 8 (Killops y Killops, 2005).

Debido a que gran parte del nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) presente en el crudo se encuentra asociado a estas fracciones, a menudo suelen ser denominados compuestos polares NSO (Hsu y Robinson, 2019; Killops y Killops, 2005).



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

En cuanto a su estructura dentro del petróleo crudo y el bitumen, los asfaltenos existen como moléculas dispersas libremente en una solución coloidal, siendo estabilizados por moléculas de resinas en una configuración tipo micela (Figura 9). Estos coloides tienden a desestabilizarse frente a cambios de presión y temperatura, provocando la precipitación de la fracción asfáltica (Dembicki, 2022; Hsu y Robinson, 2019).



*Figura 9. Estructura coloidal de hidrocarburos polares (resinas y asfaltenos) (Hsu y Robinson, 2019).*

Según Dembicki (2022), las fracciones constituyentes de los hidrocarburos polares poseen las siguientes características:

*Tabla 2. Comparativa entre fracciones polares del bitumen (Dembicki, 2022).*

Resinas	Asfaltenos
- Líquidas.	- Sólidos.
- Solubles en algunas parafinas normales, como <i>n</i> -pentano o <i>n</i> -heptano.	- No solubles en solventes orgánicos de bajo peso molecular.
- Bajo peso molecular, en el rango de 250 a 1000 Da.	- Alto peso molecular, en el rango de 1000 a 50000 Da.

*d) Trazas de metales.* El petróleo crudo contiene algunos componentes inorgánicos metálicos, dentro de los cuales el níquel (Ni) y el vanadio (V) suelen ser los más abundantes, mientras que el resto de los oligoelementos se encuentran presentes en concentraciones mucho más bajas (Yen, 1975).

Según Yen (1975), los metales ligados a la matriz orgánica del petróleo crudo pueden haberse originado de varias formas:

- Mediante la incorporación y diagénesis de complejos metálicos del material biológico regional.
- A través de la incorporación de la matriz orgánica durante la diagénesis del material biológico en la roca madre.
- A través de la absorción de una fase acuosa o de fases minerales durante la migración primaria o secundaria.
- A partir del agua de formación o de los minerales de las rocas del yacimiento.

La utilidad del estudio de la concentración de estos metales en muestras de crudos, radica en que generalmente este valor varía dependiendo del medio en el cual fue depositada la materia orgánica y el tipo de roca precursora del crudo, lo que permite inferir datos sobre la litología y condiciones de sedimentación de la roca madre (Yen, 1975). Esto se explica con el proceso de degradación de la clorofila en los sedimentos, en donde se pierde el ion magnesio del centro de la estructura de la porfirina y esta capta níquel o vanadio. Las porfirinas transportan el níquel

y el vanadio en las mismas proporciones establecidas en el entorno deposicional. Durante la generación y la migración, estas estructuras de porfirina se incorporan al crudo y son transportadas hasta el yacimiento, conservando esta información sobre las proporciones de níquel y vanadio en la roca madre (Dembicki, 2022). De esta manera, el petróleo cuyo origen es marino se caracteriza por poseer una alta concentración de Ni y V, siendo el contenido de vanadio relativamente superior al de Níquel. Por otro lado, en la materia orgánica procedente de plantas superiores el contenido de metales suele ser insignificante. Mientras que, en ambientes de transición, la materia orgánica posee concentraciones elevadas de Ni respecto a V (Yen, 1975). Sin embargo, las concentraciones de estos metales pueden verse influenciadas por procesos de alteración térmica, desasfaltado, biodegradación, lavado por aguas o durante la migración. Esto vuelve más apropiado el uso de la relación V/Ni, ya que esta tiende a ser constante debido a las similitudes estructurales entre los compuestos organometálicos que contienen vanadio y níquel (Lewan y Maynard, 1982). Esta característica hace que la relación V/Ni sea uno de los parámetros más útiles para determinar tanto el origen de los materiales orgánicos precursores como las correlaciones crudo-crudo o crudo-roca madre (Hunt, 1996; Lewan, 1984).

- e) **Contenido de Azufre.** El azufre es el tercer constituyente atómico más abundante del petróleo crudo. Se encuentra presente principalmente en las fracciones polares, asociado a estructuras policíclicas que a su vez contienen nitrógeno y oxígeno (compuestos NSO), o como azufre elemental (Hsu y Robinson, 2019).

El contenido de azufre (S) puede reflejar en cierta medida, el tipo de aporte de materia orgánica a la roca madre y sus condiciones ambientales. Las rocas madres carbonatadas depositadas en un ambiente marino dominado por condiciones reductoras, suelen tener altos contenidos de azufre, mientras que las rocas madres depositadas en un entorno siliciclástico generalmente tienen bajos contenidos de azufre (Gransch y Posthuma, 1973; Moldowan et al., 1985).

La tendencia hacia altas concentraciones de azufre en los crudos procedentes de rocas carbonatadas es comprensible debido a los ambientes altamente reductores durante su deposición, donde los compuestos de azufre reducido son abundantes

como resultado de la reducción microbiana del sulfato (Barbat, 1967; Demaison y Bourgeois, 1984). Sin embargo, la razón principal del alto contenido de azufre en los crudos de rocas carbonatadas es la falta de un aceptor inorgánico para el H<sub>2</sub>S (Moldowan et al., 1985). Debido a esto, es importante tener en cuenta que la concentración de este elemento puede verse afectada por procesos de alteración secundaria, como la alteración térmica, la biodegradación y el lavado por agua (Bailey y Krouse, 1973; Orr, 1974; Palmer, 1984).

### **2.2.3 Biomarcadores.**

Los biomarcadores, también conocidos como marcadores biológicos, son compuestos orgánicos complejos que se derivan de antiguos organismos vivos (Eglinton y Calvin, 1967). Estos compuestos se encuentran presentes en los sedimentos y han sido preservados de manera intacta o con cambios estructurales mínimos a lo largo del proceso de sedimentación y durante la diagénesis (García et al., 1999; Peters et al., 2005). Trebs (1934) fue el primero en desarrollar el concepto de biomarcadores, a través de su trabajo pionero sobre la identificación de porfirinas en petróleos crudos. Sugirió que estas porfirinas se generaban a partir de las clorofilas de las plantas. Blumer et al. (1964) y Blumer y Thomas (1965) aislaron pristano de sedimentos marinos y concluyeron que derivaba de la cadena lateral fitol de la clorofila. Posteriormente, otros investigadores informaron de la presencia de varias clases de compuestos orgánicos resistentes a la degradación y reconocieron sus aplicaciones como biomarcadores (Moustafa y Morsi, 2012).

Los marcadores biológicos pueden ser medidos tanto en el petróleo crudo como en los extractos de las rocas generadoras de petróleo, lo que proporciona un método de correlación entre ambos (Peters et al., 2005). La determinación de las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, son esenciales para evaluar el potencial petrolero de una cuenca sedimentaria (Escobar, 2008).

Los biomarcadores también desempeñan un papel importante al proporcionar información sobre la materia orgánica de la roca madre, las condiciones ambientales durante su deposición y enterramiento (diagénesis), la madurez térmica experimentada

por la roca o el petróleo (catagénesis), el grado de biodegradación, la edad y litología de la roca madre (Peters et al., 2005).

El estudio de la distribución de biomarcadores dentro de la fracción de hidrocarburos saturados, comprenden familias químicas muy diversas, abarcando desde estructuras simples como los *n*-alcanos e isoprenoides, hasta compuestos complejos como los terpanos y esteranos (García et al., 1999).

A continuación, se entrará en detalle algunos biomarcadores saturados de interés para la presente investigación:

- a) *Isoprenoides.*** Los isoprenoides son moléculas de hidrocarburos saturados con estructura ramificada, y constan de una diversa clase de compuestos orgánicos derivados del isopreno, que está formado por 5 átomos de carbono (Waples, 1985).

Estas moléculas pueden presentar tres tipos de arreglos de unidades de isopreno. Los enlaces cabeza-cola son los más abundantes e incluyen el pristano, fitano y otros miembros de una serie homóloga de C<sub>40</sub>. Por otro lado, están los isoprenoides cuyas combinaciones tienen un enlace cabeza-cabeza o de cola-cola, un ejemplo de este último es el escualeno y los triterpanes derivados de él (Killops y Killops, 2005).

Los isoprenoides regulares más frecuentes son el pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano), compuestos alifáticos ramificados que derivan de la molécula de fitol asociada a la estructura de la clorofila, ya sea en condiciones reductoras (fitano) o en condiciones oxidantes (pristano) (Killops y Killops, 2005).

La relación pristano/fitano, se ha utilizado principalmente como indicador de las condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca madre (Didyk et al., 1978). Por tanto, un valor inferior a la unidad sugiere condiciones anóxicas, mientras que valores entre uno y tres indican condiciones subóxicas-disóxicas, lo que implica la presencia de niveles bajos a moderados de oxígeno. Si alcanza

valores mayores a uno, se tienen condiciones óxicas (Peters et al., 2005; Tissot y Welte, 1984).

La relación anteriormente descrita en combinación con sus  $n$ -alcanos  $Pr/n-C_{17}$  y  $Ph/n-C_{18}$ , han sido utilizadas para obtener información sobre el ambiente deposicional de los sedimentos y también como parámetros de correlación entre crudos y extractos de roca madre (Alexander et al., 1981; Philp, 1985). Sin embargo, es importante tener en cuenta que estas relaciones se ven significativamente afectadas por la biodegradación, lo que provoca un aumento en las proporciones debido a la pérdida de  $n$ -alcanos. Además, estas relaciones tienden a disminuir con una mayor madurez térmica del crudo, debido a una mayor generación de  $n$ -alcanos a partir del querógeno (Peters et al., 2005). Hunt (1996) elaboró un gráfico de  $Pr/n-C_{17}$  vs.  $Ph/n-C_{18}$  (Figura 10), el cual permite clasificar crudos y extractos de rocas por su origen.

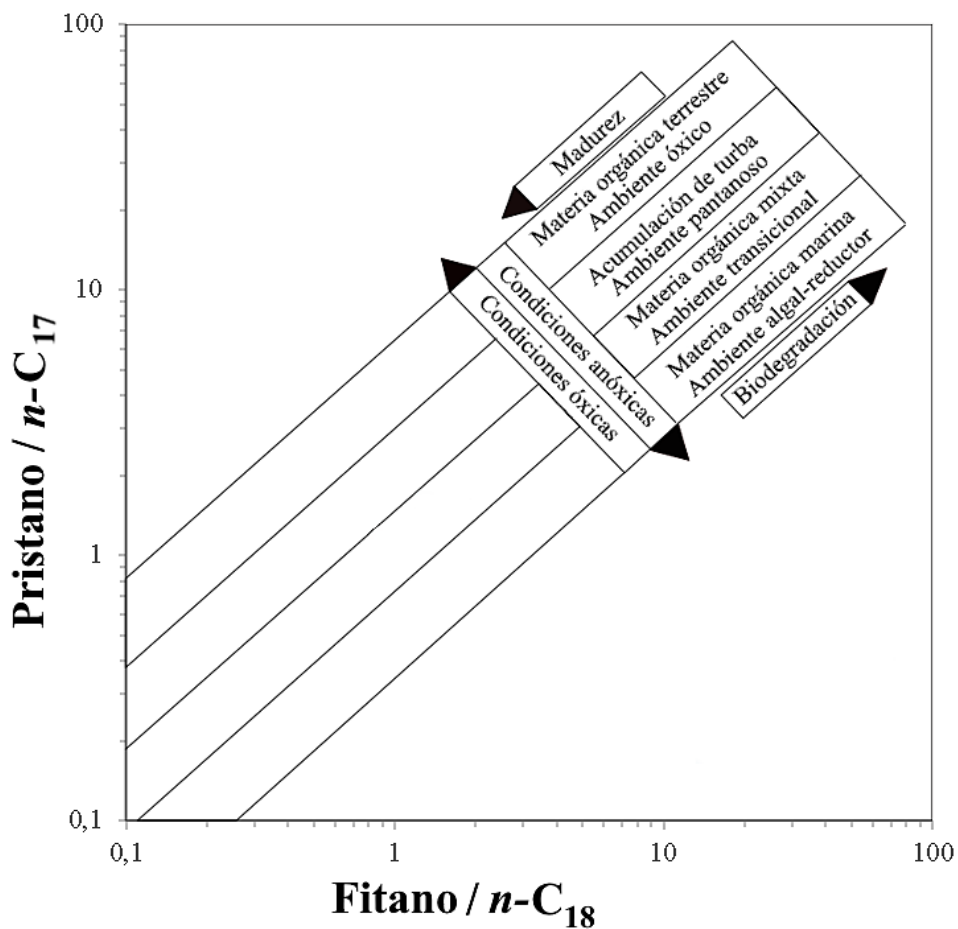


Figura 10. Diagrama de Hunt  $Pr/n-C_{17}$  vs  $Ft/n-C_{18}$  (Hunt, 1996).

**b) Alcanos lineales.** Los *n*-alcanos o *n*-parafinas son hidrocarburos saturados muy abundantes, que se caracterizan por una estructura lineal en cadenas largas, en las que predominan las de número impar de átomos de carbono. Son fácilmente detectables a través de cromatografía de gases, y proveen información sobre la fuente de materia orgánica y la madurez (Philp, 1985).

La distribución de *n*-alcanos ha sido ampliamente utilizado como un indicador del ambiente deposicional de la roca madre (Eglinton y Hamilton, 1967). A partir de diversos estudios de correlación, se ha establecido que la distribución de alcanos con predominio de *n*-parafinas superiores a C<sub>25</sub>, con un máximo frecuente en la cadena C<sub>27</sub>, y C<sub>29</sub>, y un segundo máximo comprendido entre C<sub>25</sub> y C<sub>33</sub>, es consistente a una estructura de tipo bimodal, la cual es asociada a materia orgánica de tipo continental derivada de plantas superiores (raíces, tallos y hojas) (Kolattukudy, 1970). En cuanto al predominio de *n*-parafinas en el intervalo de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, con un máximo en la cadena de C<sub>15</sub> y C<sub>17</sub>, corresponde a materia orgánica marina, con presencia de fitoplancton, zooplancton y algas bénticas (Peters y Moldowan, 1993; Philp, 1985).

La biodegradación influye en la distribución de *n*-alcanos en combustibles fósiles, reduciendo su utilidad como herramienta de correlación, debido a la eliminación selectiva de porciones de *n*-parafinas (Moldowan et al., 1985). En las primeras etapas de degradación bacteriana, ocurre la remoción de *n*-alcanos de bajo peso molecular, seguidas por los alcanos de intervalo medio entre C<sub>16</sub> a C<sub>25</sub>, y por último aquellas que están por encima a C<sub>25</sub> (Philp, 1985).

La distribución original de los alcanos lineales, también se ve influenciada por la madurez. A medida que el proceso de maduración progresa, los *n*-alcanos de alta masa molecular tienden a convertirse en alcanos de baja masa molecular, sin preferencia por pares e impares, hasta llegar a producir hidrocarburos ligeros y/o metano. A niveles tan altos de madurez, la distribución de *n*-alcanos son de poca utilidad como fuente de indicadores de madurez (Philp, 1985; Tissot y Welte, 1984).



El índice de preferencia de carbono" (IPC), es un parámetro que permite conocer el nivel de madurez térmica de la roca madre (Tissot y Welte, 1984). Este parámetro consiste en la relación que se obtiene al dividir la suma de los alcanos con números de carbono impares entre la suma de los alcanos con números de carbono pares. (Peters et al., 2005). Los valores de IPC cercanos a la unidad se atribuyen a rocas madres térmicamente maduras. Por otro lado, los crudos que provienen de rocas madres inmaduras generalmente presentan valores de IPC superiores a la unidad, aunque para crudos asociados a secuencias de carbonatos y evaporitas, podrían presentar valores inferiores a uno (Peters et al., 2005).

Existen diversas formas matemáticas para calcular este índice, sin embargo, las más empleadas son la fórmula de Bray y Evans a partir de los alcanos lineales de números impar a par en el rango C<sub>24</sub> a C<sub>33</sub> o la expresión más simplificada de Philippi que involucra sólo *n*-parafinas en el intervalo de C<sub>28</sub> a C<sub>30</sub> (Tissot y Welte, 1984).

Bray y Evans (1961) calcularon el IPC en el rango de C<sub>24</sub>-C<sub>33</sub> como se observa en la ecuación 1:

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

Philippi (1965) usó la relación IPC de forma más simplificada (Ecuación 2):

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

Por otra parte, Scalan y Smith (1970), establecieron una medida mejorada del predominio impar a par (OEP) (Ecuación 3) en los alcanos normales de los extractos de sedimentos y petróleo, el cual en la práctica se puede ajustar para incluir cualquier rango específico de números de carbono.

$$OEP = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22} + 4C_{24})} \quad (3)$$

c) **Terpanos.** Los terpanos son compuestos triterpenoides que se encuentran principalmente en bacterias y cianobacterias (Tissot y Welte, 1984). La variedad de estructura y tamaño de los terpanos refleja funciones y orígenes biológicos igualmente diversos, por lo que los compuestos presentes en los crudos y sedimentos pueden proporcionar información sobre el tipo de materia orgánica, el grado de madurez, litología y biodegradación. Los terpanos se clasifican en: terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos de acuerdo con el número de anillos condensados que tengan (Peters et al., 2005).

➤ *Terpanos tricíclicos.* Son compuestos encontrados en las membranas de procariontas y algas (Ourisson et al., 1982). Esta serie de terpanos aparece principalmente en el rango de carbono C<sub>19</sub> a C<sub>30</sub>, y se caracterizan por ser altamente resistentes a procesos secundarios. Esta resistencia los convierte en excelentes indicadores de madurez, y son muy útiles para la determinación de crudos marinos biodegradados (Philp, 1985).

➤ *Triterpanos tetracíclicos.* Son compuestos químicos caracterizados por la fusión de cuatro anillos tipo hexano. Los terpanos tetracíclicos se encuentran en un rango de carbono de C<sub>24</sub> a C<sub>27</sub>, y están asociados a aportes de materia orgánica terrestre, y su abundancia puede ser indicativo de un ambiente de depósito de carbonato o evaporita (Peters et al., 2005; Philp, 1985).

➤ *Triterpanos pentacíclicos.* Son los más abundantes y sus precursores están ampliamente distribuidos entre las bacterias, cianobacterias, árboles tropicales, y líquenes. Se clasifican en dos grupos: los hopanoides u hopanos regulares, es la serie más abundante de terpanos presentes en el fragmentograma m/z 191. Estos compuestos abarcan un rango de longitud de cadena de C<sub>27</sub> a C<sub>35</sub>, incluyendo también el moretano. Por otro lado, están los hopanos irregulares (no tienen una estructura tipo hopano), en este grupo incluye el oleanano y el gammacerano (Hunt, 1996).

La configuración estereoquímica de los hopanoides cambia a medida que aumenta la madurez del material orgánico. Los hopanos con la configuración 17β(H) 21β(H) son predominantes en muestras menos maduras, mientras que los hopanos

con la configuración  $17\alpha(\text{H})\ 21\beta(\text{H})$  son más comunes en crudos y rocas madres maduras (Peters et al., 2005). Además de los hopanos normales, se forma otra serie análoga conocida como moretanos. Los moretanos tienen la configuración  $17\beta(\text{H})\ 21\alpha(\text{H})$  y se utilizan como indicadores de madurez en ambientes no hipersalinos (Hunt, 1996).

También, debe señalarse que para los homohopanos ( $\text{C}_{31}\text{-C}_{35}$ ), se forman epímeros 22S y 22R. Los compuestos precursores naturales que existen en los organismos vivos tienen la configuración 22R, pero a medida que el nivel de maduración aumenta, da lugar a una mezcla de epímeros 22R y 22S cuya relación es una proporción 40:60 (Philp, 1985). Este parámetro aumenta desde 0 hasta aproximadamente 0,6 durante la maduración y alcanza su equilibrio entre 0,57 y 0,62, en este rango se ha alcanzado o superado la fase principal de generación de petróleo (Seifert y Moldowan, 1980). En estas etapas avanzadas de generación de petróleo, la relación 22S/22R puede estar significativamente alterada, lo que dificulta su interpretación como indicador de madurez (Peters et al., 2005).

La distribución relativa de homohopanos se usa también como indicador del paleoambiente deposicional (Peters et al., 2005). En condiciones oxidantes, las distribuciones de los hopanoides  $\text{C}_{31}$  a  $\text{C}_{35}$  muestran una disminución progresiva en la longitud de la estructura (Hunt, 1996). Esta característica ha sido vinculada con crudos que provienen de rocas generadoras de tipo siliciclásticas. Por otra parte, altas concentraciones relativas de hopanos  $\text{C}_{35}$  se asocian comúnmente con carbonatos marinos o evaporitas (Clark y Philp, 1989; Connan et al., 1986).

Las relaciones de hopano  $\text{C}_{29}/\text{C}_{30}$  y  $\text{C}_{35}/\text{C}_{34}$ , también se emplean para definir el tipo de roca madre. La proporción  $\text{C}_{35}/\text{C}_{34}$  ( $< 0,6$ ) se asocian a rocas madres marinas de tipo clásticas (lutitas), mientras que valores ( $> 0,8$ ), combinado con un alto contenido de hopano  $\text{C}_{29}/\text{C}_{30}$  ( $> 0,6$ ) son característicos de rocas madres carbonáticas (Peters et al., 2005).

Dentro de la familia de los hopanoides, el  $17\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorhopano}$  (Tm) y el  $18\alpha(\text{H})\text{-}22,29,30\text{-trisorneohopano}$  (Ts), también son biomarcadores importantes. La relación Ts/Tm, se utiliza como indicador de madurez en estudios

geoquímicos. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta relación solo es significativa cuando se correlaciona en crudos de una misma roca madre y del mismo tipo de facies orgánicas (Peters et al., 2005). Adicionalmente, este parámetro también es empleado para determinar el tipo de roca madre. Para valores de  $T_s/T_m$  inferiores a la unidad son rocas madres carbonáticas, depositadas en ambientes reductores y para valores superiores son habituales en crudos que derivan de rocas madres depositadas en ambientes subóxicos (McKirdy et al., 1984).

En cuanto a los compuestos no-hopanoides, se destaca el gammacerano y el oleanano. El gammacerano se deriva del tetrahimanol y generalmente se asocia con ambientes de alta salinidad, por la estratificación de la columna de agua (Damsté y De Leeuw, 1995). Por otro lado, el oleanano es un indicador del aporte de sedimentos de material vegetal superior (angiosperma) en sedimentos marinos, por lo que también puede utilizarse como indicador de la edad geológica correspondiente al Cretácico superior o el Terciario (Moldowan et al., 1994).

- d) Esteranos.* Los esteranos son compuestos derivados de los esteroides, ampliamente distribuidos en las plantas y microorganismos. Los esteroides  $C_{27}$  o colesterol, provienen del zooplancton, el homólogo  $C_{28}$  o ergosterol de algas marinas y los esteroides  $C_{29}$  o fucosterol de plantas superiores (Philp, 1985).

Los esteroides existentes en los organismos vivos, se caracterizan generalmente por contener un enlace doble y presentarse naturalmente como el epímero 20R, con la configuración biológica  $14\alpha(H)$   $17\alpha(H)$ . A medida que avanza la diagénesis, el doble enlace se hidrogena y se forma un nuevo centro y por consiguiente una mezcla estereoquímica de  $5\alpha(H)$  y  $5\beta(H)$ , con predominio del  $5\alpha(H)$  debido a su mayor estabilidad térmica. Asimismo, conforme sigue aumentando el nivel la madurez, los isómeros  $14\alpha(H)$   $17\alpha(H)$  son formados como una mezcla de epímeros 20R y 20S (Philp, 1985).

La proporción 20R y 20S ha sido mencionada en la literatura en forma simplificada como %20S, cuya relación es definida como  $20S / (20R + 20S)$ . Este parámetro aumenta desde 0 hasta 0,5 con el aumento de la madurez, y alcanza o

supera la fase principal de generación de crudo (equilibrio) en 0,55. Aunque esta relación puede emplearse para cada uno de los esteranos regulares, es ampliamente usada en el C<sub>29</sub>, debido a su fácil identificación en el fragmentograma m/z 217 (Peters et al., 2005; Philp, 1985).

Otro parámetro de madurez obtenido de los esteranos es la proporción entre *aaa*/*αββ*. El *aaa* es producida biológicamente y cambia gradualmente de acuerdo con la madurez a una mezcla de *aaa* y *αββ*. Dado que, para cada especie *aaa* y *αββ* existen los isómeros 20S y 20R, se generan cuatro estereoisómeros para cada uno de los esteranos regulares de C<sub>27</sub> a C<sub>29</sub>. Este parámetro %*ββ* es representado mediante la relación  $\alpha\beta\beta / (\alpha\beta\beta + aaa)$ , los valores se incrementan a medida que aumenta el grado de madurez y va desde valores cercanos a cero hasta aproximadamente 0,7 y alcanza su equilibrio en un rango de 0,67-0,71 (Seifert y Moldowan, 1986).

Los índices de isomerización del esterano pueden verse afectado por las diferencias de facies orgánicas, la meteorización y la biodegradación, lo que supondría la modificación de algunos valores de %20S y %*ββ* como consecuencia de la remoción selectiva del esterano regular 20R (Seifert et al., 1984).

Huang y Meinschein (1979) propusieron que la proporción relativa de los esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub> puede ser representada mediante un diagrama ternario (Figura 11), para identificar ecosistemas. El uso principal del diagrama es distinguir grupos de petróleos crudos de diferentes rocas generadoras o diferentes facies orgánicas de la misma roca generadora (Peters et al., 2005). Si la proporción relativa de esteranos C<sub>27</sub> es mayor en comparación con sus homólogos C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub> puede ser asociada a que el origen de la materia orgánica es predominantemente marino. En cambio, si el esterano C<sub>28</sub> predomina sobre los otros dos, es característico de materia orgánica lacustre, mientras que, si la proporción de C<sub>29</sub> es alta en comparación con los esteranos C<sub>28</sub> y C<sub>27</sub>, es indicativo de materia orgánica terrígena o algas marrones. La presencia de estas algas sugiere un origen continental o de aguas dulces, como lagos, ríos o pantanos (Hunt, 1996).

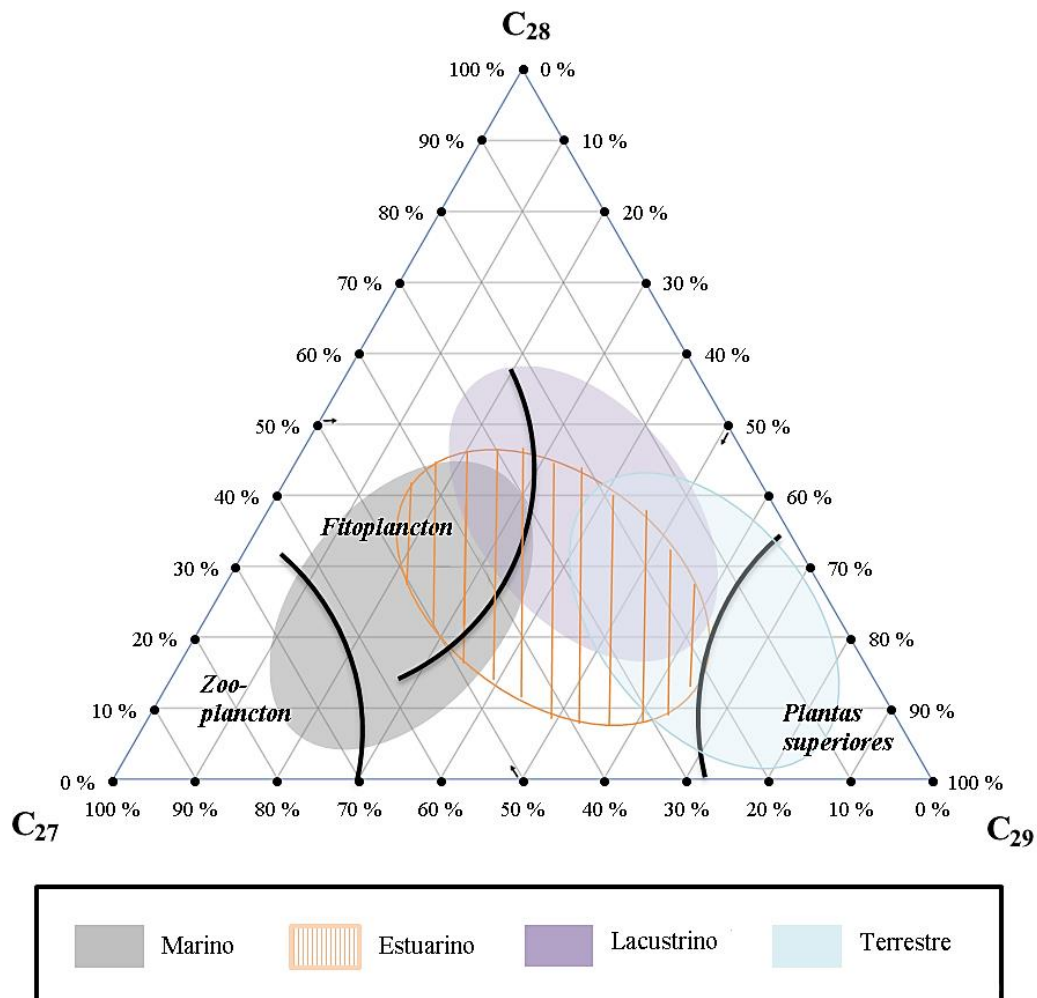


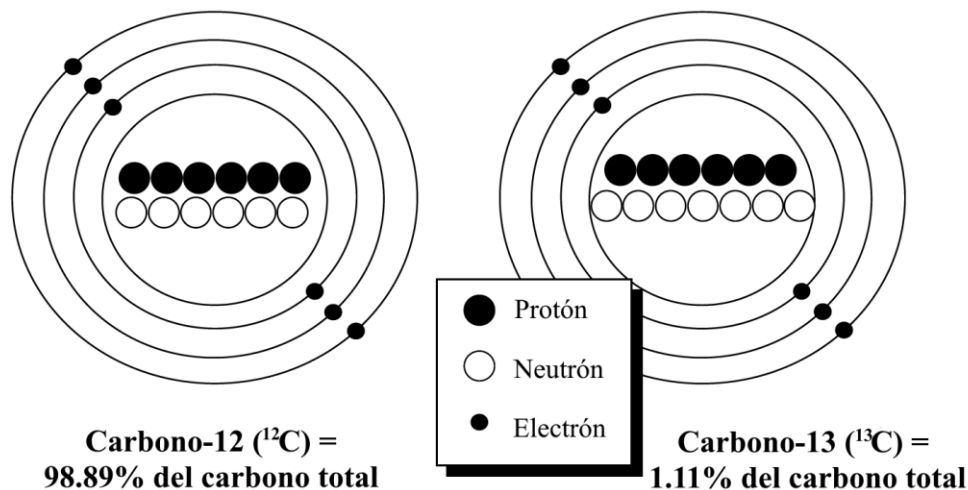
Figura 11. Diagrama ternario de esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  (Huang y Meinschein, 1979).

## 2.2.4 Isótopos estables del carbono.

Los isótopos son átomos cuyos núcleos contienen el mismo número de protones, pero difieren en el número de neutrones. El análisis isotópico en muestras de crudo se centra en el carbono debido a que es un elemento dominante en el petróleo, y se ha investigado en mayor medida dado su relativa facilidad de análisis, mediante técnicas de espectrometría de masa y de compuestos específicos (Peters y Moldowan, 1993).

La Figura 12 muestra la composición subatómica de los dos isótopos estables del carbono. El carbono-12 ( $^{12}\text{C}$ ) y el carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ) se denominan isótopos estables ligeros y pesados, y representan aproximadamente el 98,89% y 1,11% en peso de todo el carbono, respectivamente. El isótopo inestable  $^{14}\text{C}$  (no mostrado) contiene seis protones y ocho neutrones en el núcleo, es radiactivo y representa solo una parte del carbono

natural. Debido a su vida media de aproximadamente 5730 años, el  $^{14}\text{C}$  no se puede medir de manera confiable en muestras de más de 50 000 años de antigüedad (Peters y Moldowan, 1993).



*Figura 12. Comparación de las configuraciones de protones, neutrones y electrones en los isótopos estables del carbono (Peters y Moldowan, 1993).*

Los datos de isótopos estables se presentan como valores delta ( $\delta$ ), que representan la desviación en partes por mil (‰, por mil, o ppt) de un estándar aceptado. Estos valores  $\delta$  para el carbono son un medio conveniente para describir pequeñas variaciones en la abundancia relativa del  $^{13}\text{C}$  en la materia orgánica (Peters y Moldowan, 1993). Un valor  $\delta$  negativo implica que la muestra está agotada en el isótopo pesado en relación con el estándar, mientras que uno positivo significa que la muestra está enriquecida en el isótopo pesado en relación con el estándar (Peters y Moldowan, 1993).

La parte ampliada de la Figura 13 muestra el rango de valores isotópicos de los crudos de diferentes fuentes. La descomposición bacteriana de las plantas produce metano (gas de pantano), que contiene considerablemente menos  $^{13}\text{C}$  que las plantas en descomposición. Peters y Moldowan (1993), Laws et al. (1995) y Riebesell et al. (2000) discuten muchos de los factores que controlan el fraccionamiento de los isótopos estables del carbono durante la producción primaria, incluyendo la tasa de crecimiento y la concentración de dióxido de carbono.

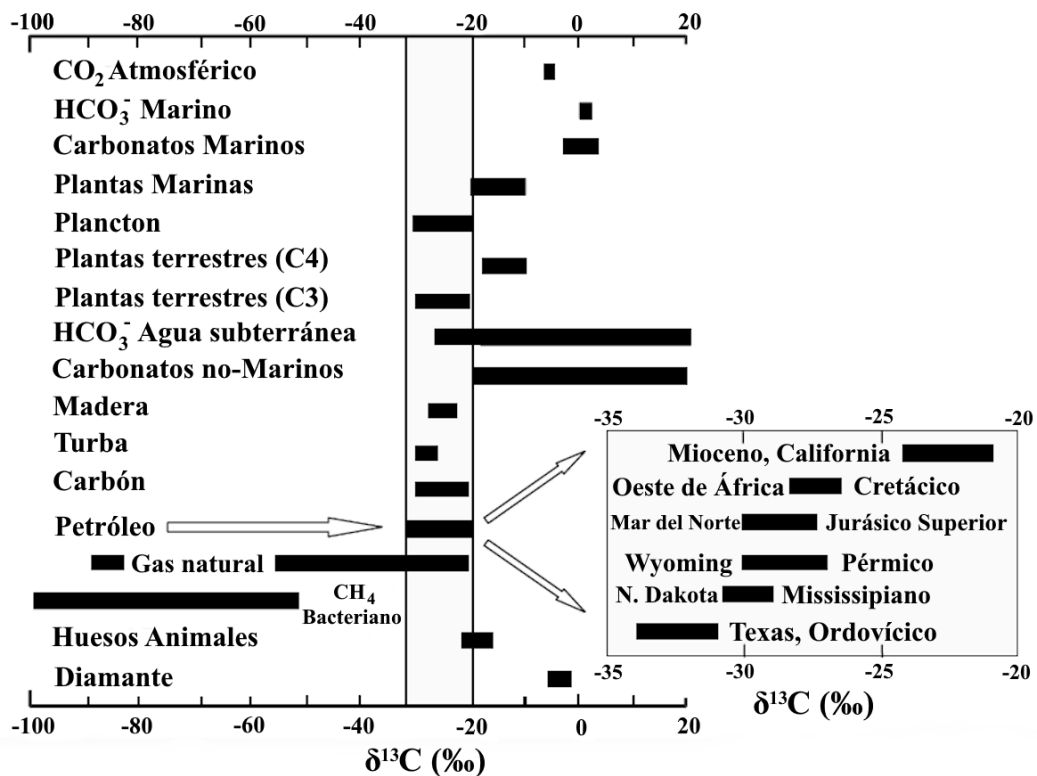


Figura 13. Variaciones en las relaciones de isótopos estables del carbono (estándar VPDB) para diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos (Peters y Moldowan, 1993).

Según Peters y Moldowan (1993), el análisis de las proporciones de isótopos estables del carbono puede usarse para correlacionar crudos entre sí. De esta manera, se respalda una correlación positiva cuando los crudos de madurez similar difieren en no más de 2-3‰. Sin embargo, si la variación es de más de 3‰, generalmente proceden de diferentes rocas madre, aunque existen diversas excepciones, como es el caso de crudos maduros (Mc Carthy et al., 2011).

Es importante conocer que la madurez térmica puede alterar la abundancia de isótopos de carbono, como es el caso del rango de diferencia de 3,6‰ que se observa en los aceites menos maduros a los más maduros en la cuenca Big Horn, Wyoming (Chung et al., 1981). Además, pueden ocurrir grandes variaciones en los crudos de una roca generadora, especialmente en aquellas caracterizadas por cambios importantes en las facies orgánicas (Hwang et al., 1989).

Para los petróleos de las rocas generadoras depositadas en ciertos ambientes deposicionales restringidos, pueden ocurrir grandes variaciones isotópicas, aparentemente sin grandes diferencias en el tipo de materia orgánica contribuyente



(Peters y Moldowan, 1993). Un ejemplo extremo de esto es la variación de 8,1‰ en la materia orgánica del Ordovícico medio, la cual se refleja en la composición isotópica de los aceites relacionados (Hatch et al., 1987). Esta variación fue causada por la circulación limitada del agua y la productividad orgánica variable, así como sus efectos sobre el ciclo del carbono por parte de los organismos vivos, en lugar de cambios en el tipo de materia orgánica (Peters y Moldowan, 1993).

Respecto al estudio de las proporciones isotópicas de carbono estables de los hidrocarburos aromáticos y saturados. Estas pueden utilizarse para distinguir muchos petróleos crudos marinos y terrígenos (Peters y Moldowan, 1993). Esta distinción se refiere a la procedencia de la materia orgánica, no al ambiente de depósito. Por ejemplo, en la Figura 14 se muestran las proporciones de isótopos de carbono estable para las familias de crudo del este de Indonesia representadas en el diagrama de Sofer, donde las edades inferidas de la roca fuente para cada grupo son las siguientes: 1) Jurásico medio-inferior, 2) Terciario (oleano superior), 3) Terciario (oleano inferior); 4, Triásico-Jurásico. Se observa que muchas rocas generadoras depositadas en ambientes marinos deltaicos se encuentran dominadas por materia orgánica terrígena alóctona y producen petróleo crudo como se traza en el campo terrígeno del diagrama (Peters y Moldowan, 1993; Sofer, 1984).

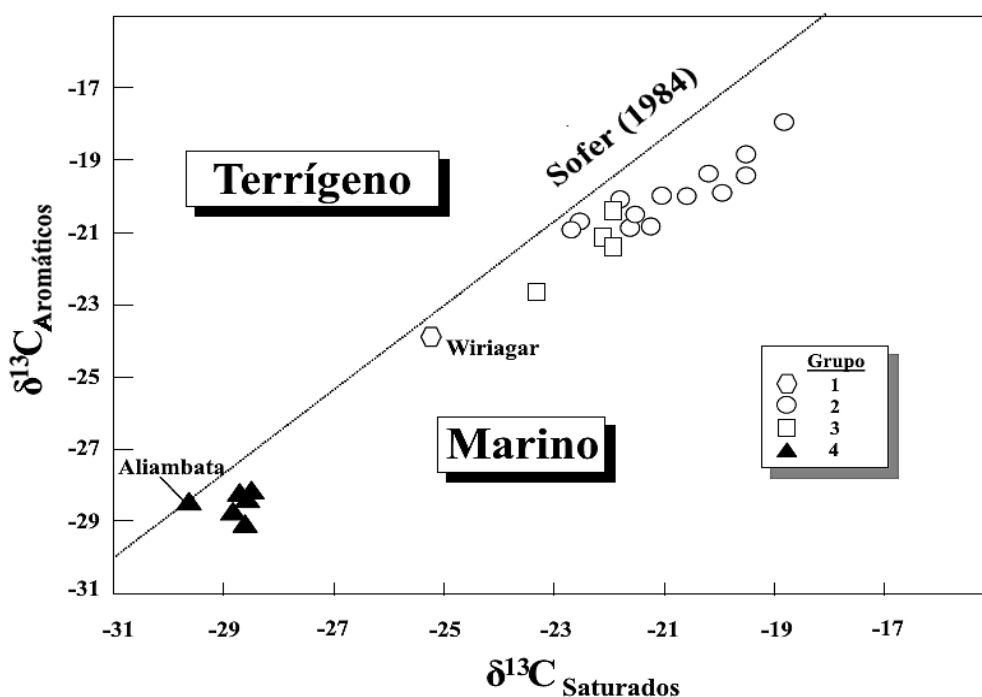


Figura 14. Diagrama de Sofer para familias de crudo en el este de Indonesia (Peters et al., 1999).

La relación isotópica para los petróleos terrígenos difiere respecto a los marinos, y puede formalizarse mediante un parámetro estadístico denominado variable canónica (Ecuación 4) (Sofer, 1984).

$$CV = -2.53\delta^{13}C_{sat} + 2.22\delta^{13}C_{aro} - 11.65 \quad (4)$$

Donde CV es la variable canónica basada en el análisis discriminante por pasos de 339 crudos no biodegradados. Un CV superior a 0,47 indica principalmente crudos terrígenos cerosos, mientras que valores inferiores a 0,47 indican principalmente crudos marinos no cerosos (Sofer, 1984). El CV representa la distancia perpendicular de una muestra desde la mejor línea de separación entre los petróleos terrígenos y marinos en gráficos de  $\delta^{13}C_{saturados}$  versus  $\delta^{13}C_{aromáticos}$ . Un CV más negativo indica más aporte marino y viceversa (Peters y Moldowan, 1993).

### 2.2.5 Migración y acumulación.

La migración comprende el proceso de transporte del petróleo generado desde la roca madre hasta la zona de acumulación como se muestra en la Figura 15 (Tissot y Welte, 1984). Killops y Killops (2005) reconocen tres tipos de migración; primaria, secundaria y terciaria.

- a) **Migración primaria.** La migración primaria es la primera fase del proceso de migración de hidrocarburos. En esta etapa, los hidrocarburos generados en la roca madre de grano fino y baja permeabilidad, son expulsados hacia rocas sedimentarias porosas que tienen una permeabilidad mucho mayor (Speight, 2006).

Durante la migración primaria, el gas y el petróleo viajan juntos como una sola fase líquida debido a las altas presiones presentes en la roca generadora, que suelen ser más altas que la presión del punto de burbuja, en la cual los gases comienzan a liberarse del líquido (Ungerer et al., 1990; Waples, 1985).

Según Ungerer et al. (1988), el mecanismo de migración primaria consiste en un proceso de tres etapas como se describe a continuación:

- *Etapas 1.* Durante esta etapa el querógeno permanece inmaduro y aún no ha generado petróleo. Esto se debe a que la presión dentro de los poros de la roca madre es mayor que la presión en los poros de las rocas adyacentes, por lo que el agua contenida en la roca madre drenará hacia las rocas permeables vecinas, ocasionando una disminución en el volumen de la roca madre (Bordenave, 1993).
  - *Etapas 2.* A comienzos de la catagénesis, el crudo comienza a formarse dentro de la roca madre, pero no en cantidades suficientes como para formar una fase orgánica continua, por lo que la presión capilar se opone a su expulsión (Escobar, 2008).
  - *Etapas 3.* En un nivel avanzado de la catagénesis, se expulsa gran parte del agua presente originalmente en la roca madre, y el crudo finalmente logra constituir una fase continua en ciertas porciones de la roca madre. Una vez alcanzada esta etapa la presión capilar deja de ser una barrera para la expulsión del petróleo de la roca madre, debido al aumento de la presión en el interior de esta, de tal forma que el crudo logra su salida hacia rocas de mayor porosidad y permeabilidad (Bordenave, 1993; Escobar, 2008).
- b) Migración secundaria.** La migración secundaria consiste en el movimiento de los componentes del petróleo expulsado de la roca madre, como una única fase continua de fluido, a través de rocas permeables cuyos poros están saturados con agua (Escobar, 2008). En la mayoría de los casos, las diferencias de permeabilidad entre las capas estratigráficas adyacentes inhiben la migración, por lo que el petróleo fluye a lo largo de los estratos permeables en dirección de la presión decreciente (Killops y Killops, 2005).

Los factores que controlan la migración secundaria son la flotabilidad, la presión capilar y el flujo hidrodinámico (England y Fleet, 1991). En condiciones esencialmente hidrostáticas la única fuerza impulsora para la migración secundaria es la flotabilidad. Sin embargo, con frecuencia hay un flujo de agua en

las rocas sedimentarias, que modifica el flujo flotante del petróleo a través de los estratos permeables, dependiendo de la dirección ascendente o descendente del flujo de agua, este puede acelerar o retardar la migración secundaria de los hidrocarburos (Killops y Killops, 2005). El flujo de petróleo o gas se detiene cuando la presión capilar supera la flotabilidad, debido a una disminución de la porosidad y la permeabilidad, quedando atrapados. El petróleo atrapado en el yacimiento representa un estado de equilibrio entre las fuerzas impulsoras (flotabilidad o flujo de agua) que requieren mover el petroero y las presiones capilares que resisten este movimiento (Tissot y Welte, 1984).

La migración secundaria culmina con la acumulación del petróleo, gas o la mezcla de ambos, confinados en la parte más alta disponible de una trampa (Tissot y Welte, 1984). Una trampa consta de tres elementos importantes las cuales son, (1) su cercanía a una ruta de migración de petróleo; (2) la permeabilidad de su roca sellante; y (3) su tamaño (Hunt, 1996).

c) ***Migración terciaria.*** La migración terciaria es un proceso en el cual el crudo y/o gas previamente entrampado se mueve hacia una nueva trampa donde se acumula (Hunt, 1996).

Este fenómeno ocurre debido a eventos tectónicos como la generación de fallas o plegamientos, que pueden provocar la redistribución del crudo y el gas, resultando en una fase adicional de migración, y dando lugar a una nueva acumulación (Tissot y Welte, 1984).

La acumulación se refiere a la concentración de hidrocarburos migrados en una configuración geológica relativamente inmóvil, donde pueden conservarse durante largos períodos de tiempo. Las trampas son los medios por los cuales se detiene la migración y se produce la acumulación (Waples, 1985). El tamaño de una acumulación de petróleo está relacionado con el área de la roca madre de la cual se generó (área de drenaje) y, por lo tanto, con la distancia de migración que los hidrocarburos han recorrido hasta alcanzar la trampa. (Killops y Killops, 2005).

Las acumulaciones de petróleo se encuentran generalmente en rocas clásticas o detríticas, incluyendo areniscas y limolitas. Las trampas en rocas clásticas comprenden alrededor del 65% de todas las acumulaciones de petróleo, y un 30% se encuentran en yacimientos carbonatados. El resto se encuentra en yacimientos de lutitas fracturadas, rocas ígneas y metamórficas, etc. (Tissot y Welte, 1984).

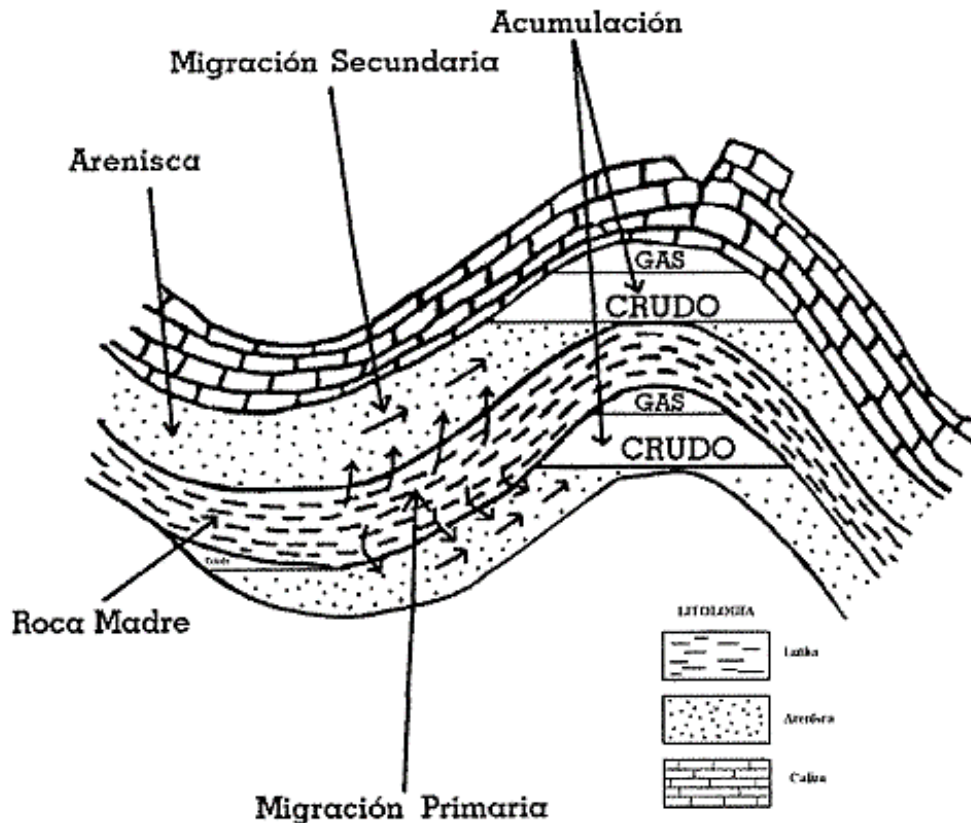
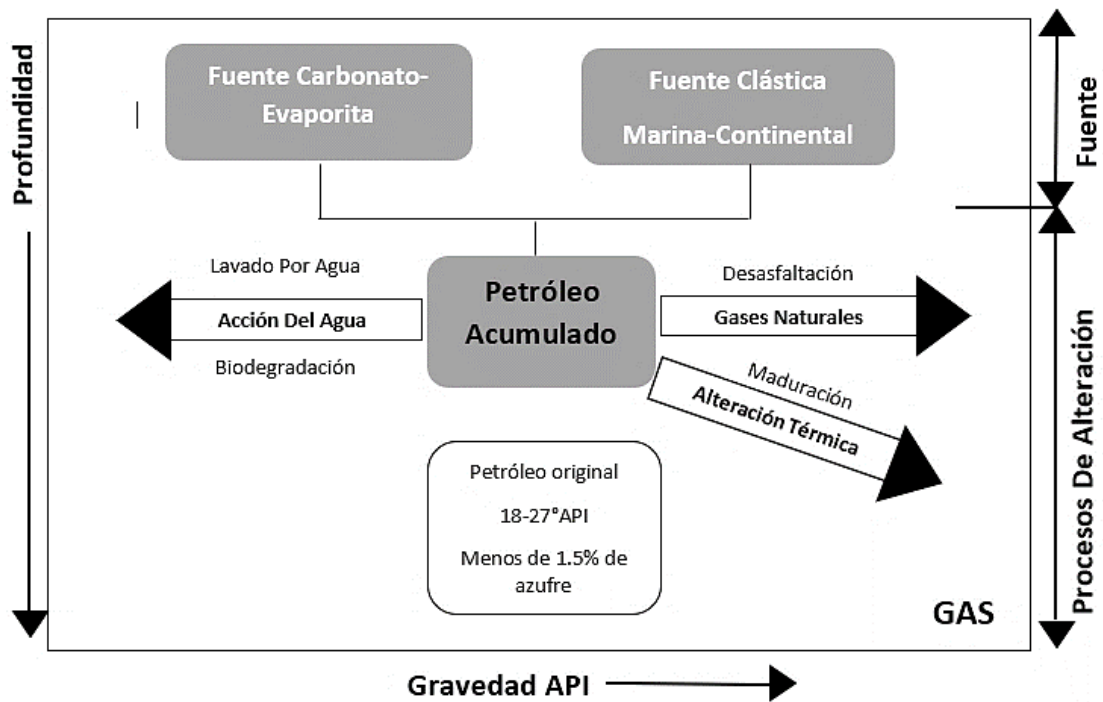


Figura 15. Procesos de migración y entrapamiento del petróleo (Tissot y Welte, 1984).

### 2.2.6 Procesos de alteración sobre el crudo.

Los principales procesos de alteración son la interacción química fluido-roca, maduración térmica, desasfaltado, biodegradación, segregación por gravedad y lavado por agua, como se visualiza en la Figura 16. Estos procesos de alteración pueden tener un impacto considerable en la composición, calidad, y las propiedades del petróleo acumulado en el yacimiento (Evans et al., 1971; Hunt, 1996; Tissot y Welte, 1984). Comprender estos procesos y sus efectos es fundamental para la caracterización y evaluación adecuada de los yacimientos de petróleo.



*Figura 16. Modelo para predecir la calidad del petróleo de acuerdo con los procesos de alteración que pueden afectar a los crudos después de su acumulación (Bailey et al., 1974).*

- a) **Interacción química fluido-roca.** Este proceso de alteración se basa en la diferencia de polaridad de las fracciones constituyentes del bitumen (Zhao-an y Philp, 1987). Los compuestos polares, como las resinas y asfaltenos, tienen una mayor afinidad por los minerales de arcilla, lo que resulta en su retención en la roca madre durante la expulsión de los fluidos. Por lo tanto, el petróleo que no pudo abandonar la roca madre queda con una mayor concentración de estos compuestos polares, mientras que el petróleo expulsado tiene una mayor concentración en hidrocarburos saturados y aromáticos (Bonilla y Engel, 1986; Chakhmakhchev et al., 1983; Escobar, 2008).
  
- b) **Alteración térmica.** La alteración térmica se genera bajo la influencia del calor en el subsuelo. A medida que aumenta la profundidad de enterramiento, también aumenta el gradiente geotérmico. Este aumento de temperatura ocasiona que los yacimientos de petróleo contengan una mayor cantidad de hidrocarburos de bajo peso molecular, debido al desproporcionamiento (craqueo y policondensación) de compuestos aromáticos y resinas en hidrocarburos ligeros (Tissot y Welte, 1984).

El intervalo de temperatura para que este proceso tenga lugar está entre 160 y 200 °C, considerando un gradiente geotérmico normal (Kartsev, 1964). En las últimas instancias de la maduración térmica, a temperaturas más elevadas solo se encuentra metano junto con pirobitumen, generado por procesos de craqueo térmico (Bailey et al., 1974).

- c) **Desasfaltación.** La presencia de hidrocarburos livianos y gases en los yacimientos de petróleo de gravedad API medio o pesado disuelve parte de los asfaltenos presentes en el crudo. A medida que estos hidrocarburos livianos se separan o se evaporan del crudo, la solubilidad de los asfaltenos disminuye y se produce su precipitación, formando una fase sólida. Esto ocurre como consecuencia de la alteración térmica del petróleo o debido a una carga de moléculas de bajo peso molecular durante la migración secundaria (Tissot y Welte, 1984).

La cantidad de asfaltenos precipitados es correlacionable con la cantidad de gas disuelto en el petróleo. La relación gas: petróleo en solución (GOR) es una medida de la cantidad de gas inyectado en el yacimiento, mientras que la gravedad específica del petróleo es una medida de su contenido en asfaltenos (Evans et al., 1971).

Según Evans et al. (1971) es posible distinguir entre el desasfaltado de gas y alteración térmica, ya que, esta última se produce a escala regional, mientras que el desasfaltado por la inyección de gas es más localizado, y los yacimientos vecinos pueden producir petróleo en lugar de condensados (Tissot y Welte, 1984).

- d) **Segregación por gravedad.** Este proceso consiste en la modificación de la composición del crudo por la acción de la gravedad. Este fenómeno ocurre debido a las diferencias de densidad entre los componentes del petróleo. Los hidrocarburos más ligeros, al tener una densidad menor, tienden a ascender hacia la parte superior del yacimiento, mientras que los compuestos más pesados se acumulan en la base de la columna de petróleo (Escobar, 2008; Lira-Galeana et al., 1994; Tissot y Welte, 1984).

- e) Lavado por agua.* Este proceso se produce cuando el agua interactúa con el crudo, lo que resulta en la generación de crudos más pesados, debido a la remoción gradual de los componentes de bajo peso molecular presentes en el petróleo (Evans et al., 1971). La susceptibilidad de los hidrocarburos individuales al lavado con agua puede evaluarse a partir de sus solubilidades, afectando más a los hidrocarburos ligeros que a los más pesados, y más a los aromáticos que a las parafinas ramificadas y cíclicas (Bailey y Krouse, 1973).
- f) Biodegradación.* Este proceso se refiere a la alteración microbiana que comúnmente es observable en yacimientos de petróleo, situados en zonas invadidas por aguas de formación meteóricas derivadas de la superficie. Por lo tanto, suele estar asociado al proceso de lavado por agua explicado anteriormente. Ambos procesos de alteración no están necesariamente acoplados, pero en esencia se observan frecuentemente combinados, debido a que tanto la biodegradación como el lavado por agua inician por la acción de agua subsuperficial en movimiento (Connan, 1984; B. Tissot y Welte, 1984).

Las aguas meteóricas transportan oxígeno disuelto y microorganismos al yacimiento, poniéndolos en contacto con la interfase agua-petróleo. Bajo condiciones aeróbicas, estos microorganismos utilizan selectivamente determinados tipos de hidrocarburos como alimento, eliminando parcial o totalmente los *n*-alcanos, alcanos ligeramente ramificados y posiblemente cicloalcanos de bajo anillo y compuestos aromáticos (Tissot y Welte, 1984).

En condiciones anaeróbicas, ciertos tipos de bacterias reducen el sulfato para satisfacer su demanda de oxígeno (Connan, 1984). El azufre reducido resultante de esta actividad puede presentarse en diferentes formas dependiendo del ambiente geoquímico (Rogers et al., 1972). En algunos domos salinos asociados con petróleo biodegradado, se ha formado azufre elemental. En ambientes ricos en metales, se producen sulfuros de hierro, zinc, plomo, etc., en asociación con petróleo crudo alterado (Connan y Orgeval, 1976). En otras situaciones, parte del azufre extraído del sulfato puede reaccionar con hidrocarburos para producir aceites y alquitranes ricos en azufre (Tissot y Welte, 1984).

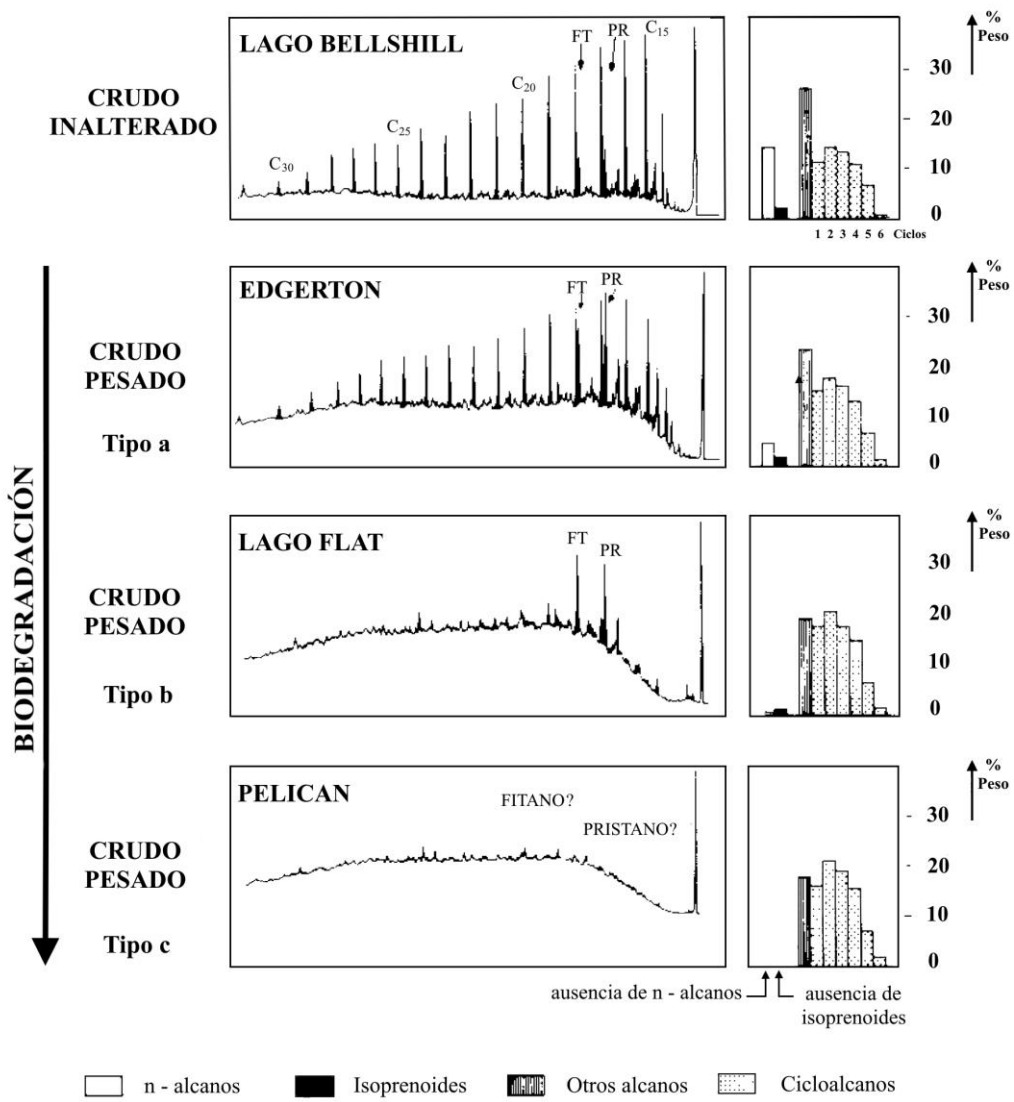


La eliminación selectiva de hidrocarburos por las bacterias parece producirse aproximadamente en la siguiente secuencia: *n*-alcanos (por debajo de  $n\text{-C}_{25}$ ), alcanos isoprenoides, cicloalcanos de anillo bajo y aromáticos (Tissot y Welte, 1984). Aunque se han presentado algunas pruebas de que, en casos de degradación severa, se eliminan incluso los esteranos tetracíclicos en comparación con los triterpanos pentacíclicos (Alimi, 1977; Reed, 1977).

Adicionalmente, Bailey y Krouse (1973) sugieren que las células bacterianas proteicas pueden aumentar el contenido de nitrógeno de los asfaltenos y afirman que esta fracción del bitumen se forma como subproducto de la biodegradación de los hidrocarburos, aumentando su proporción en los crudos. En general, este proceso de alteración solo ha sido reportado a temperaturas de yacimiento inferiores a 150 °F, debido a que el crecimiento de las bacterias puede verse inhibido por encima de este límite de temperatura (Tissot y Welte, 1984).

La Figura 17 muestra el efecto de la biodegradación en tres niveles diferentes de alteración en comparación con una muestra de crudo inalterada. El crudo del lago canadiense Bellshill es representativo de los crudos inalterados, en los cuales los *n*-alcanos dominan claramente sobre todos los demás compuestos de hidrocarburos saturados. Por otro lado, el crudo pesado de Edgerton, correspondiente a la formación Mannville, ubicada en el estado de Minnesota (EE. UU), se caracteriza por una pérdida de *n*-alcanos, lo que resulta en un aumento relativo de isoprenoides, pristano y fitano (Deroo et al., 1974).

Un caso de alteración más pronunciada corresponde al crudo del lago de Alaska denominado Flat Lake, donde no quedan *n*-alcanos, y los alcanos de cadena más abundantes son el pristano y el fitano. Por último, en el crudo pesado Pelican ubicado en el campo canadiense Wabiskaw, se observa una alteración grave en la cual incluso el pristano y el fitano han sido completamente eliminados por los microorganismos. Durante toda esta secuencia de degradación, la distribución de los cicloalcanos de 1 a 5 anillos permanece prácticamente inalterada (Deroo et al., 1974; B. Tissot y Welte, 1984).



*Figura 17. Biodegradación de n-alcamos, isoprenoides y otros alcanos ramificados y cicloalcanos en la cuenca sedimentaria del oeste de Canadá (Deroo et al., 1974).*

## **CAPÍTULO III: METODOLOGÍA**

La metodología de investigación utilizada en este trabajo es de carácter no experimental, de tipo correlacional con un enfoque tanto cuantitativo como cualitativo, el cual se sustentó en graficar, analizar, e interpretar los datos obtenidos de los análisis geoquímicos de laboratorio. Estos datos fueron evaluados en función de los valores de referencia característicos de cada ambiente sedimentario.

### **3.1 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS**

En este trabajo de investigación se analizaron cinco muestras de crudo provenientes de los niveles productores individuales “B”, “C”, “D”, y “E” de la formación Socorro del campo Pacoa, las cuales fueron recolectadas y proporcionadas por la Agencia de Regulación y Control Hidrocarburífero (ARCH) del Ecuador, en frascos de vidrio de color ámbar para evitar la fotooxidación. Previo a su análisis, los sedimentos y el agua fueron separados completamente de las muestras de crudo mediante la adición de benceno (relación muestra/solvente 1:1) y posterior centrifugación.

### **3.2 ANÁLISIS DE CRUDOS**

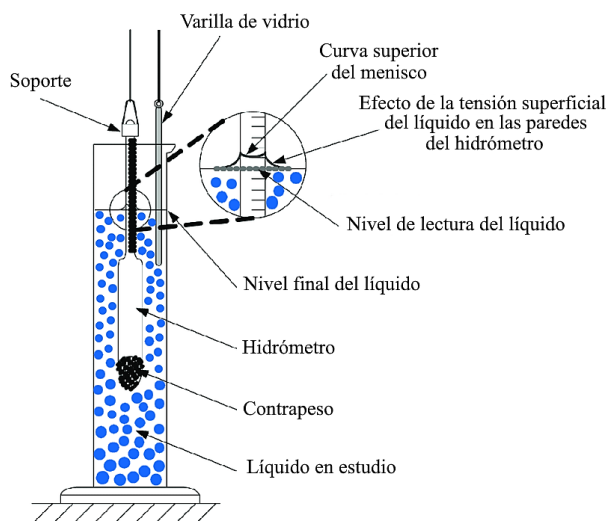
Para garantizar la exactitud de los resultados y dado que los laboratorios de la carrera de Petróleos de la Universidad Estatal Península de Santa Elena no cuentan con los equipos necesarios para realizar los análisis geoquímicos de biomarcadores, isotopía del carbono y trazas de metales. Estos fueron realizados por la empresa Geophysical, Petrophysical and Geological Services (GPG) con sede en Quito, Ecuador.

#### **3.2.1 Gravedad API.**

Los grados API se determinaron empleando el método del hidrómetro, de acuerdo con la norma ASTM D287-12B de 2012. Como se observa en la Figura 18, este método consiste en utilizar un hidrómetro de vidrio de tipo plano largo (1H a 10H) de acuerdo

con las especificaciones de la norma ASTM E 100, una probeta de 25 mm de diámetro interno y un termómetro con un rango de medición total de -5 a 215 °F. Para realizar la medición, la muestra de crudo fue transferida cuidadosamente a una probeta cilíndrica, evitando la formación de burbujas de aire. Posteriormente, se introdujo el hidrómetro en la muestra hasta que este alcanzara su posición de equilibrio y quede flotando libremente.

Una vez que el hidrómetro se mantuvo completamente estacionario y alejado de la pared del cilindro, se leyó la escala para determinar la gravedad API, que es el punto donde el nivel del líquido intercepta la escala del hidrómetro. Los grados API medidos a temperatura de laboratorio fueron reportados a temperatura estándar (60 °F) mediante los factores de corrección de las tablas 5A o 5B de la guía ASTM D1250 de 2008.



*Figura 18. Hidrómetro sumergido (Ramos, 2011).*

### **3.2.2 Separación SARA.**

Las muestras de crudo fueron separadas en sus fracciones constituyentes; saturados (SAT), aromáticos (ARO), resinas (RES) y asfaltenos (ASF). Inicialmente, los asfaltenos fueron separados de los maltenos por precipitación, mediante la adición de *n*-heptano en frío a los viales con crudo, en una relación 1:40 v/v (crudo/*n*-heptano) de acuerdo con el método estándar ASTM D3279 de 2010.

Posteriormente, la mezcla resultante fue sometida a agitación por ultrasonido por un tiempo aproximado de 15 minutos, para después dejarla en reposo durante 8 horas. Una vez finalizado el periodo de reposo, las muestras se colocaron en la centrifugadora

durante 10 minutos a 5000 rpm, para separar los máltenos de los asfaltenos con la ayuda de una pipeta Pasteur. Seguidamente, los asfaltenos fueron lavados con *n*-heptano en frío y colocados nuevamente en la centrifuga para extraer los máltenos ocluidos. Luego de este proceso, los asfaltenos fueron secados en atmosfera de nitrógeno durante un periodo de 24 horas para luego ser cuantificados. Los sucesivos lavados de la fracción asfáltica fueron reunidos y adicionados a la fracción de los máltenos (Villanueva et al., 2013).

Los máltenos obtenidos fueron separados en sus tres fracciones (saturados, aromáticos y resinas) mediante la técnica de cromatografía líquida de adsorción en columna. Para este análisis, se empacaron columnas de 30 cm de longitud con sílica gel y alúmina activada en relación aproximada de 1:6 (De La Cruz et al., 1997).

La fracción de saturados fue eluida utilizando *n*-hexano como fase móvil (Figura 19). Los hidrocarburos aromáticos fueron separados monitoreando su frente de fluorescencia mediante el uso de una lámpara UV, y adicionando una mezcla de tolueno/diclorometano (7:3 v/v), hasta que la coloración naranja-amarilla característica de los aromáticos desapareció totalmente de la sílica activada. Por último, la fracción de resinas fue eluida con una mezcla diclorometano/metanol (1:1 v/v). Cada fracción fue secada bajo una corriente de nitrógeno, para luego ser cuantificada (De La Cruz et al., 1997).

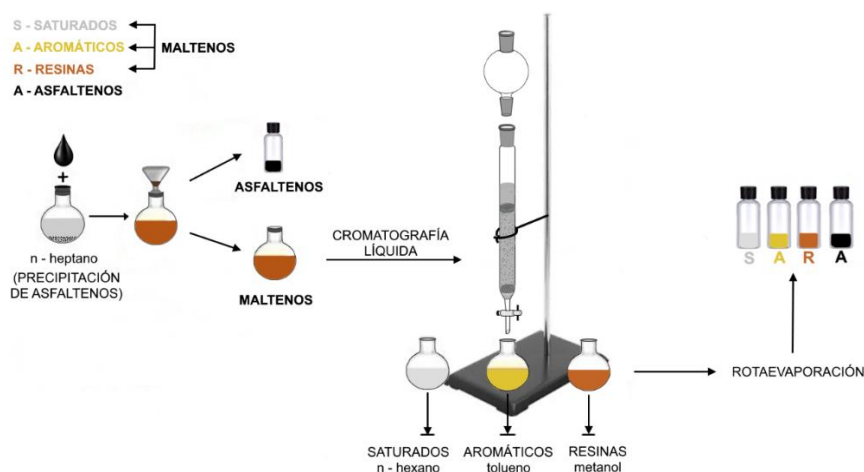


Figura 19. Proceso de análisis SARA especificado por la ASTM-D3279 (Dembicki, 2022).

Para garantizar la pureza de las fracciones, todas ellas fueron recromatografiadas, los saturados fueron individualmente eluidos con *n*-hexano para eliminar posible contaminación con aromáticos, y en otra columna fueron eluidos los aromáticos con

tolueno-diclorometano 7:3 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 en viales de 2 ml (Barman et al., 2000).

### 3.2.3 Análisis de Biomarcadores.

El análisis de biomarcadores se realizó sobre la fracción de hidrocarburos saturados mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) (Figura 20). Este análisis se llevó a cabo en 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 de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno, y 0,1  $\mu\text{m}$  de espesor de película. Se utilizó Helio como gas portador a una razón de 1 ml/min. Las condiciones de funcionamiento del cromatógrafo de gases fueron las siguientes: la temperatura inicial del horno fue de 50°C, ascendiendo con una tasa de 2,5 °C/min hasta 300°C, manteniéndose durante 70 minutos (Kiepper et al., 2014; Márquez et al., 2022).

El espectrómetro de masas fue operado en el modo de ionización electrónica con electrones de 70 eV. La adquisición de los cromatogramas se realizó con un analizador cuadrupolar que opera en el modo full Scan (barrido completo de radiofrecuencia en el rango de masas  $m/z$  45 –500). La escala de masas se calibró diariamente con perfluorotributilamina en condiciones de autoajuste (Stashenko et al., 2014). El procesamiento de los datos se realizó con el software “GC-MS Solution”.

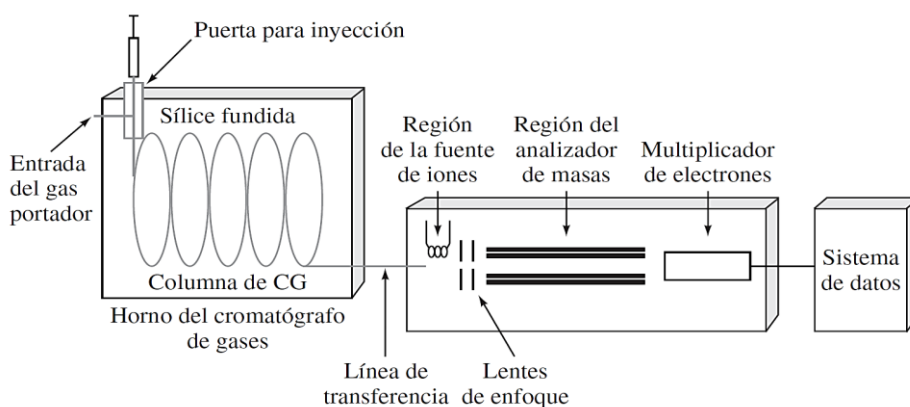


Figura 20. Esquema de un sistema de CG-EM capilar típico (Skoog et al., 2007).

En cuanto a la fracción de hidrocarburos saturados utilizados en el presente trabajo, se analizaron los iones:  $m/z$  99 (*n*-alcanos e isoprenoides),  $m/z$  191 (tricyclopiprenanos y hopanos) y  $m/z$  217 (esteranos regulares) (Philp, 1985).

### **3.2.4 Determinación de azufre total y metales.**

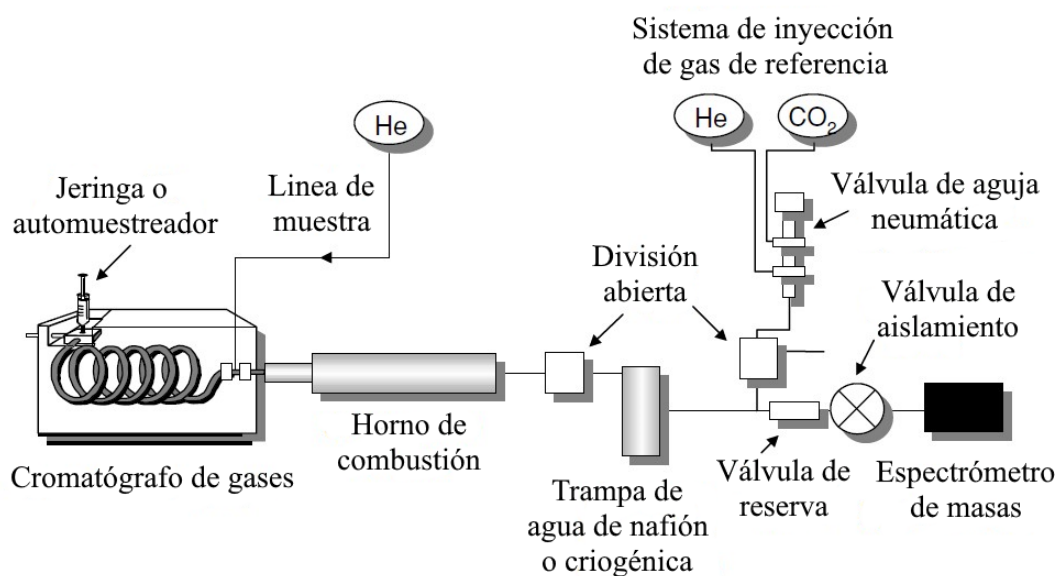
El análisis del contenido de azufre y las relaciones V/Ni en los crudos se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (XRF), siguiendo los procedimientos estándar de la norma ASTM D4294 de 2010, utilizando un equipo de la marca *Panalytical* modelo Axios. Este equipo consta de un generador de Rayos-X, con rangos operativos de voltaje y amperaje de 20-60 kV y 10-160 mA respectivamente, aplicando tiempos de irradiación de 200 segundos y una salida de Rh 4 kW. El tubo de rayos X (SST-Max) actúa como fuente e irradia directamente la muestra, y la fluorescencia procedente de la muestra se mide con un detector de dispersión de energía. Este detector de dispersión de energía en combinación con un analizador multicanal, recolecta simultáneamente la radiación de fluorescencia emitida por la muestra, y luego separa las diferentes energías de la radiación característica de cada uno de los diferentes elementos de la muestra, para luego ser cuantificada la concentración de metales en ppm, y azufre porcentual (Skoog et al., 2007).

### **3.2.5 Análisis isotópicos del carbono.**

Tanto para el crudo total como para todas las fracciones SARA, a excepción de los asfaltenos, se determinó el valor isotópico  $^{13}\text{C}$  utilizando un espectrómetro de masas de relación isotópica de Thermo Finnigan modelo Mat Delta C, acoplado a un analizador elemental marca Thermo Finnigan 1112. Este sistema empleado es análogo al monitor de relación isotópica/cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (IRM/GCMS) ilustrado por Peters, Walerts, y Moldowan (2005), como se observa en la Figura 21.

Los materiales de referencia empleados para el procedimiento fueron sacarosa (IEA-CH6), polietileno (IAEA CH7), grafito (USGS 24) y óleo (NBS-22). La relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  es reportado en notación " $\delta$ " mientras que  $\delta^{13}\text{C}$  se refiere al material de referencia PDB (Pee Dee Belemnite) (Peters et al., 2005).

La introducción de las muestras en el IRMS se realizó vía flujo continuo, mediante el uso del analizador elemental (EA), que funciona con un flujo de He de 80 a 120 ml/min. Las muestras y los patrones fueron pesados en cápsulas de estaño para luego colocarlas en el automuestrador del analizador elemental. En este punto, caen en un reactor de combustión a 900 °C, que posee una zona de oxidación (CoO<sub>4</sub> / Ag y CuO), generándose ciertos productos que son dirigidos al reactor de reducción (cobre metálico) a 680°C. La mezcla de gases que emergen del reactor (N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O), es transportada a una trampa de agua de perclorato de magnesio Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> para absorber todo el agua, de manera que los gases (N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, y CO<sub>2</sub>) fluyan hacia la columna cromatográfica a 45°C, los cuales son separados e introducidos al espectrómetro a través de la interfaz de flujo continuo (ConFlo III), para finalmente ser analizadas las relaciones isotópicas del carbono en forma de CO<sub>2</sub> en el IRMS (Guerrero y Berlanga, 2000).



*Figura 21. Diagrama representativo de un monitor de relación isotópica/cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (IRM/GCMS) para el análisis de isótopos específicos de compuestos (CSIA) (Peters et al., 2005).*



# CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 4.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CRUDOS

### 4.1.1 Composición SARA, gravedad específica y azufre total.

La mayoría de los crudos analizados presentan gravedades API que varían entre 24° y 35°, además de composiciones relativamente similares. Los valores porcentuales de saturados (SAT) oscilan entre el 66 y 72%; los aromáticos (ARO) entre 10 y 21%; mientras que los compuestos polares (resinas más asfáltenos) entre el 10 y 18%, como se muestran en la Tabla 3. No obstante, el crudo Mata Chivato presenta una gravedad API inferior a 20° y una composición marcadamente diferente a los crudos restantes. Esta muestra reporta un porcentaje de saturados por debajo del 60%, mientras que se observa una concentración del 28% en la fracción de aromáticos, y un valor porcentual de componentes polares en torno al 13%, siendo clasificado como crudo pesado según Tissot y Welte (1984).

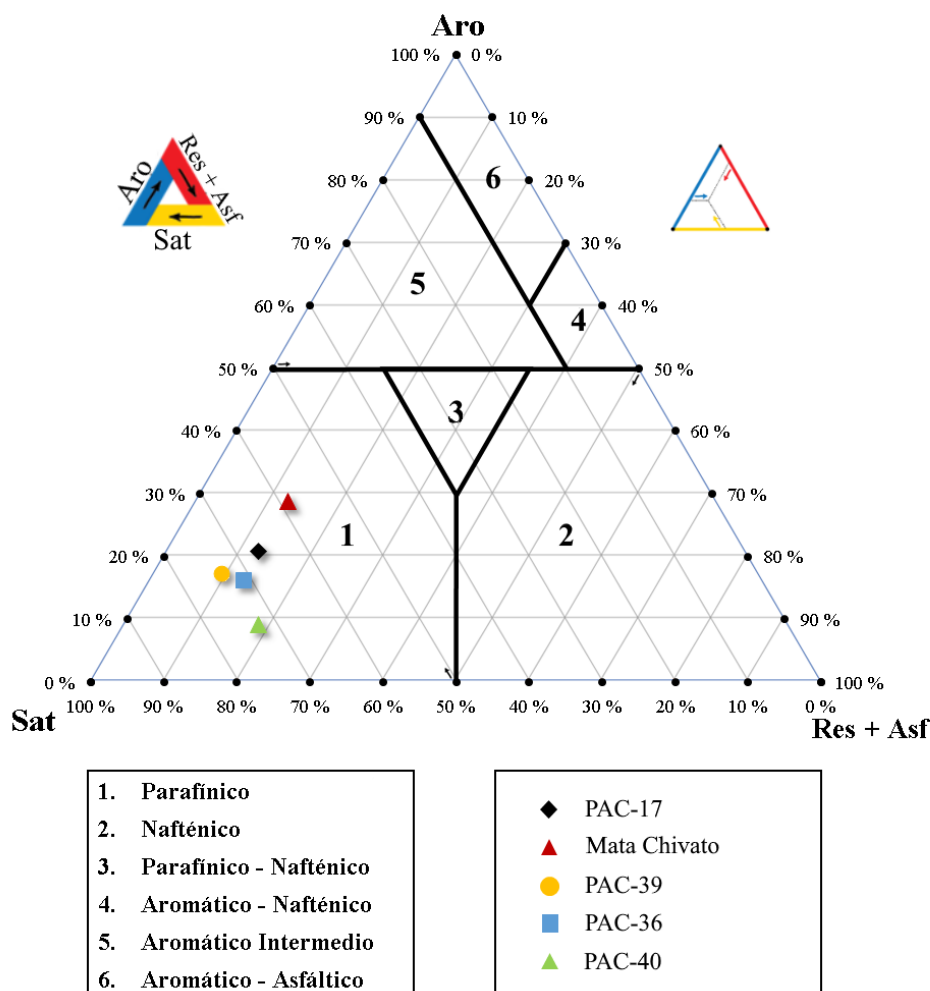
Las diferencias de gravedad API entre las muestras bajo estudio y las características observadas en la composición del crudo Mata Chivato, podrían estar asociadas a las variaciones de profundidad de la formación Socorro en cada ubicación de donde estas muestras fueron obtenidas, y a procesos de alteración del crudo acumulado como la degradación microbiana (Hakimi et al., 2011). Esto último se fundamenta en que dicho reservorio se encuentra a profundidades menores a 1800 ft y, dado que el gradiente geotérmico en el campo Pacoa no supera los 0,72 °F/100 ft, la temperatura máxima a esta profundidad sería de aproximadamente 93 °F. Debido a que el límite para el crecimiento de bacterias se encuentra en torno a 150 °F, los crudos provenientes de la formación Socorro son claramente susceptibles a la biodegradación (Barba, 2017; Tissot y Welte, 1984).

*Tabla 3. Lista de muestras de crudo analizadas; gravedad API, Porcentajes SARA,  $\delta^{13}C$  (‰) en las fracciones SARA, concentraciones de V y Ni (ppm), y contenido de azufre (%).*

Muestra	° API	SAT	ARO	RES	ASF	S	V	Ni	V/Ni	$\delta^{13}C_{Sat}$	$\delta^{13}C_{Aro}$
PAC-17	23.8	66.3	20.9	8.8	4.0	0.06	8.0	4.2	1.90	-22.1	-21.3
Mata Chivato	17.2	58.4	28.9	10.1	2.6	0.05	7.4	3.8	1.94	-22.0	-21.0
PAC-39	28.4	72.3	17.5	6.6	3.5	0.06	7.1	3.6	1.97	-22.0	-21.1
PAC-36	29.0	70.3	16.6	8.4	4.7	0.05	7.8	4.1	1.90	-22.4	-21.6
PAC-40	35.1	71.5	10.3	9.7	8.5	0.06	6.9	3.5	1.97	-22.0	-21.1

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

La Figura 22 muestra los porcentajes de saturados aromáticos y componentes polares (resinas más asfaltenos) representados en un diagrama ternario, donde se puede observar que todas las muestras se agrupan en la región de crudos de tipo parafínico, indicando su posible correlación genética a una roca madre común (Tissot y Welte, 1984).



*Figura 22. Diagrama ternario de las fracciones S.A.R.A. en las muestras de estudio (Modificado de Tissot y Welte, 1984.)*

Respecto al contenido de azufre total, las muestras bajo estudio reportan valores comprendidos entre 0,05 y 0,06 % en peso, lo que sugiere que los crudos de la formación Socorro pueden proceder de rocas madres ricas en arcilla, depositadas en un entorno de transición marino poco profundo (Gransch et al., 1973; Hunt, 1996).

#### 4.1.2 Concentración de metales.

Los valores de V y Ni de las muestras de crudo analizadas oscilan entre los rangos de (6,9 – 8,0) ppm y (3,5 – 4,2) ppm, respectivamente; mientras que los valores de la relación V/Ni se encuentran entre 1,90 y 1,97 (Tabla 3), lo que indica que la materia orgánica precursora fue depositada en un entorno marino poco profundo bajo condiciones óxicas a subóxicas (Galarraga et al., 2008; Lewan, 1984). Esto se puede observar mediante la representación gráfica de la relación  $V/(V+Ni)$  vs %S (Figura 23), donde los crudos analizados se encuentran dentro del régimen II, el cual es característico de ambientes sedimentarios marinos poco profundos. Adicionalmente, la representación de V vs Ni (Figura 24) permite visualizar un considerable aporte de material continental a los sedimentos, encasillando las muestras en el límite entre las regiones definidas por medios transicionales y continentales (Lewan, 1984).

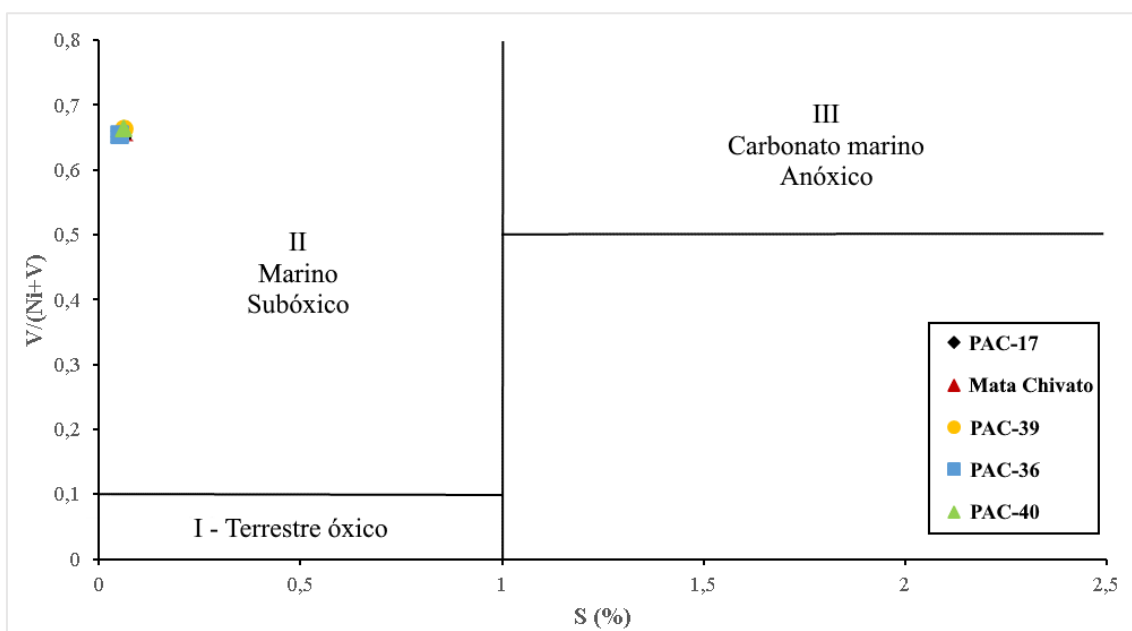


Figura 23. Gráfica  $V/(V + Ni)$  vs %S (Modificado de Lewan, 1984).

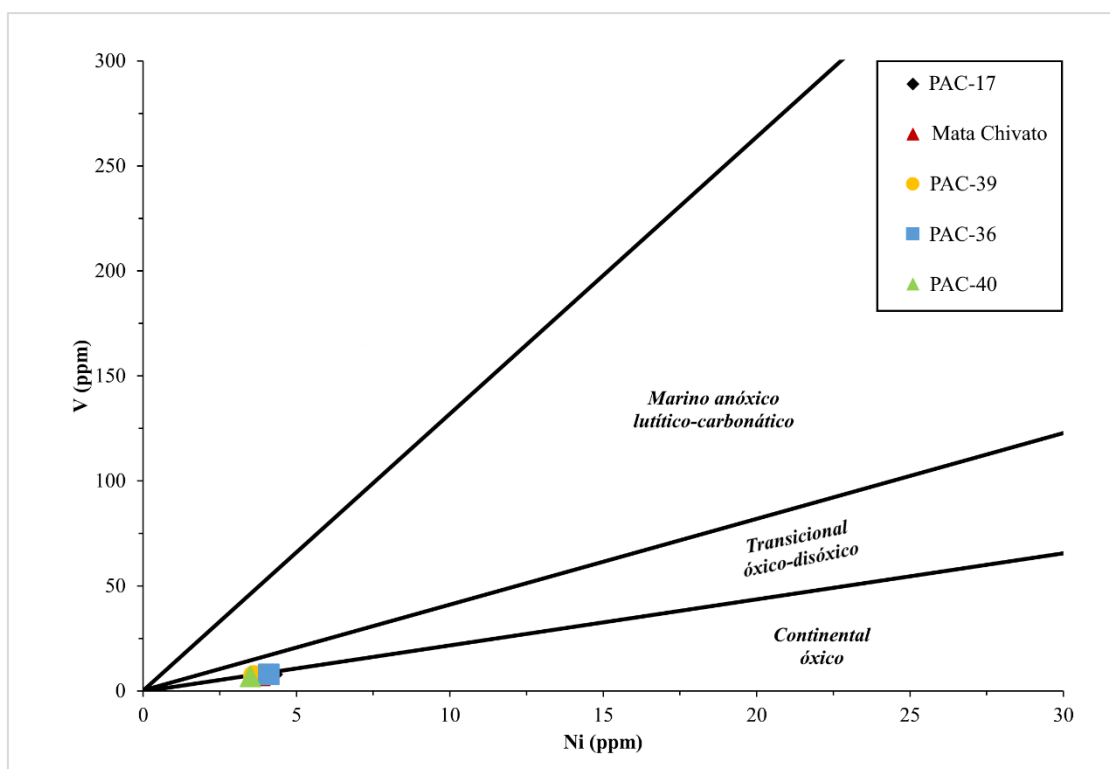


Figura 24. Representación V vs Ni en ppm (Modificado de Lewan, 1984).

### 4.1.3 Isótopos estables de carbono.

Las huellas isotópicas de carbono de las fracciones saturadas y aromáticas de los crudos bajo estudio se recopilan en la Tabla 3. Todas las muestras de crudo reportan diferencias en los valores isotópicos que no superan el 0,6 ‰, y desviaciones estándar cercanas al error analítico (0,5 ‰). Estas podrían atribuirse a una edad geológica y madurez térmica similares, y por tanto, a que dichas muestras se encuentren correlacionadas entre sí (Chung et al., 1992). Además, los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$  en torno a -22,2 ‰ podría indicar que los crudos tienen un origen Terciario, posiblemente del Eoceno, donde se ha reportado un enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$  hasta aproximadamente -21.8 ‰ (Peters et al., 2005).

La representación de las proporciones isotópicas de carbono estable de los hidrocarburos aromáticos y saturados en el diagrama de Sofer (Figura 25), proporciona valiosa información sobre el origen de la materia orgánica precursora. Se puede observar que los crudos analizados se agrupan por debajo de la línea definida como variable canónica (CV), lo que indica el predominio de material orgánico de origen marino en las muestras bajo estudio (Peters et al., 2005; Sofer, 1984).

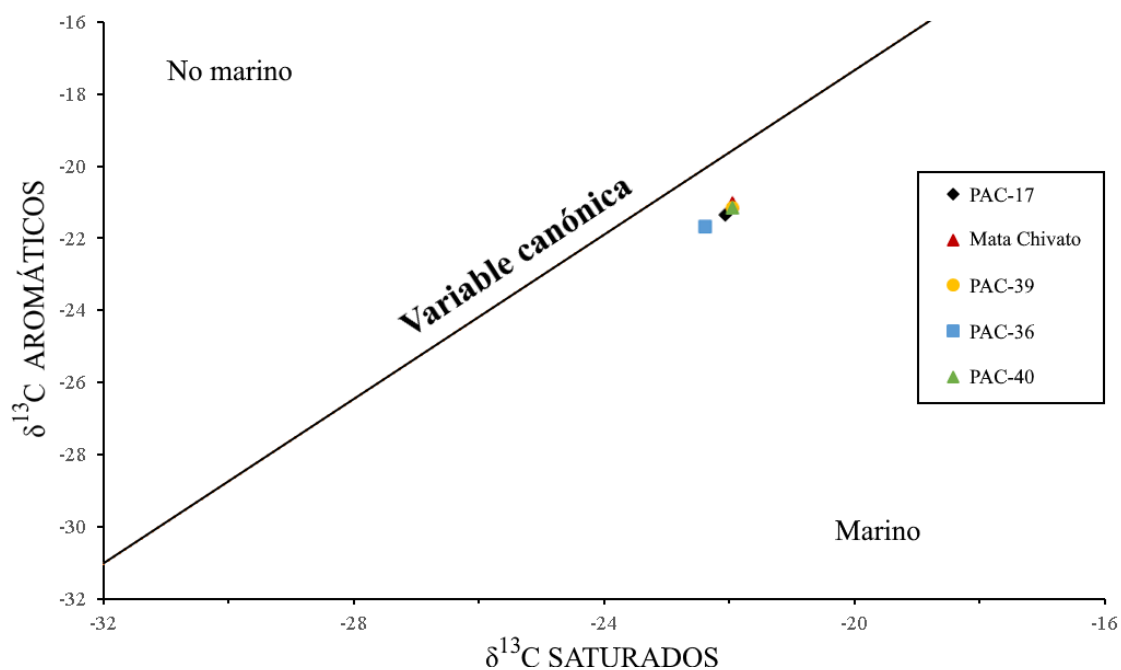
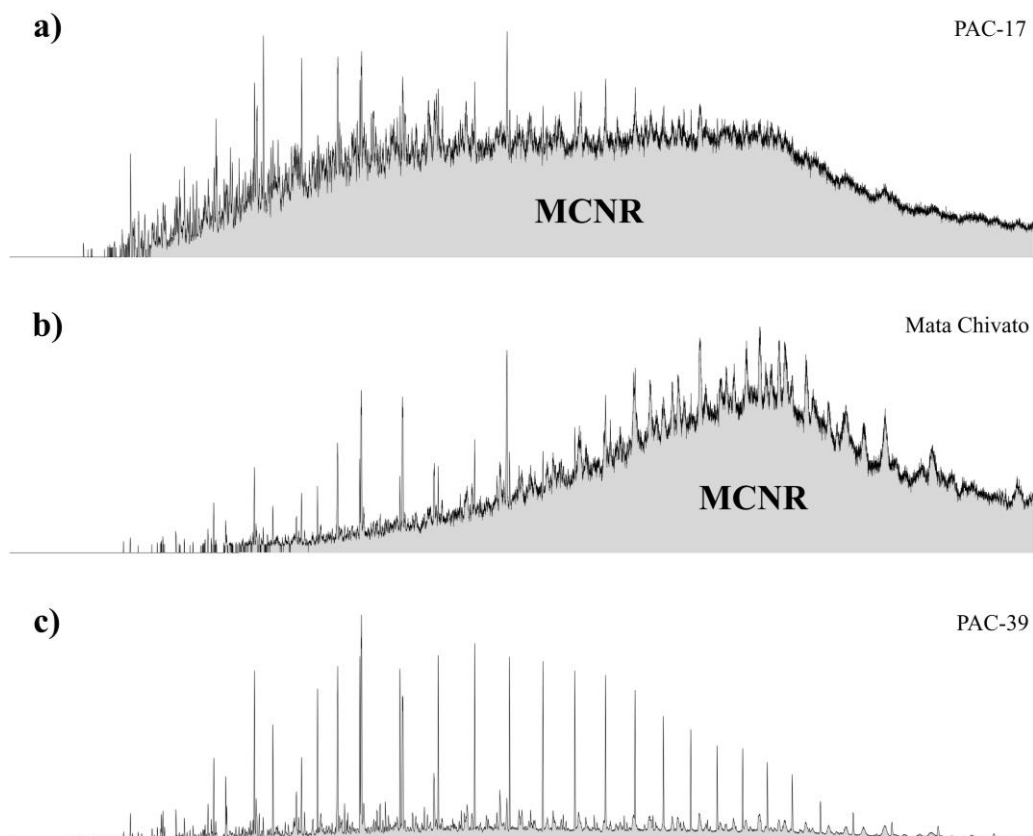


Figura 25. Diagrama  $\delta^{13}C_{SAT}$  vs  $\delta^{13}C_{ARO}$  para los crudos objeto de estudio (Modificado de Sofer, 1984).

## 4.2 BIODEGRADACIÓN

Los fragmentogramas correspondientes al ion  $m/z$  99 de los crudos PAC-17 y Mata Chivato (Figura 26a y b) exhiben un aumento significativo de la línea base (“joroba” o “hump”), también denominada como “Mezcla Compleja No Resuelta” (MCNR). Esta mezcla consta principalmente de compuestos saturados, aromáticos, naftoaromáticos y polares altamente ramificados, los cuales presentan resistencia a la biodegradación, razón por la cual ha sido reportado como un indicador cualitativo de este proceso de alteración (Gough y Rowland, 1990; Milner et al., 1977; Peters et al., 2005).

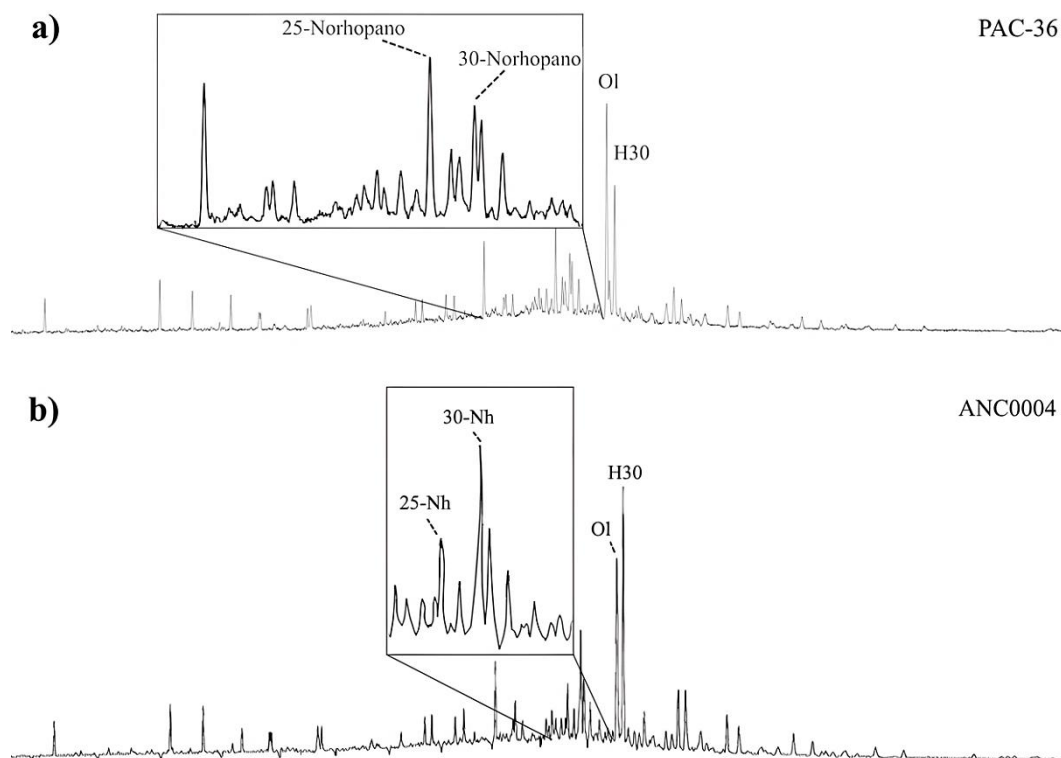
Contrario a lo observado en las muestras antes mencionadas, el crudo PAC-39 (Figura 26c) presenta esta MCNR en un grado insignificante respecto a los crudos restantes, lo cual supone un menor grado de biodegradación (Peters et al., 2005). Esto resulta coherente, dado que su concentración correspondiente a la fracción de saturados es la mayor de las cinco muestras analizadas.



*Figura 26. Presencia de MCNR característica de biodegradación en el ion  $m/z$  99 de las muestras PAC-17, Mata Chivato y PAC-39.*

En lo que respecta al fragmentograma ion  $m/z$  191, la muestra PAC-36 (Figura 27a) denota la presencia de 25-norhopanos, al igual que en el resto de crudos (Anexo B), lo cual es consistente con procesos severos de biodegradación que suponen la remoción bacteriana del grupo metilo unido al carbono C-10 de los hopanos regulares (Bennett et al., 2006; Rullkötter y Wendisch, 1982). Además, la coexistencia de 25-norhopanos, *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos en las muestras de crudo, sugiere que se trata de una mezcla de crudos biodegradados y no biodegradados, donde la presencia evidentemente mayor de 25-norhopano respecto a 30-norhopano indicaría una mayor contribución de crudo biodegradado a la mezcla final (Volkman et al., 1983).

Esta mezcla también se puede encontrar en los crudos del campo Ancón. Sin embargo, la abundancia de 30-norhopano respecto a 25-norhopano, supone un mayor aporte de crudo inalterado, como se observa en la muestra representativa del campo Ancón obtenido por Márquez et al. (2022) (Figura 27b). Según Alemán et al. (2019), esto implica la existencia de una migración continua desde una "cocina generativa activa" que se encuentra en la ventana de petróleo.



*Figura 27. Presencia de 25-norhopano y 30-norhopano en el fragmentograma ion  $m/z$  191 de las muestras PAC-36 y ANC0004.*

Por otra parte, Peters y Moldowan (1993) establecieron un método semicuantitativo (escala PM) para analizar el nivel de biodegradación en muestras de crudos. Con base a esta escala, en la Tabla 4 se establecen los niveles de alteración observados para cada familia de biomarcadores y se define el grado de conservación en los crudos analizados. De esta manera, se observa que los *n*-alcanos de menor peso molecular ( $C_1$ – $C_{14}$ ) se encuentran prácticamente ausentes en la mayoría de las muestras bajo estudio, apuntando un nivel de biodegradación equivalente a PM 3. Por el contrario, los crudos PAC-39 y PAC-36 presentan una menor alteración de sus componentes, encasillando su grado de biodegradación en PM 2 (Volkman et al., 1983).

*Tabla 4. Grados de conservación para varios biomarcadores en los crudos bajo estudio en base a la escala de biodegradación propuesta por Peters y Moldowan (1993).*

Muestra	$C_1$ – $C_{14}$ <i>n</i> -alcanos	$C_{15+}$ <i>n</i> -alcanos	Isoprenoides	Esteranos	25-norhopano	PM
PAC-39	Agotados	Casi intactos	Intactos	Intactos	Presente	2
PAC-36	Agotados	Afectados	Intactos	Intactos	Presente	2
PAC-40	Ausentes	Ausentes	Intactos	Intactos	Presente	3
PAC-17	Ausentes	Afectados	Casi intactos	Intactos	Presente	3
Mata Chivato	Ausentes	Agotados	Casi intactos	Intactos	Presente	3

Notas: PM: Nivel de biodegradación Peters y Moldowan correspondiente a valores entre 0 y 10.

### 4.3 PALEOAMBIENTE DEPOSICIONAL Y TIPO DE MATERIA ORGÁNICA

Los crudos analizados presentan una distribución variable de *n*-alcanos, donde aquellos de cadena corta (< *n*-C<sub>20</sub>) predominan respecto a los de mayor peso molecular, como se observa en las muestras representativas PAC-39 y PAC-17 (Figura 28). Este patrón es característico de crudos procedentes de rocas madres constituidas principalmente de materia orgánica marina (Peters et al., 2005).

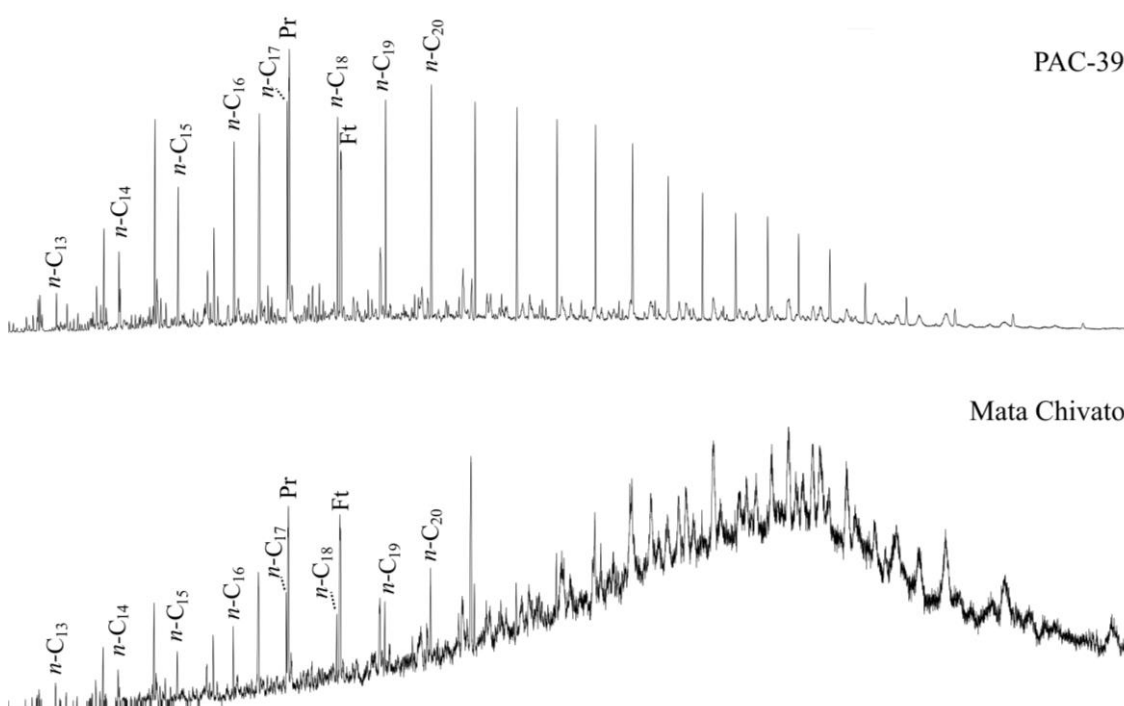


Figura 28. Distribución de *n*-alcanos en el ion *m/z* 99 de las muestras PAC-39 y PAC-17

En cuanto a los parámetros calculados a partir del fragmentograma *m/z* 99 (Anexo A), las relaciones Pr/Ph (1,04-1,59), Pr/*n*-C<sub>17</sub> (1,15-1,74) y Ph/*n*-C<sub>18</sub> (0,84-2,04) reportadas en la Tabla 5, apuntan a que todos los crudos provienen de una roca madre compuesta por materia orgánica mixta, depositada en un entorno de transición en condiciones subóxicas a disóxicas (Alexander et al., 1981; Peters et al., 1999; Tissot y Welte, 1984). Esto es consistente con lo obtenido por Márquez et al. (2022), donde indicaron que la mayoría de los crudos de la provincia de Santa Elena, incluyendo los crudos del campo Pacoa, han sido originados por una roca madre que contiene este tipo de materia orgánica (marina-terrestre) depositada bajo las condiciones antes mencionadas (Lorenzo et al., 2018).



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

<b>Muestra</b>	<b>% 27 ST</b>	<b>% 28 ST</b>	<b>% 29 ST</b>	<b>Pr/Ph</b>	<b>Pr/n -C17</b>	<b>Ph/n -C18</b>	<b>TT 24/23</b>	<b>TT 26/25</b>	<b>31R/ 30H</b>	<b>H29/ 30H</b>	<b>Ol/ 30H</b>	<b>Dia/ ST</b>
<b>PAC-17</b>	41,10	31,26	27,64	1,14	1,16	1,19	0,85	1,12	0,27	0,57	1,63	0,41
<b>PAC-36</b>	41,71	30,01	28,28	1,35	1,61	1,28	0,83	1,15	0,30	0,58	1,50	0,41
<b>PAC-39</b>	42,43	29,48	28,09	1,56	1,23	0,84	0,84	1,11	0,30	0,59	1,59	0,44
<b>PAC-40</b>	41,81	30,91	27,28	1,59	-	-	0,82	1,10	0,29	0,68	1,74	0,42
<b>Mata Chivato</b>	39,60	31,15	29,25	1,04	1,74	2,04	0,83	1,22	0,25	0,52	1,40	0,35

Notas: %27ST = porcentaje de C27 esteranos regulares; Pr/Ph = Pristano/Fitano; Ph/18= fitano/octadecano; TT24/23 = C24/C23-terpanos tricíclicos; TT26/25= C26(S+R) /C25-terpanos tricíclicos; 31R/ 30H = 29-homohopano 22R/hopano; H29/30 = 30-norhopano/C30-hopano y finalmente Ol/30H = oleanano/hopano.

En la Figura 29 se visualiza que la muestra PAC-39 se encuentra en el límite entre las zonas de ambiente pantanoso y transicional, con una mayor inclinación hacia la región de materia orgánica precursora tipo III. Esto sugiere un importante aporte continental de material orgánico depositado en condiciones levemente oxidantes (Peters et al., 2005).

Por el contrario, la muestra Mata Chivato se encuentra más próxima a la región definida por materia orgánica precursora tipo II (algas), depositada bajo condiciones moderadamente reductoras. Además, se puede observar su elevado nivel de alteración entre los crudos analizados debido a la biodegradación de los alcanos  $n$ -C<sub>17</sub> y  $n$ -C<sub>18</sub> (Hunt, 1996).

Por último, las muestras restantes se sitúan dentro de la zona correspondiente a crudos que han sido generados a partir del querógeno tipo II-III (mixto), característico de una mezcla de algas marinas con un considerable aporte de material vegetal terrestre, y que han sido depositados en ambientes marinos pocos profundos (Hunt, 1996; Tissot y Welte, 1984).

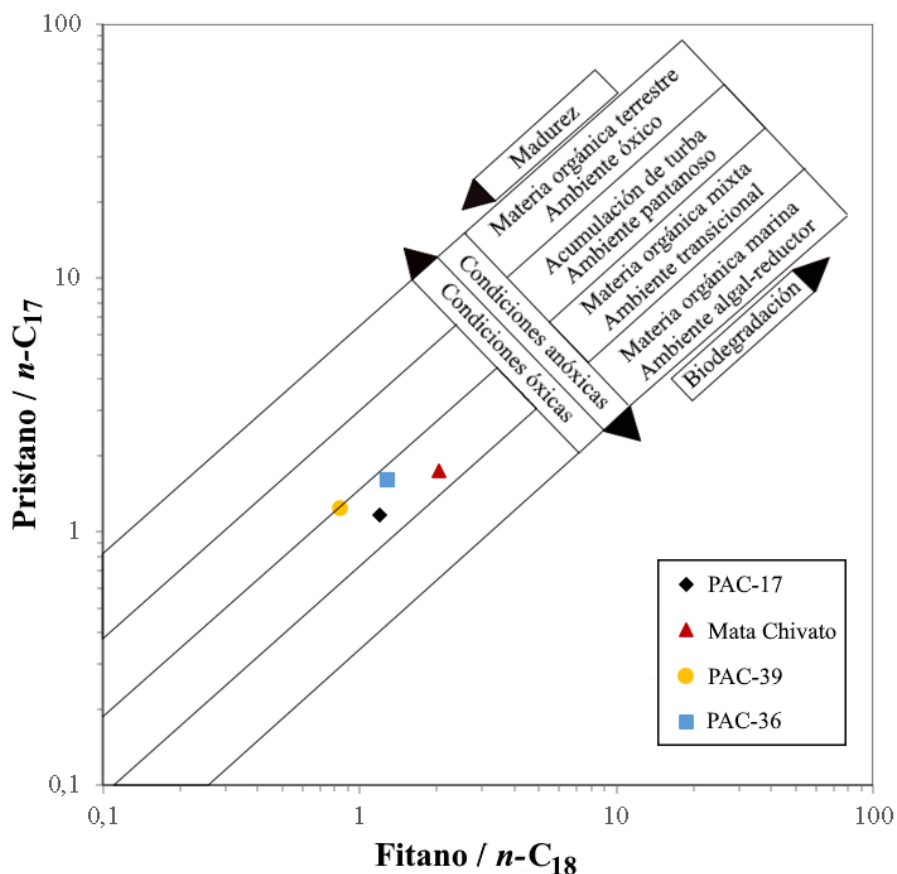


Figura 29. Relación Pr/n-C<sub>17</sub> vs. Ph/n-C<sub>18</sub> (Modificado de Hunt, 1996).

En lo que respecta al ion molecular  $m/z$  191 (Anexo B), las muestras de crudos presentan distribuciones relativamente similares de triterpano (Figura 30), donde se observa el predominio del C<sub>23</sub>-terpano tricíclico sobre el C<sub>24</sub>-terpano tetracíclico y otros homólogos, apuntando a que la materia orgánica precursora de los crudos bajo estudio tiene un origen predominantemente marino (Palacas, 1984).

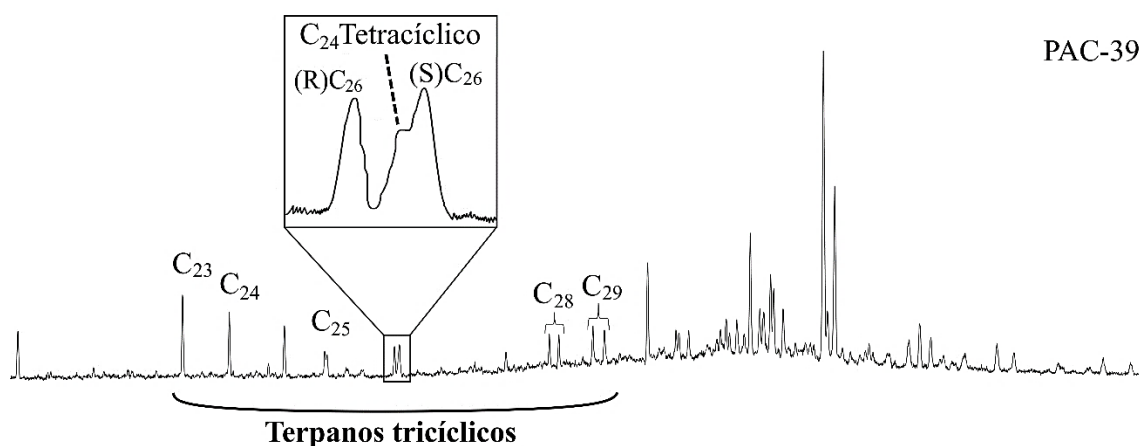


Figura 30. Distribución de triterpanos en el fragmentograma ion  $m/z$  191 de la muestra PAC-39

A su vez, en la Tabla 5 se reportan valores de  $C_{26}/C_{25}$  en torno a la unidad, indicando fuentes de materia orgánica marinas a transicionales más que un origen lacustre. Esto se corrobora por las proporciones de  $C_{31}R/C_{30}$  superiores a 0,25 y  $C_{24}/C_{23}$  mayores a 0,8, lo cual señala que los crudos se derivan de rocas generadoras ricas en arcillas marinas (Clark y Philp, 1989; Palacas, 1984; Zumberge et al., 2000). Esta información se representa de manera más clara en la Figura 31, donde se puede observar que las muestras de crudos analizadas se agrupan en la zona de lutitas marinas (Hughes, 1984; Peters et al., 2005).

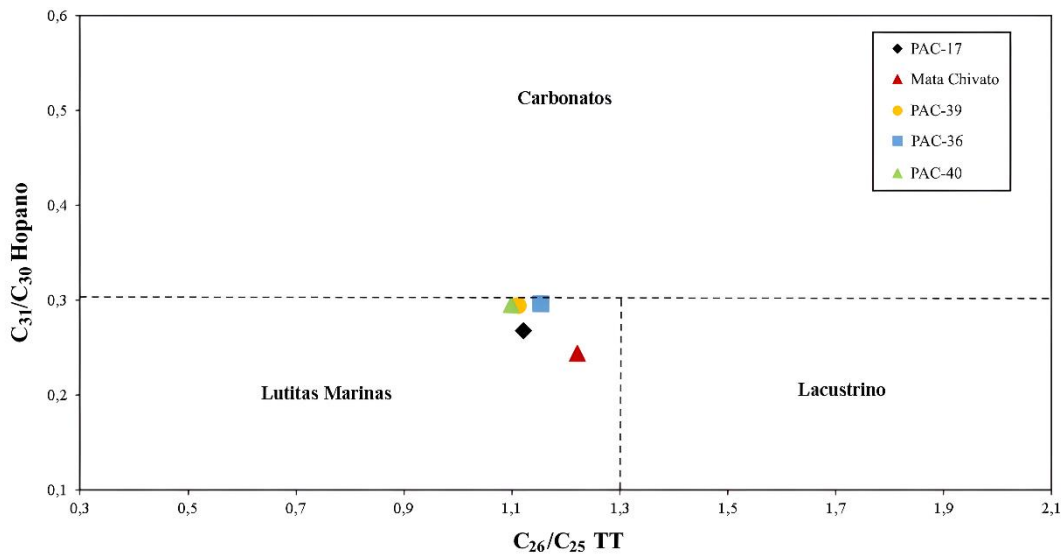


Figura 31. Gráfica  $C_{26}/C_{25}$  TT vs.  $C_{31}/C_{30}$  (Modificado de Peters et al., 2005).

Acerca de las señales de los hopanos regulares, se observa una disminución progresiva de los homohopanos  $C_{31}$  a  $C_{35}$  en forma escalonada (Figura 32), lo que sugiere que los crudos analizados provienen de rocas generadoras tipo siliciclásticas (lutitas) depositadas en ambientes transicionales subóxicos (Peters et al., 2005). Esto se corrobora por la ausencia casi total de  $C_{35}$ , ya que normalmente sus altas concentraciones se asocian con carbonatos marinos y evaporitas (Clark y Philp, 1989).

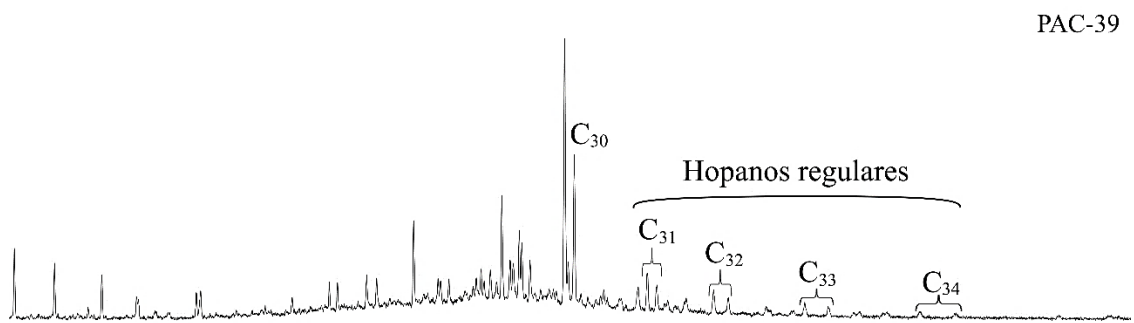
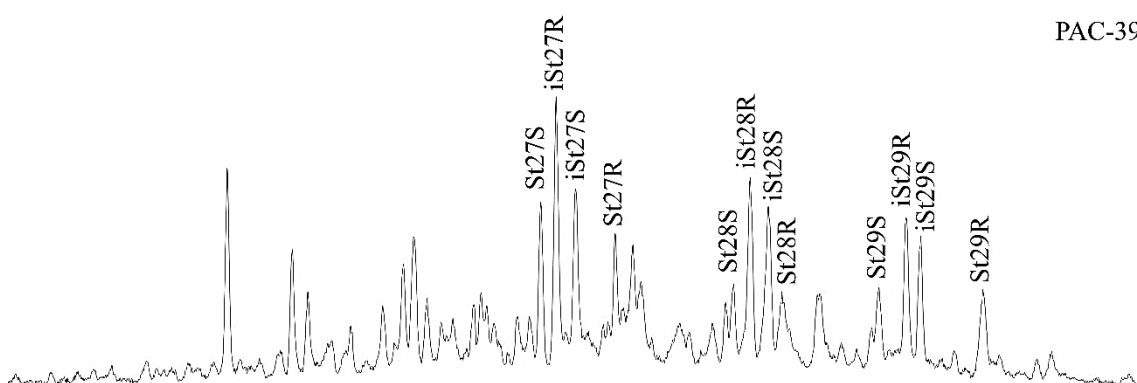


Figura 32. Distribución de hopanos regulares en el fragmentograma ion  $m/z$  191 de la muestra PAC-39.

Otro de los parámetros empleados para determinar la litología de la roca madre es la relación entre los hopanos  $H_{29}$  y  $H_{30}$ , donde los crudos analizados presentan valores entre 0,52 y 0,68 (Tabla 5), lo que indica una procedencia de rocas madres ricas en arcillas (Connan et al., 1986; Peters et al., 2005). Esto se respalda además por la relación  $Ts/Tm$ , donde los valores mayores a la unidad reportados en la Tabla 6, permiten constatar el posible origen de los crudos de rocas siliciclásticas depositadas en ambientes subóxicos (McKirdy et al., 1984; Price, 1980; Rullkötter et al., 1985).

Adicionalmente, se ha calculado la relación diasteranos a esteranos normales ( $m/z$  217; Anexo C), misma que refleja el contenido de arcilla presente en una roca madre. Los valores obtenidos para los crudos analizados oscilan entre 0,35 y 0,44 (Tabla 5). Estos valores son considerados altos, ya que son consecuencia de una alta proporción de diasteranos (Dia), lo cual indica rocas madres ricas en arcillas (Lerch et al., 2016; Peters et al., 2005).

Con respecto a la distribución de esteranos, el fragmentograma correspondiente al ion  $m/z$  217 de la muestra representativa PAC-39 (Figura 33), al igual que en los crudos restantes, muestra una mayor concentración de esteranos  $C_{27}$  en comparación con sus homólogos  $C_{28}$  y  $C_{29}$ . Esto se asocia a un origen de materia orgánica predominantemente marino, mientras que los esteranos  $C_{28}$  y  $C_{29}$  se relacionan principalmente con aportes lacustres y de plantas superiores terrestres (Huang y Meinschein, 1979; Nichols et al., 1990; Peters et al., 2005).



*Figura 33. Distribución de esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  en el fragmentograma ion  $m/z$  217 de la muestra PAC-39.*

Un diagrama ternario de los porcentajes de los esteranos regulares  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  nos permite identificar de mejor manera lo mencionado anteriormente. Como se observa en la Figura 34, los crudos analizados se agrupan en la zona marino-estuarino, lo que constata que la materia orgánica precursora es principalmente de origen marino, con una mezcla de fitoplancton y algas (Moldowan et al., 1985).

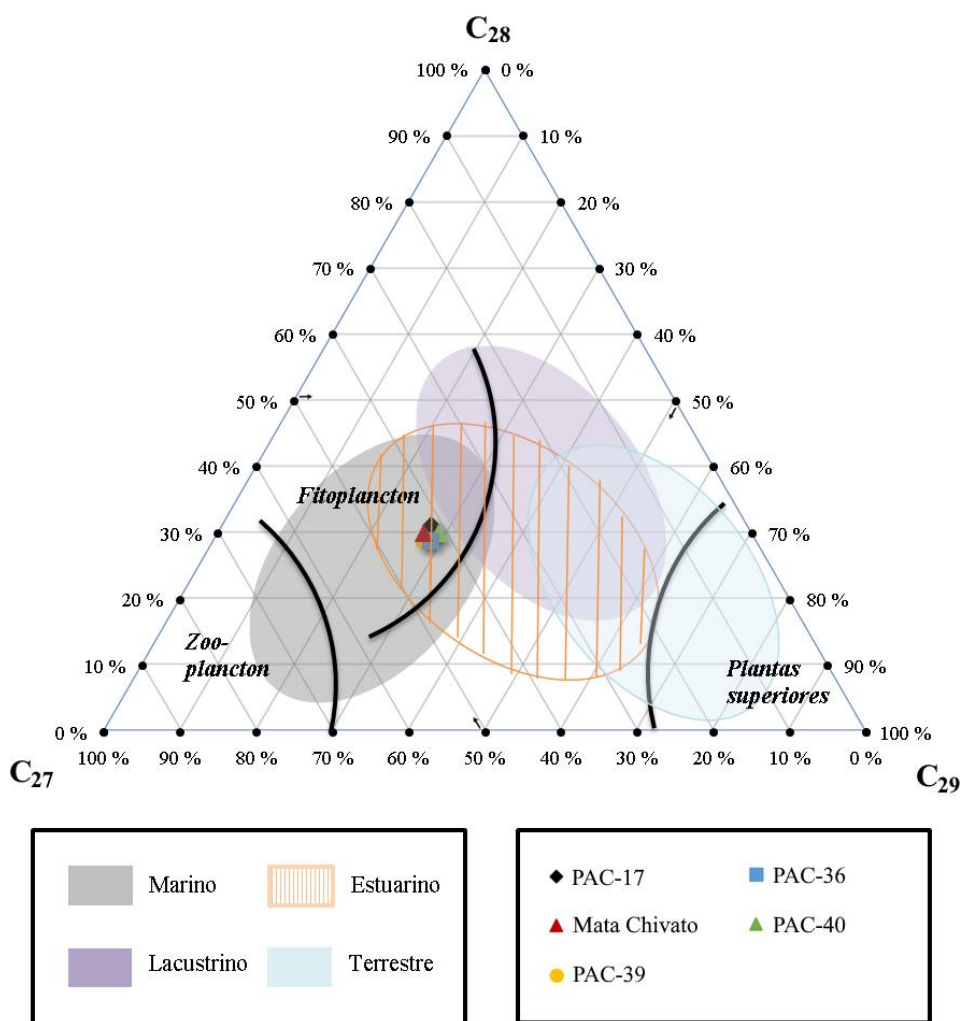
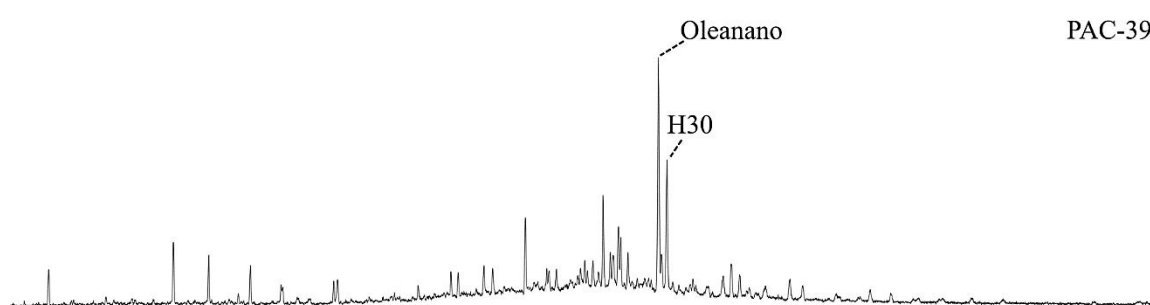


Figura 34. Diagrama ternario de esteranos  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  y  $C_{29}$  para los crudos estudiados (Modificado de Huang y Meinschein, 1979).

Algo que puede resultar incongruente es la presencia predominante de oleanano en el fragmentograma ion  $m/z$  191 de la muestra PAC-39 (Figura 35), al igual que en los otros crudos, dado que este marcador biológico se encuentra relacionado con la presencia de sedimentos de origen continental. Esto sugiere una contribución significativa de material terrígeno a los sedimentos marinos que dieron origen a los crudos analizados (Moldowan et al., 1994).

El índice de oleanano ( $Ol/H_{30}$ ) permite constatar lo mencionado anteriormente y también sirve como indicador de la edad geológica de la roca madre, ya que se origina principalmente por angiospermas (plantas con flor), las cuales tienen un registro sedimentario del Terciario y Cretácico superior. Los valores de este parámetro en los crudos analizados varían entre 1,4 y 1,74 (Tabla 5), lo que sugiere que los crudos tienen un origen Terciario con una notable contribución de material vegetal superior (Tissot y Welte, 1984; Woodhouse et al., 1992). Esta edad se puede sustentar mediante la relación  $M/H_{30}$ , donde los valores reportados en la Tabla 6 (0,20 – 0,38) indican que los crudos bajo estudio proceden de rocas generadoras del Terciario (Grantham, 1986).



*Figura 35. Presencia de oleanano en la fragmentograma ion  $m/z$  191 de la muestra PAC-39.*

Según Murray et al. (1997), el oleanano se conserva mejor en rocas deltaicas influenciadas por aguas marinas durante la diagénesis temprana. Además, las partes distales de los sistemas deltaicos tienden a ser ricas en arcilla (Bhattacharya y Walker, 1992). Esto lleva a la interpretación de que estas muestras de crudos proceden de rocas madres que contienen una mezcla de algas marinas y materia orgánica vegetal superior. Esto posiblemente es característico de un entorno deltaico-distal o una combinación periódica de aguas marinas y terrestres, lo cual podría dar lugar a que se conserve algún material vegetal terrestre en entornos predominantemente marinos (Márquez et al., 2022).

#### **4.4 MADUREZ TÉRMICA**

Los moretanos son menos estables térmicamente que los correspondientes hopanos normales, lo que resulta en una disminución de la relación  $M/H_{30}$  con el aumento de la madurez térmica (Peters y Moldowan, 1991). Los crudos analizados en esta investigación muestran valores que van desde 0,20 hasta 0,38 (Tabla 6), lo que sugiere que los crudos presentan cierto grado de madurez. Esto se respalda mediante la relación  $T_s/T_m$ , donde

los crudos reportan valores entre 2,01 y 2,28 (Tabla 6), lo que indicaría que las muestras cuentan con una madurez térmica mínima de entrada en la ventana de generación de petróleo (Peters et al., 2005).

*Tabla 6. Parámetros moleculares indicadores de madurez térmica para los crudos bajo estudio.*

<b>Muestra</b>	<b>Ts/Tm</b>	<b>%22S</b>	<b>%20S</b>	<b>%ββ</b>	<b>M/30H</b>
<b>PAC-17</b>	2,18	53,63	49,9	60,81	0,24
<b>PAC-36</b>	2,13	52,06	49,8	61,40	0,24
<b>PAC-39</b>	2,01	54,26	50,4	60,14	0,26
<b>PAC-40</b>	2,28	53,21	49,1	59,98	0,38
<b>Mata Chivato</b>	2,05	53,47	49,9	60,89	0,20

Notas:  $Ts/Tm = 18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano/ $17\alpha(H)-22,29,30$ -trisnorhopano; % 22S =  $100 \cdot C_{31} \text{ hopano } 22S / (22S + 22R)$ ; %20S =  $100 \cdot C_{29}$ -esterano 20S/(20S+20R); %ββ =  $100 \cdot C_{29}$ -isosteranos (20S+20R) / C29-esteranos regulares (20S +20R) y finalmente M/H30 = C30-moretano/C30-hopano.

El parámetro % 22S se determina a partir del fragmentograma  $m/z$  191 (Anexo B). Los valores de este parámetro se ven incrementados con la madurez de la roca madre (Seifert y Moldowan, 1980). En la Tabla 6 se observa que los valores medidos del % 22S, considerando el C<sub>31</sub>-hopano, se encuentran entre 52 y 54 %. Esto indica un nivel de madurez equivalente al inicio de la ventana de generación de petróleo (Hunt, 1996; Peters y Moldowan, 1993).

Respecto al ion molecular  $m/z$  217 (Anexo C), el parámetro %20S para los crudos estudiados es de alrededor del 50%, mientras que para el %ββ los valores oscilan entre 59 y 61 % (Tabla 6), lo que indica que la reacción de isomerización entre isosteranos (St) y esteranos regulares de C<sub>29</sub> aún no ha alcanzado el equilibrio térmico, aunque los crudos se encuentran térmicamente maduros (Peters et al., 2005; Seifert y Moldowan, 1986). Esto se debe a que las proporciones de isomerización de esteranos en los crudos Terciarios generalmente no están en equilibrio, lo cual parece ser el resultado de un tiempo insuficiente para la isomerización completa del esterano en las rocas terciarias, a pesar de que los petróleos generados están térmicamente maduros según las características geoquímicas (Grantham, 1986).

En las Figuras 36 y 37 se representan gráficamente estos parámetros para verificar lo anteriormente mencionado, donde se visualiza que todos los crudos se encuentran dentro

de la ventana de generación de petróleo. No obstante, la muestra PAC-39 presenta un mayor grado de madurez respecto a las demás muestras, apuntando un nivel de madurez cercano al pico de generación de petróleo (Peters y Moldowan, 1993; Seifert y Moldowan, 1986).

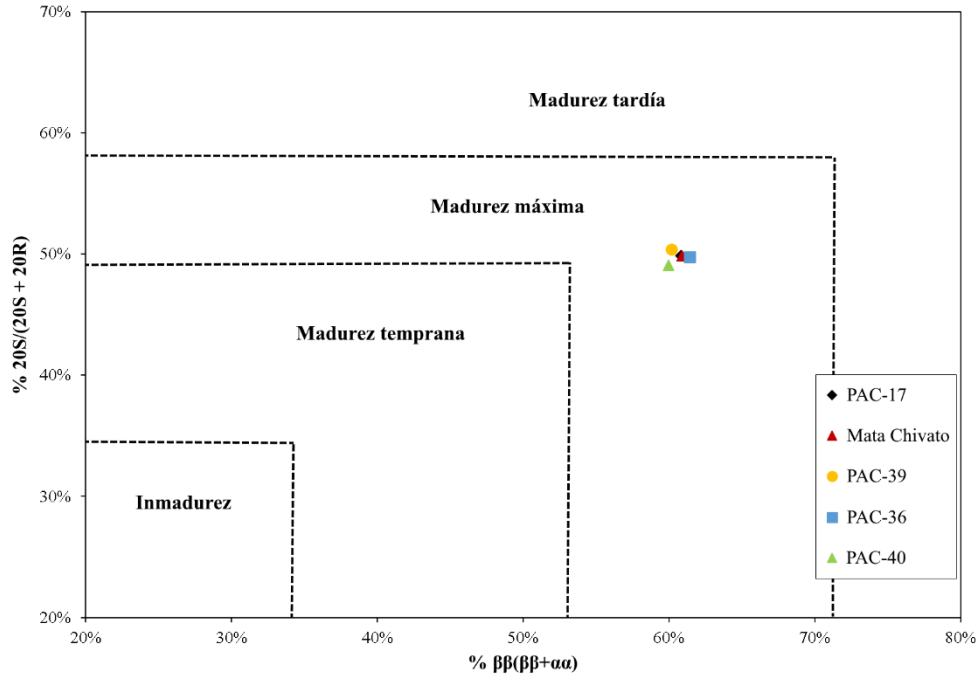


Figura 36. Representación del  $\% 20S / (20S + 20R)$  vs  $\% \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$  (Modificado de Peters et al., 2005).

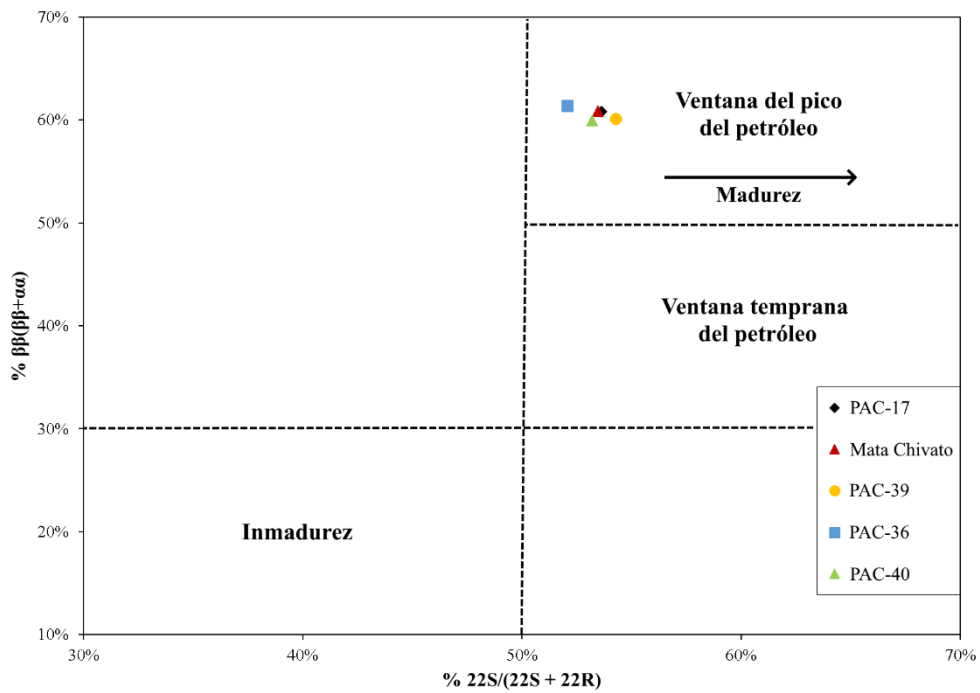


Figura 37. Representación  $\% \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$  vs  $\% 22S / (22S + 22R)$  (Modificado de Peters y Moldowan, 1993).



# CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 5.1 CONCLUSIONES

La diferencia en las huellas isotópicas de carbono por debajo de 0,2 ‰, la distribución de biomarcadores no biodegradados y la similitud en la proporción vanadio a níquel en torno a 1,94, constata que las muestras analizadas provienen de una misma familia de crudos.

La abundancia de C<sub>23</sub>-terpano tricíclico, la distribución en forma escalonada de los homohopanos C<sub>31</sub> a C<sub>35</sub>, así como las proporciones C<sub>31</sub>R/C<sub>30</sub> superiores a 0,25, el predominio de esteranos C<sub>27</sub> respecto a C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub>, y las concentraciones de isótopos de carbono estable, evidencia que la materia orgánica precursora de los crudos analizados es de origen marino, con una contribución significativa de material terrígeno depositado en condiciones subóxicas a disóxicas. Estas características son consistentes con un entorno de transición estuarino reportado por Lorenzo et al. (2018).

La proporción Ts/Tm en torno a 2,14, así como los parámetros de esteranos regulares e isoesteranos (%22S ≈ 53%; %20S ≈ 50% y % ββ ≈ 60%), constatan que los crudos analizados exhiben un grado de madurez térmica correspondiente al inicio de la ventana de generación de petróleo.

La presencia simultánea de 25-norhopano, n-alcanos e isoprenoides, demuestra que los crudos del campo Pacoa son el resultado de una mezcla de crudos inalterados y biodegradados, siendo este último el predominante en la mezcla final, presentando un nivel de biodegradación ligero a moderado según la escala de Peters y Moldowan (1993).

La distribución de hopanos y esteranos, así como la notable presencia de oleanano, evidencian que los crudos analizados proceden de una misma roca madre rica en arcillas

de edad Terciaria. Dado que los datos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{SAT}}$  en torno a 22,2 ‰ hacen referencia al Eoceno y que la columna litológica integral de Pacoa y Ancón no posee una formación con las características determinadas en esta investigación, se postula su posible existencia en un equivalente lateral de la formación Socorro en la columna geológica reportada en la isla Puná por Márquez et al. (2022), la cual aún no dispone de estudios geoquímicos que la respalden.

## **5.2 RECOMENDACIONES**

Se debe considerar en el análisis que algunos parámetros importantes usados para inferir las características paleoambientales, se ven considerablemente afectados por los procesos de alteración secundaria en los crudos.

Se recomienda incluir dentro de este tipo de análisis, muestras de crudo correspondientes a pozos offshore del campo Pacoa para contribuir a la definición del sistema petrolero operante en la provincia de Santa Elena.

Se sugiere realizar correlaciones entre los crudos del campo Pacoa y extractos de rocas de diferentes formaciones de la costa sur del Ecuador, para establecer candidatos a rocas generadoras del sistema petrolero operante en la provincia de Santa Elena.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, R. V., Aleman, A. M., Ordoñez, M. B. R., Montenegro, G., Noya, J. V., & Ortega, R. (2009). *Evolución Tectonoestratigráfica y Sistema Petrolífero de la Cuenca Progreso en Ecuador y Perú*.
- Aizprua, C., Witt, C., Johansen, S. E., & 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>
- Alemán, A., Montenegro, G., Palencia, A., & Lezama, E. (2019). Comentario al artículo “Correlación geoquímica entre crudos y rocas del sistema petrolero de la península de Santa Elena y el golfo de Guayaquil” por Lorenzo et al. *Boletín de Geología*, 41(2), 151–157. <https://doi.org/10.18273/revbol.v41n2-2019009>
- Alexander, R., Kagi, R., & Woodhouse, G. (1981). Geochemical Correlation of Windalia Oil and Extracts of Winning Group (Cretaceous) Potential Source Rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *AAPG Bulletin*, 65. <https://doi.org/10.1306/2F9197B0-16CE-11D7-8645000102C1865D>
- Alimi, M. H. (1977). *Untersuchungen zur Erdölgenese an Sedimenten der Unteren Odjaghgheshlagh-Formation (Obereozän) im Moghan-Becken/NW-Iran. Dissertation*. RWTH-Aachen.
- Al-Shahristani, H., & Al-Atyia, M. J. (1972). Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(9), 929–938. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90013-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90013-0)
- ASTM D287-12b. (2012). API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method), Test Method for. In *Annual book of ASTM standards* (p. 69).
- ASTM D1250-08. (2008). Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables. In *American Society for Testing and Materials: Vol. 05.01*. ASTM international.
- ASTM D3279. (2010). Standard Test Method for Insoluble in n-Heptane. In ASTM international (Ed.), *Annual Book of ASTM Standards: Vol. 04.03* (p. 82).

- ASTM D4294-10. (2010). Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Test Method for. In *Annual book of ASTM standards* (p. 425). ASTM international.
- Bailey, J., & Krouse, H. (1973). Alteration of Crude Oil by Waters and Bacteria-- Evidence from Geochemical and Isotope Studies. *AAPG Bulletin*, 57. <https://doi.org/10.1306/83D90E94-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- Bailey, N., Evans, C., & Milner, C. (1974). Applying Petroleum Geochemistry to Search for Oil: Examples from Western Canada Basin. *AAPG Bulletin*, 58. <https://doi.org/10.1306/83D91B96-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- Balasubramanian, A., & Kalasaiah, M. (2013). *Depositional Environments*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29422.61767>
- Barba, Diego. (2017). *Gradiente geotermal de las cuencas de ante-arco del Ecuador*.
- Barbat, W. (1967). Crude-Oil Correlations and Their Role in Exploration. *AAPG Bulletin*, 51. <https://doi.org/10.1306/5D25C139-16C1-11D7-8645000102C1865D>
- Barman, B. N., Cebolla, V. L., & Membrado, L. (2000). Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 75–120.
- Benítez, S., & Acosta, B. (2021). *Evolución geodinámica de la costa sur ecuatoriana desde el cretácico superior al terciario primera edición español 2021*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.23065.75369>
- Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H., & Larter, S. R. (2006). 25-Norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry*, 37(7), 787–797. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.03.003>
- Bhattacharya, J. P., & Walker, R. G. (1992). *Facies Models: Response to Sea-Level Change* (R. G. Walker & N. P. James, Eds.). Geological Association of Canada.
- Biju-Duval, B. (2002). *Sedimentary Geology: Sedimentary Basins Depositional Environments Petroleum Formation* (Edition Technip).
- Blumer, M., Mullin, M., & Thomas, D. (1963). Pristan in zooplankton. *Science*, 140(3570), 974.
- Blumer, M., & Thomas, D. W. (1965). Phytadienes in Zooplankton. *Science*, 147(3662), 1148–1149. <https://doi.org/10.1126/science.147.3662.1148>
- Boente, C., Márquez, G., Marín, P., Romero, E., Rodrigues, C., & Guzmán, M. A. (2020). Classical Biomarker and Quantitative Extended Diamondoid Analysis Fingerprints

- for Crude Oils from Deepwater Developments in Block 17, Lower Congo Basin, Angola. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(19), 7204. <https://doi.org/10.3390/ijerph17197204>
- Bonilla, J. V., & Engel, M. H. (1986). Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration: Laboratory simulation experiments. *Organic Geochemistry*, 10(1–3), 181–190. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90021-5)
- Bordenave, M. L. (1993). *Geoquímica del petróleo aplicada* (Editions Technip).
- Bray, E. E., & Evans, E. D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(1), 2–15. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(61\)90069-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2)
- Buitrón, A. (2018). *Informe de interpretación sísmica del área del campo Pacoa, Bloque 1, península de Santa Elena, Ecuador*.
- Chakhmakhchev, V. A., Punanova, S. A., & Zharkov, N. I. (1983). Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies). *International Geology Review*, 25(10), 1223–1228. <https://doi.org/10.1080/00206818309466822>
- Chaudhuri, U. (2011). *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering* (H. Heinemann & J. Speight, Eds.; First). CRC Press.
- Chung, H. M., Brand, S. W., & Grizzle, P. L. (1981). Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Horn Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(10), 1803–1815. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90011-9)
- Chung, H. M., Rooney, M. A., Toon, M. B., & Claypool, G. E. (1992). Carbon Isotope Composition of Marine Crude Oils (1). *AAPG Bulletin*, 76. <https://doi.org/10.1306/BDF8952-1718-11D7-8645000102C1865D>
- Clark, J. P., & Philp, R. P. (1989). *Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin*. 37, 401–416.
- Connan, J. (1984). Biodegradation of Crude Oils in Reservoirs. In *Advances in Petroleum Geochemistry* (pp. 299–335). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-032001-1.50011-0>
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D., & Albrecht, P. (1986). The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10(1–3), 29–50. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90007-0)

- Connan, J., & Orgeval, J. (1976). Un exemple de relation hydrocarbures-minéralisations: cas du filon de barytine de St-Privat. *Bull Centre Rech Pau SNPA*, 10(1), 359–374.
- Deckelman, J. A., Connors, F. X., Shultz, A. W., Glagola, P. A., Menard, W. M., Schwegal, S. R., & Shearer, J. N. (2008). Neogene Oil and Gas Reservoirs in the Progreso Basin, Offshore Ecuador and Peru: Implications for Petroleum Exploration and Development. *Journal of Petroleum Geology*, 31(1), 43–60. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2008.00406.x>
- De La Cruz, C., Márquez, N., Escobar, M., & Segovia, S. (1997). An improved chromatographic method for the separation of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes from heavy crude oils.
- Demaison, G., & Bourgeois, F. T. (1984). Environment of Deposition of Middle Miocene (Alcanar) Carbonate Source Beds, Casablanca Field, Tarragona Basin, Offshore Spain. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/St18443C11>
- Demaison, G. J., & Moore, G. T. (1980). Anoxic environments and oil source bed genesis. *Organic Geochemistry*, 2, 9–31. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(80\)90017-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(80)90017-0)
- Dembicki, H. (2022). *Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01572-8>
- Deniaud, Y., Baby, P., Basile, C., Ordoñez, M., Montenegro, G., & Mascle, G. (1999). Ouverture et évolution tectono-sédimentaire du golfe de guayaquil: bassin d'avant-arc néogène et quaternaire du sud des andes équatoriennes. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 328(3), 181–187. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(99\)80094-9](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(99)80094-9)
- Deroo, G., Tissot, B., McCrossan, R., & Der, F. (1974). Geochemistry of the Heavy Oils of Alberta. *Oil Sands: Fuel of the Future*, 3, 184–185.
- Dill, H., Teschner, M., & Wehner, H. (1988). Petrography, inorganic and organic geochemistry of Lower Permian carbonaceous fan sequences (“Brandschiefer Series”) — Federal Republic of Germany: Constraints to their paleogeography and assessment of their source rock potential. *Chemical Geology*, 67(3–4), 307–325. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90136-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90136-2)

- Dostal, J., M., L., F., M., & C., D. (1987). Geochemistry and tectonic setting of pre-collision Cretaceous volcanic rocks of Ecuador. *Geological Society of America Bulletin*, 99, 569–578.
- Durand, B. (1980). *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (Editions Technip).
- Eglinton, G., & Calvin, M. (1967). Chemical Fossils. *Scientific American*, 216(1), 32–43. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0167-32>
- Eglinton, G., & Hamilton, R. (1967). Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, 156(3780), 1322–1335.
- England, W., & Fleet, A. (1991). Petroleum Migration. *Geological Society London*, 9.
- Escobar, M. (2008). *Fundamentos de la geoquímica del Petróleo*. XI congreso latinoamericano de geoquímica orgánica.
- Escobar, M., Márquez, G., Inciarte, S., Rojas, J., Esteves, I., & Malandrino, G. (2011). The organic geochemistry of oil seeps from the Sierra de Perijá eastern foothills, Lake Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 42(7), 727–738. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.06.005>
- Evans, C. R., Rogers, M. A., & Bailey, N. J. L. (1971). Evolution and alteration of petroleum in western Canada. *Chemical Geology*, 8(3), 147–170. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(71\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(71)90002-7)
- Feininger, T. (1987). Allochthonous terranes in the Andes of Ecuador and northwestern Peru. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 24(2), 266–278. <https://doi.org/10.1139/e87-028>
- Feininger, T., & Bristow, C. R. (1980). Cretaceous and Paleogene geologic history of coastal Ecuador. *Geologische Rundschau*, 69(3), 849–874. <https://doi.org/10.1007/BF02104650>
- Fildani, A., Hanson, A. D., Chen, Z., Moldowan, J. M., Graham, S. A., & Arriola, P. R. (2005). Geochemical characteristics of oil and source rocks and implications for petroleum systems, Talara basin, northwest Peru. *AAPG Bulletin*, 89(11), 1519–1545. <https://doi.org/10.1306/06300504094>
- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J. F., & Márquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 61(1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2007.10.001>

- García, J., Sánchez, J., & Guzmán, M. (1999). Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Sociedad Química de México*, 42, 1–6.
- Gough, M. A., & Rowland, S. J. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, 344(6267), 648–650. <https://doi.org/10.1038/344648a0>
- Gransch J., & Posthuma, J. (1973). On the origin of sulfur in crudes. In B. Tissot & Bienner F. (Eds.), *Advances of Organic Geochemistry* (pp. 727–739). Advances of Organic Geochemistry.
- Grantham, P. J. (1986). Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. *Organic Geochemistry*, 9(6), 293–304. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90110-5)
- Guerrero, R., & Berlanga, M. (2000). Isótopos estables: Fundamento y aplicaciones. *Actualidad de La Sociedad Española de Microbiología*, 17–23.
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H., & Shalaby, M. R. (2011). Organic geochemical characteristics of crude oils from the Masila Basin, eastern Yemen. *Organic Geochemistry*, 42(5), 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.015>
- Hakimi, M. H., Alaug, A. S., Alramisy, G. A., & Ahmed, A. F. (2018). Petroleum that has migrated into an outcropping of the Jurassic Ayad Salt Dome of Shabwah depression, Yemen. *Petroleum Science and Technology*, 37(3), 296–304. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1542441>
- Hatch, J. R., Jacobson, S. R., Witzke, B. J., Risatti, J. B., Anders, D. E., Watney, W. L., Newell, K. D., & Vuletich, A. K. (1987). Possible Late Middle Ordovician Organic Carbon Isotope Excursion: Evidence from Ordovician Oils and Hydrocarbon Source Rocks, Mid-Continent and East-Central United States. *AAPG Bulletin*, 71. <https://doi.org/10.1306/703C8074-1707-11D7-8645000102C1865D>
- Herrera, J. (2020). *Ingeniería de la perforación de pozos de petróleo y gas. Vol. I: Origen y características de los hidrocarburos* (Segunda Edición). Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas y Energía. <https://doi.org/10.20868/UPM.book.62714>
- Higley, D. (2004). *The Progreso Basin Province of Northwestern Peru and Southwestern Ecuador: Neogene and Cretaceous-Paleogene Total Petroleum Systems*. <https://doi.org/10.3133/b2206B>
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (2019). *Petroleum Science and Technology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-16275-7>



- Huang, W.-Y., & Meinschein, W. G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(5), 739–745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90257-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90257-6)
- Hughes, W. B. (1984). Use of Thiophenic Organosulfur Compounds in Characterizing Crude Oils Derived from Carbonate Versus Siliciclastic Sources. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/St18443C13>
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman and Company.
- Hunt, J. M. (1996). “*Petroleum Geochemistry and Geology*” (Second edition). Freeman and Company.
- Hwang, R. J., Sundararaman, P., Teerman, S. C., & Schoell, M. (1989). Effect of preservation on geochemical properties of organic matter in immature lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 14, 18–22.
- Jaillard, E., Ordonez, M., Benítez, S., Berrones, G., Jiménez, N., Montenegro, G., & Zambrano, I. (1995). *Basin development in an accretionary, oceanic-floored fore-arc setting: Southern coastal Ecuador during Late Cretaceous-Late Eocene time*.
- Kartsev, A. (1964). *Geochemical transformations of petroleum* (U. Colombo & G. Hobson, Eds.). Advances in Organic Geochemistry.
- Kerr, A. C., Aspden, J. A., Tarney, J., & 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>
- Kiepper, A. P., Casilli, A., & Azevedo, D. A. (2014). Depositional paleoenvironment of Brazilian crude oils from unusual biomarkers revealed using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 62–75. <https://doi.org/doi:10.1016/j.orggeochem.2014.03.005>
- Killops, S., & Killops, V. (1993). *Introduction to Organic Geochemistry* (Longman). <https://doi.org/10.1002/9781118697214>
- Killops, S., & Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry* (second edition). Blackwell Scientific.
- Kolattukudy, P. E. (1970). Plant waxes. *Lipids*, 5(2), 259–275. <https://doi.org/10.1007/BF02532477>

- Larter, S. R., & Aplin, A. C. (1995). Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. *Geological Society, London, Special Publications*, 86(1), 5–32. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1995.086.01.02>
- Laws, E. A., Popp, B. N., Bidigare, R. R., Kennicutt, M. C., & Macko, S. A. (1995). Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6), 1131–1138. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00030-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00030-4)
- Lerch, B., Karlsen, D. A., Seland, R., & Backer-Owe, K. (2016). Depositional environment and age determination of oils and condensates from the Barents Sea. *Petroleum Geoscience*, 23(2), 190–209. <https://doi.org/10.1144/petgeo2016-039>
- Levorsen, A. I. (2001). *Geology of Petroleum*. American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/SP812>
- Lewan, M. D. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11), 2231–2238. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90219-9)
- Lewan, M. D., & Maynard, J. B. (1982). Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2547–2560. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90377-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90377-5)
- Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., & Prausnitz, J. M. (1994). Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs. Application of continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 102(2), 143–158. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)87073-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)87073-X)
- López, L., & Lo Mónaco, S. (2011). Geoquímica de Crudos de la Sub-Cuenca de Barinas, Venezuela. *Academia de Ciencias Físicas Matemáticas y Naturales*, 71, 9–27.
- Lorenzo, E. (2014). *Geoquímica orgánica del petróleo en la región sureste de la cuenca del lago de Maracaibo (Venezuela)* [Doctoral]. Universidad de Huelva.
- Lorenzo, E., Martínez, M., & Morato, A. (2019). Biomarcadores como Herramientas Para la Determinación del Origen de Emanaciones de Hidrocarburos: Surgencia de La Libertad, Ecuador, Agosto 2016. *Geosciences = Geociências*, 38(3), 827–836. <https://doi.org/10.5016/geociencias.v38i3.13857>
- Lorenzo, E., & Morato, A. (2018). *Geología del Petróleo* (Primera Edición). UPSE.
- Lorenzo, E., Roca-Beltrán, W. A., Martínez, M., Morato, A., Escandón-Panchana, P. C., & Álvarez-Domínguez, C. P. (2018a). Correlación geoquímica entre crudos y rocas

- del sistema petrolero de la península de Santa Elena y el golfo de Guayaquil. *Boletín de Geología*, 40(1), 31–42. <https://doi.org/10.18273/revbol.v40n1-2018002>
- Lorenzo, E., Roca-Beltrán, W. A., Martínez, M., Morato, A., Escandón-Panchana, P. C., & Álvarez-Domínguez, C. P. (2018b). Correlación geoquímica entre crudos y rocas del sistema petrolero de la península de Santa Elena y el golfo de Guayaquil. *Boletín de Geología*, 40(1), 31–42. <https://doi.org/10.18273/revbol.v40n1-2018002>
- MAGAP. (2005). *Geología, fallas y sismos por cartas topográficas*.
- Marchant, S. (1957). *Studies in the revision of the geology of the Ancon area -IV. Stratigraphical aspects of récent shallow cored holes. Geol. Report No. 82* .
- Márquez, G., Morato, A., Guzmán, M. A., Boente, C., & Witt, C. (2022). Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems. *Marine and Petroleum Geology*, 138, 105545.
- McCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D., Stankiewicz, A., Rojas, K., & Peters, K. (2011). Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. *Oilfield Review Summer*, 32–43.
- McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K., & Aldridge, A. K. (1984). Hydrocarbon Genesis and Organic Facies in Cambrian Carbonates of the Eastern Officer Basin, South Australia. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/St18443C2>
- Milner, C. W. D., Rogers, M. A., & Evans, C. R. (1977). Petroleum transformations in reservoirs. *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 101–153. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(77\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0375-6742(77)90079-6)
- Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., Fago, F. J., Hickey, L. J., Peakman, T. M., & Taylor, D. W. (1994). The Molecular Fossil Record of Oleanane and Its Relation to Angiosperms. *Science*, 265(5173), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.265.5173.768>
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., & Gallegos, E. J. (1985). Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *A.A.P.G Bull.*, 69. <https://doi.org/10.1306/AD462BC8-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Molina, R. (2015). *Optimización de la producción de pozos con bombeo mecánico Campo Pacoa*. Universidad Central del Ecuador.

- Moustafa, Y., & Morsi, R. (2012). Biomarkers. In *Chromatography and Its Applications*. InTech. <https://doi.org/10.5772/35750>
- Murray, A. P., Sosrowidjojo, I. B., Alexander, R., Kagi, R. I., Norgate, C. M., & Summons, R. E. (1997). Oleananes in oils and sediments: ¿Evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(6), 1261–1276. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00408-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00408-5)
- Murray, J. (1925). *A report on the southern property of the AEOL and adjacent territory*.
- Nichols, P. D., Palmisano, A. C., Rayner, M. S., Smith, G. A., & White, D. C. (1990). Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom. *Organic Geochemistry*, *15*(5), 503–508. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(90\)90096-I](https://doi.org/10.1016/0146-6380(90)90096-I)
- Núñez, E. (2003). *Geología del Ecuador*.
- Orr, Wilson. (1974). Changes in Sulfur Content and Isotopic Ratios of Sulfur during Petroleum Maturation--Study of Big Horn Basin Paleozoic Oils. *AAPG Bulletin*, *58*, 2295–2318. <https://doi.org/10.1306/83D91B9B-16C7-11D7-8645000102C1865D>
- Ourisson, G., Albrecht, P., & Rohmer, M. (1982). Predictive microbial biochemistry — from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, *7*(7), 236–239. [https://doi.org/10.1016/0968-0004\(82\)90028-7](https://doi.org/10.1016/0968-0004(82)90028-7)
- Palacas, J. G. (1984). *Carbonate rocks as sources of petroleum—geological and chemical characteristics and oil-source correlations: Eleventh World Petroleum Congress Proceedings*. *2*, 31–43.
- Palmer, S. (1984). Effect of Water Washing on C15+ Hydrocarbon Fraction of Crude Oils from Northwest Palawan, Philippines. *AAPG Bulletin*, *68*, 137–149. <https://doi.org/10.1306/AD4609EA-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Perkins, D. (2022). *Mineralogy* (E. Perkins, D. Perkins, K. Henke, A. Schultz, P. Tibke, H. Morris, & J. Crowell, Eds.; Second Edition).
- Peters, K. E., & Cassa, M. (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In *The Petroleum System—From Source to Trap* (pp. 93–120). American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/M60585C5>
- Peters, K. E., Clutson, M. J., & Robertson, G. (1999). Mixed marine and lacustrine input to an oil-cemented sandstone breccia from Brora, Scotland. *Organic Geochemistry*, *30*(4), 237–248. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00216-2)
- Peters, K. E., & Moldowan, J. M. (1991). Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum.

*Organic Geochemistry*, 17(1), 47–61. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90039-M](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90039-M)

Peters, K. E., & Moldowan, J. M. (1993). “*The Biomarker Guide*.” Prentice Hall.

Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide Second*.

Philippi, G. T. (1965). On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(9), 1021–1049. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90101-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90101-8)

Philp, R. P. (1985). *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra*.

Price, L. C. (1980). Crude oil degradation as an explanation of the depth rule. *Chemical Geology*, 28, 1–30. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90032-7)

Ramos, O. (2011). Calibración de hidrómetros con el uso de un sistema semi-automatizado de ajuste y de adquisición de datos. *Revista Ingeniería*, 19(2). <https://doi.org/10.15517/ring.v19i2.7755>

Reed, W. E. (1977). Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible source. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(2), 237–247. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90231-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90231-9)

Reineck, H., & Singh, I. (1980). *Depositional Sedimentary Environments: With Reference to Terrigenous Clastics* (Second Edition). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Riebesell, U., Revill, A. T., Holdsworth, D. G., & Volkman, J. K. (2000). The effects of varying CO<sub>2</sub> concentration on lipid composition and carbon isotope fractionation in *Emiliania huxleyi*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(24), 4179–4192. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00474-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00474-9)

Rogers, M., Bailey, N., Evans, C., & McAlary, J. (1972). An Explanatory and Predictive Model for the Alteration of Crude Oils in Reservoirs in the Western Canada Basin. *Canada Mineral Fuels*, 5, 48–55.

Rullkötter, J., Spiro, B., & Nissenbaum, A. (1985). Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(6), 1357–1370. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90286-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90286-8)

Rullkötter, J., & Wendisch, D. (1982). Microbial alteration of 17 $\alpha$ (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1545–1553. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90313-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90313-1)

- Scalan, E. S., & Smith, J. E. (1970). An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(5), 611–620. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(70\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(70)90019-0)
- Secretaría de Hidrocarburos del Ecuador. (2021). *Mapa de Bloques petroleros del Ecuador continental*.
- Seifert, W. K., & Michael Moldowan, J. (1978). Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(1), 77–95. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90219-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90219-3)
- Seifert, W. K., & Moldowan, J. M. (1980). The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 229–237. [https://doi.org/10.1016/0079-1946\(79\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0079-1946(79)90107-1)
- Seifert, W. K., & Moldowan, J. M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, 261–290.
- Shepherd, G. L., & Moberly, R. (1981). *Coastal structure of the continental margin, northwest Peru and southwest Ecuador* (pp. 351–392). <https://doi.org/10.1130/MEM154-p351>
- Sheppard, G. (1928). *The geology of Southwestern Ecuador*, Billing and Sons.
- Sinninghe Damsté, J., & De Leeuw, J. W. (1995). Biomarkers or not biomarkers: a new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. *Organic Geochemistry*, 23(11–12), 1085–1093. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(95\)00092-5](https://doi.org/10.1016/0146-6380(95)00092-5)
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (Sixth Edition). Cengage Learning.
- Sofer, Z. (1984). Stable Carbon Isotope Compositions of Crude Oils: Application to Source Depositional Environments and Petroleum Alteration. *A.A.P.G. Bull.*, 68. <https://doi.org/10.1306/AD460963-16F7-11D7-8645000102C1865D>
- Speight, J. (2006). *The chemistry and technology of petroleum* (CRC Press, Ed.; Fourth Edition).
- Stashenko, E. E., Martínez, J. R., & Robles, M. (2014). Extracción selectiva y detección específica de biomarcadores saturados del petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6(4):251-268.

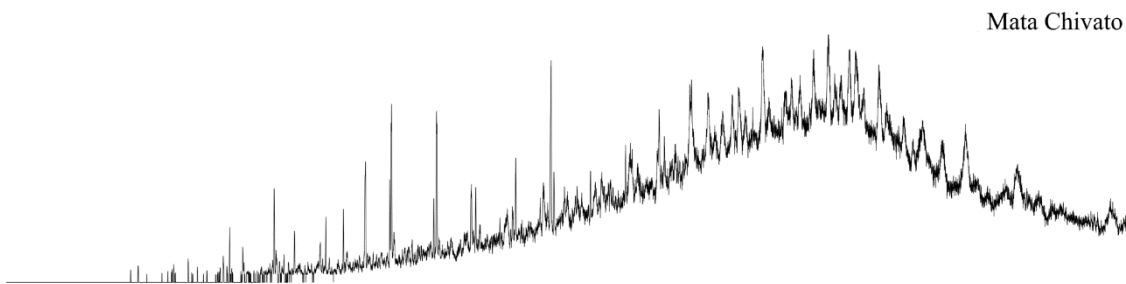
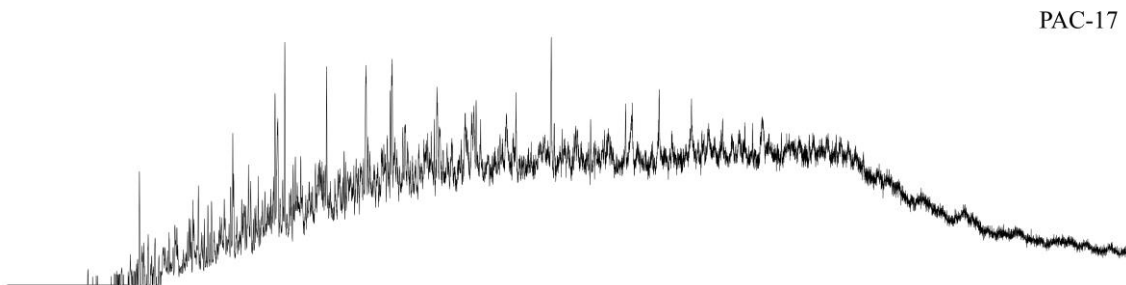
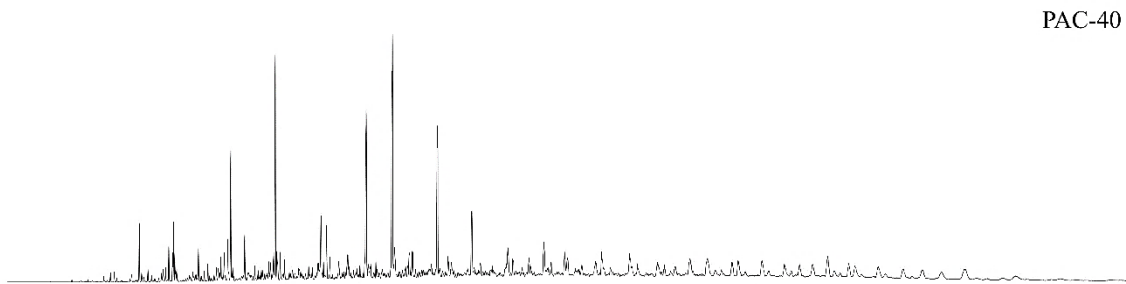
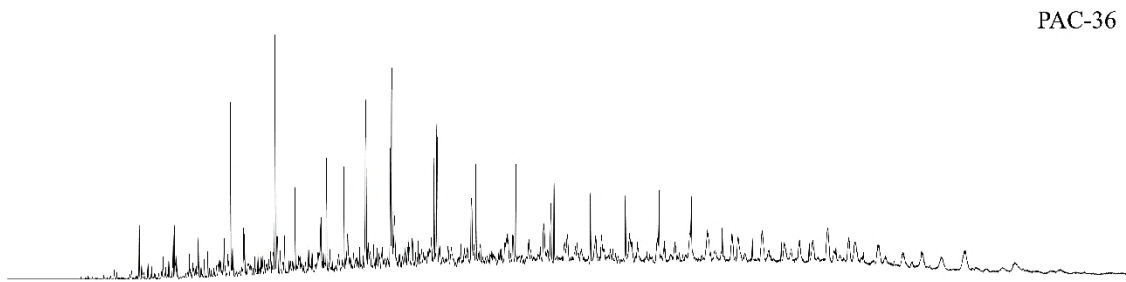
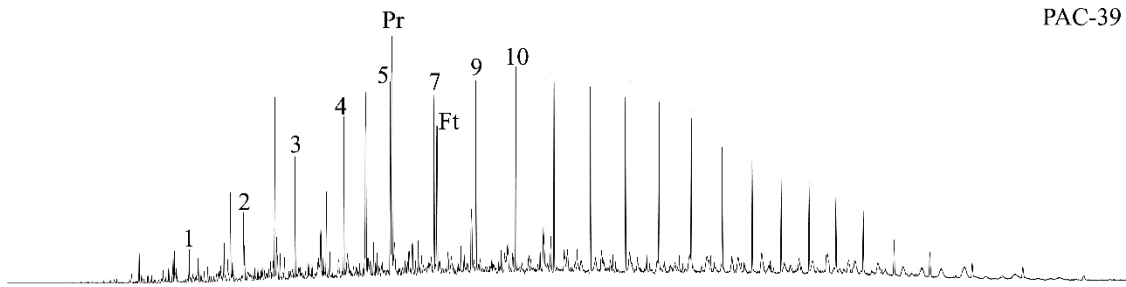
- Tissot, B., & Welte, D. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence. Second revised and enlarged edition*. Chevron oil field research company.
- Ungerer, P., Burrus, J., Doligez, B., Chénet, P., & Bessis, F. (1990). Basin Evaluation by Integrated Two-Dimensional Modeling of Heat Transfer, Fluid Flow, Hydrocarbon Generation, and Migration (1). *AAPG Bulletin*, 74. <https://doi.org/10.1306/0C9B22DB-1710-11D7-8645000102C1865D>
- Ungerer, P., Espitalié, J., Béhar, F., & Eggen, S. (1988). *Modélisation mathématique des interactions entre craquage thermique et migration lors de la formation du pétrole et du gaz*. 927–934.
- Vandenbroucke, M., & Largeau, C. (2007). Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry*, 38(5), 719–833. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.01.001>
- Villanueva, I., Labrador, H., & Luis, M. Á. (2013). Hidrotratamiento de asfaltenos y sus fracciones A1 y A2 en condiciones de baja severidad empleando sulfuros máxicos mixtos de NiFeNb no frescos. *Ingeniería UC*, 21, 71–82.
- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., & Woodhouse, G. W. (1983). Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(4), 785–794. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90112-6)
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in Petroleum Exploration* (First Edition). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5436-6>
- Whiticar, M. J. (1996). Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. *International Journal of Coal Geology*, 32(1–4), 191–215. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(96\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(96)00042-0)
- Witt, C., Reynaud, J. Y., Barba, D., Poujol, M., Aizprua, C., Rivadeneira, M., & Amberg, C. (2019). 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>
- Woodhouse, A. D., Oung, J.-N., Philp, R. P., & Weston, R. J. (1992). Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources. *Organic Geochemistry*, 18(1), 23–31. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90140-S](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90140-S)
- Yen, T. F. (1975). *The Role of trace metals in petroleum*. Ann Arbor Science Publishers.

- Zhao-an, F., & Philp, R. P. (1987). Laboratory biomarker fractionations and implications for migration studies. *Organic Geochemistry*, *11*(3), 169–175. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(87\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-6380(87)90020-9)
- Zumberge, J. E., Illich, H., Brown, S., & Cameron, N. (2000). Biomarker Geochemistry of Lacustrine-sourced Crude Oils: A Worldwide Survey. In *A.A.P.G. Bull.* (pp. 15–18).

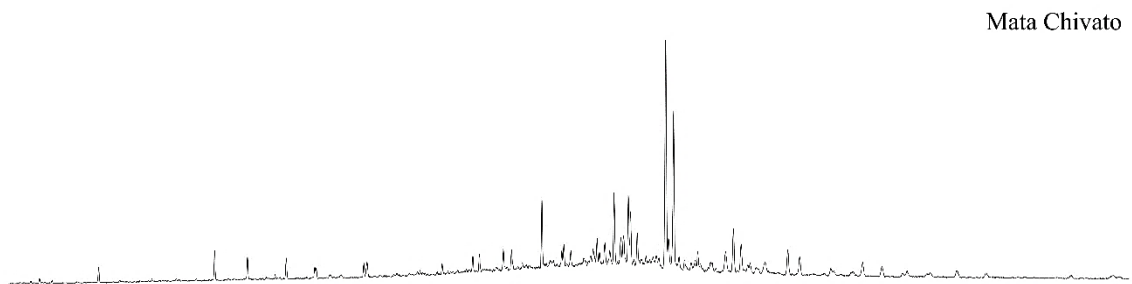
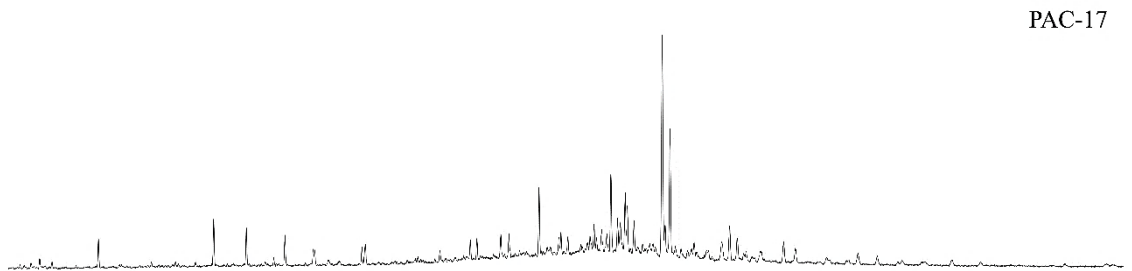
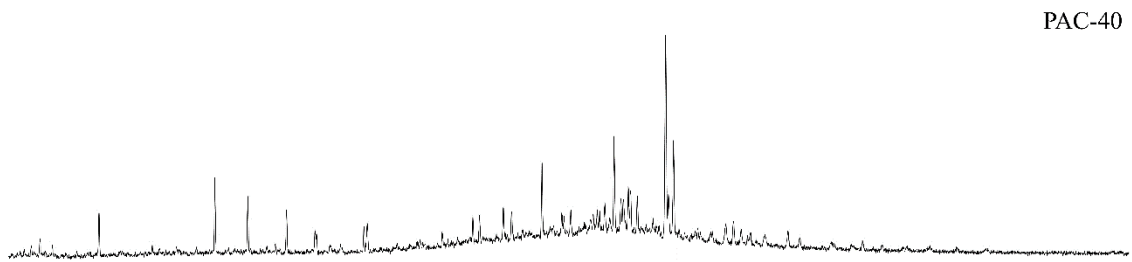
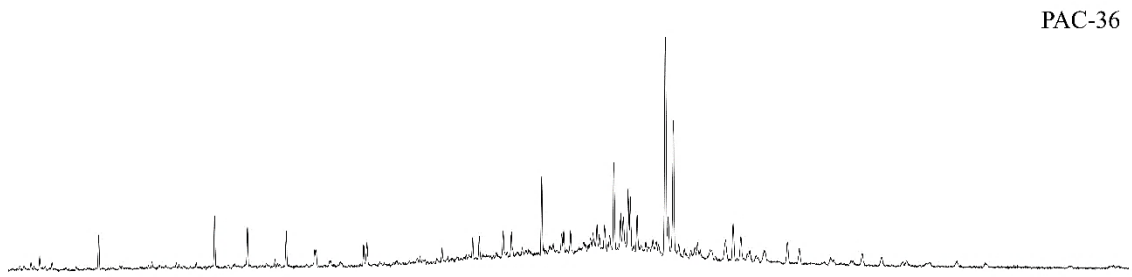
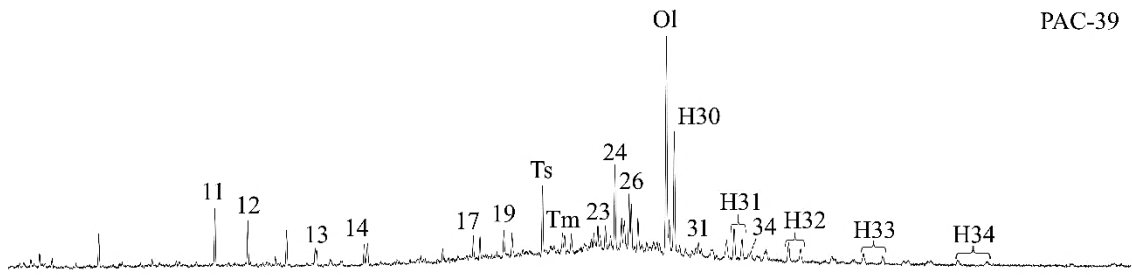


## **ANEXOS**

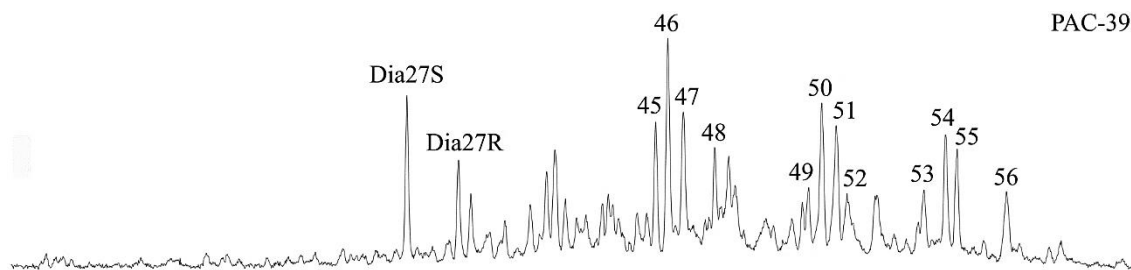
# ANEXO A. Fragmentogramas ion m/z 99



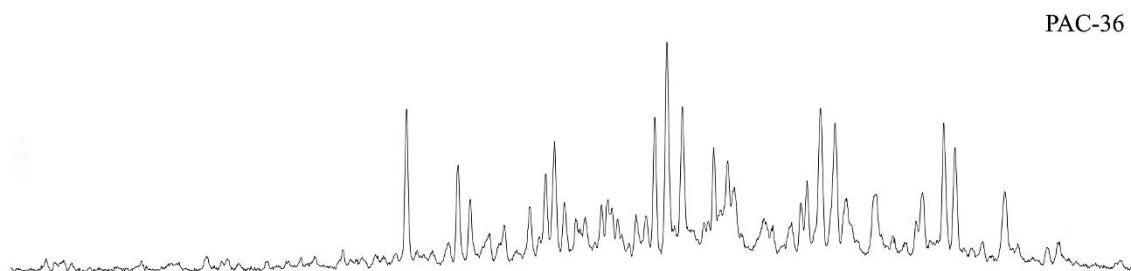
# ANEXO B. Fragmentogramas ion m/z 191



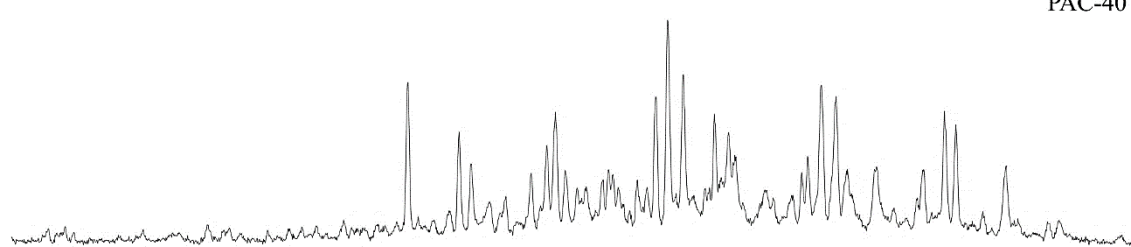
### ANEXO C. Fragmentogramas ion m/z 217



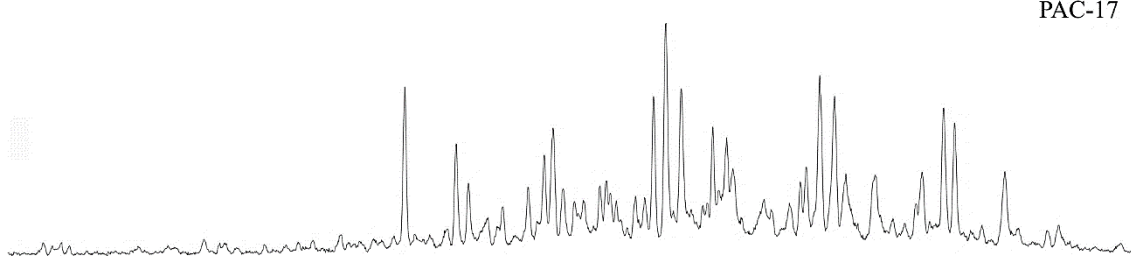
PAC-39



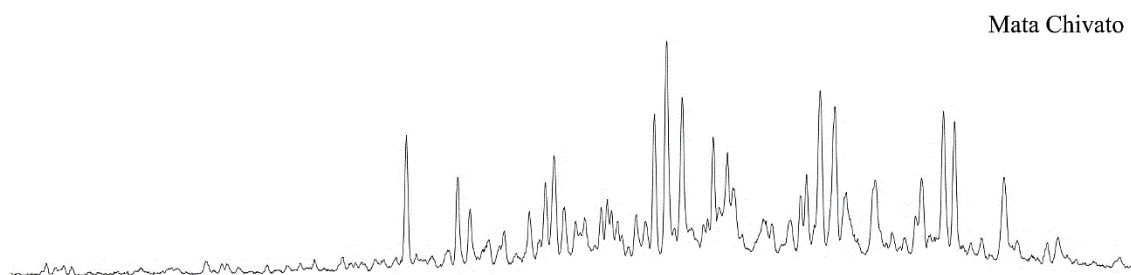
PAC-36



PAC-40



PAC-17



Mata Chivato

## ANEXO D. Lista de biomarcadores identificados en los fragmentogramas.

*Tabla D 1. Principales biomarcadores saturados identificados en los fragmentogramas.*

Número de pico	Componente	Abreviatura
1	n-tridecano	<i>n</i> -C13
2	n-tetradecano	<i>n</i> -C14
3	n-pentadecano	<i>n</i> -C15
4	n-hexadecano	<i>n</i> -C16
5	n-heptadecano	<i>n</i> -C17
6	Pristano	Pr
7	n-octadecano	<i>n</i> -C18
8	Fitano	Ft
9	n-nonadecano	<i>n</i> -C19
10	n-eicosano	<i>n</i> -C20
11	C23, terpano tricíclico	C23
12	C24, terpano tricíclico	C24
13	C25, terpano tricíclico	C25
14	C26, terpano tricíclico	C26R
15	C24, Terpano tetracíclico	C24
16	C26, terpano tricíclico	C26S
17	C28, terpano tricíclico (S)	C28R
18	C28, terpano tricíclico (R)	C28S
19	C29, Terpano tricíclico (S)	C29R
20	C29, Terpano tricíclico (R)	C29S
21	18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano	Ts
22	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22,29,30-Trisnorhopano	Tm
23	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-28,30-Bisnorhopano	H28R
24	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-25-Norhopano	Nh
25	17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-28,30-Bisnorhopano	H28S
26	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norhopano	H29
27	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norneohopano	C29Ts
28	18 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Norhopano (Normoretano)	M29
29	Oleanano	OI
30	17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-Hopano	H30
31	17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H)-Hopano (Moretano)	M30
32	22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Homohopano	H31S
33	22R-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30-Homohopano	H31R
34	Gamacerano	G
35	22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31-Bishomohopano	H32S
36	22R-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31-Bishomohopano	H32R
37	22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32-Trishomohopano	H33S
38	22R-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32-Trishomohopano	H33R
39	22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-Tetrahomohopano	H34S
40	22R-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32,33-Tetrahomohopano	H34R
41	22S-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-Pentahomohopano	H35S
42	22R-17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-30,31,32,33,34-Pentahomohopano	H35R

*Tabla D 1. (Continuación)*

<b>Número de pico</b>	<b>Componente</b>	<b>Abreviatura</b>
43	C27 20S-13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diasterano	DIAC27S
44	C27 20R-13 $\beta$ (H),17 $\alpha$ (H)-diasterano	DIAC27R
45	C27 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-colestano	C27S
46	C27 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano	C27 $\beta\beta$ R
47	C27 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-colestano	C27 $\beta\beta$ S
48	C27 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-colestano	C27R
49	C28 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-ergostano	C28S
50	C28 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-ergostano	C28 $\beta\beta$ R
51	C28 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-ergostano	C28 $\beta\beta$ S
52	C28 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-ergostano	C28R
53	C29 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-estigmastano	C29S
54	C29 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-estigmastano	C29 $\beta\beta$ R
55	C29 20S-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-estigmastano	C29 $\beta\beta$ S
56	C29 20R-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-estigmastano	C29R