

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**IDENTIFICACIÓN DEL ORIGEN DE CRUDOS DEL CAMPO LOS MANUELES,
CUENCA DE MARACAIBO, VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la **Br. Jetsy Lady Crespo
Garcia** como requisito para optar al
Título de Licenciada en Geoquímica.

Caracas, mayo de 2017

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**IDENTIFICACIÓN DEL ORIGEN DE CRUDOS DEL CAMPO LOS MANUELES,
CUENCA DE MARACAIBO, VENEZUELA**

Tutores:

Profesora Liliana López

Profesor Salvador Lo Mónaco

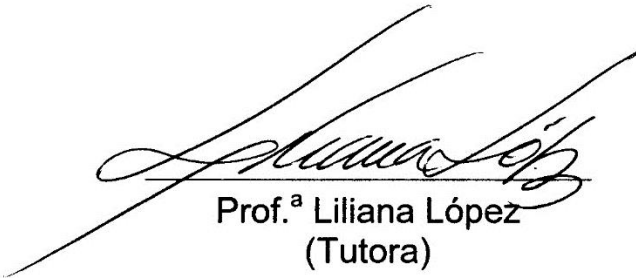
Realizado por:

Jetsy Lady Crespo Garcia

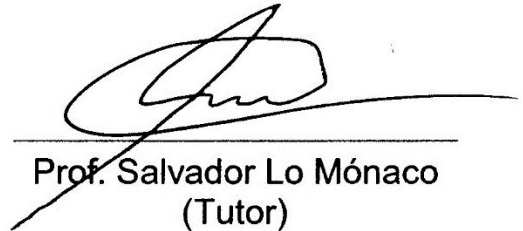
Caracas, mayo de 2017

ACTA


Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“IDENTIFICACIÓN DEL ORIGEN DE CRUDOS DEL CAMPO LOS MANUELES, CUENCA DE MARACAIBO, VENEZUELA”**, presentado por la Br. Jetsy Lady Crespo Garcia, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Geoquímica.



Prof.ª Liliana López
(Tutora)



Prof. Salvador Lo Mónaco
(Tutor)



Prof.ª Patricia Lugo
(Jurado)



Prof.ª Eliana Alvarado
(Jurado)

Dedicado

a quienes me han brindado apoyo,

adiestramiento y felicidad en la vida:

mis padres, mis tías Romelía y Emma,

mis hermanos Krisvel José Martín y Jetnymar,

mis sobrinos, mi novio y Dios.

Los Amo Muchísimo!!

"Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo".

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, expreso mis agradecimientos a Jehová Dios por guiar mi mente y corazón ante las diversas dificultades que ha tenido mi vida, permitiéndome superar cada meta propuesta. Gracias Señor por hacerme comprender que las cosas nos suceden por una razón y a un tiempo indicado. Gracias por las oportunidades y personas tan valiosas que has puesto en mi camino. Gracias por tu sabiduría infinita.

Gracias a mis padres Zulay y Martín, y tías Romelia y Emma por todo el amor, dedicación, atenciones y cuidados que han tenido no sólo conmigo, sino también con mis hermanos y sobrinos. Gracias por todo lo que han hecho para nuestro bienestar y sustento. Hoy puedo decir con mucho orgullo que soy quién soy gracias a ustedes. Su guía, sacrificios y lecciones me han formado para ser una persona hacedora del bien y con valores deseables, lo cual es un reflejo de ustedes. La vida no me alcanzará para retribuirles tanto.

Gracias a mis hermanos Krisvel, Jetnymar y José Martín, y sobrinos Héctor Andrés Pacheco, Emiliano José González, Amy Victoria González, Félix Eduardo Galindo y Fabián Misael Galindo, por ser una fuente poderosa de amor, cariños, ternura, felicidad y esperanza en mi vida, por ser quienes me han impulsado a querer cada día más un mejor futuro.

Gracias a mi abuela Juanita, un ícono de la *mujer venezolana*; siempre luchadora, trabajadora, humilde, bondadosa y alegre, por darme tanto amor de madre durante gran parte de mi vida y sobre todo cuando más lo necesitaba. Si aún estuvieses entre nosotros, sé muy bien que estarías felizmente orgullosa. Siempre te recuerdo con mucho amor.

Gracias a mis primos Erika González, Maivis González, Yasmely González, Ricardo Lozano, por compartir conmigo tantos momentos de alegrías y aprendizaje desde mi infancia, y por estar siempre atentos a mi desempeño personal y académico.

Gracias a mi familia Guzmán, Georgina, Omar, Eli y Karen, por brindarme tantas atenciones, cuidados y amor. Es un gran placer tenerlos en mi vida porque son personas indescritiblemente extraordinarias y espero contar con ustedes durante mucho tiempo más.

Gracias infinitas a mi novio por todo el apoyo, ayuda, conocimiento, tiempo y amor que me has brindado de manera incondicional desde que nos conocimos. Gracias por ser tolerante ante mi estrés, mis problemas y mis locuras. Por todo esto y muchísimo más, hoy has llegado a ser mi persona favorita en el mundo. Mi corazón entero es tuyo. ¡Te Amo!

Gracias a la Universidad Central de Venezuela, Patrimonio Cultural de la Humanidad, porque en sus aulas, laboratorios, jardines, pasillos y demás espacios, tuve la oportunidad de alcanzar satisfactoriamente uno de los objetivos más importantes de mi vida. Gracias por ser mi hogar durante mi carrera universitaria. A pesar de las adversidades de los últimos tiempos, tu alma permanece intacta porque eres *la casa que vence las sombras*. Me siento muy orgullosa de todo lo que he logrado en esta Magna Casa de Estudios, y espero continuar por ese camino.

Gracias al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV (proyecto PG-03-8204-2011/2) y al FONACIT (proyecto 2012002299), por aportar los recursos financieros indispensables para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

Gracias a los profesores Patricia Lugo, Manuel Martínez, Raíza Fernández, María Emilia Rodríguez, Laura Torres, Katya Reategui, Karla Quintero, Grony Garbán, Santiago Marrero, Germán Velásquez, Luis Feo, César Espinoza y demás profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra (UCV), por su labor inconmensurable de educación y guía en el transcurso de mi carrera. Siempre estaré agradecida con ustedes.

Gracias a la profesora Eliana Alvarado de la Escuela de Ingeniería de Petróleo (UCV), parte de mi jurado, por ser tan colaboradora con este trabajo. Eres una persona extraordinaria, súper afectuosa y profesional. Es un placer enorme que hayas llegado a mi vida.

Gracias a mis tutores, los profesores Salvador Lo Mónaco y Liliana López, quienes me proporcionaron las herramientas necesarias para la elaboración de este trabajo. Quiero agradecer especialmente a Liliana, por creer en mí desde el primer momento en que nos conocimos. Eres una persona increíblemente única, especial, hermosa, amorosa maternal e inteligente. Para mí eres totalmente admirable y un modelo a seguir. Estoy

súper orgullosa de presentar este trabajo bajo tu tutoría, pues eres la mejor en este campo. ¡Gracias infinitas por tu guía y paciencia profe Lili!

Gracias a Neidy Hernández, Erika Roque y demás personal técnico del Laboratorio de ICP-OES, GC-MS y HPLC del Instituto de Ciencias de la Tierra (UCV), por el valioso apoyo durante mi etapa de análisis cromatográfico.

Gracias a mis amigos ucevistas, especialmente a Gaby Farías, Leidy Morales, Dionis Mujica, Victoria Yevtushenko, Jesús Romero, Manuel Luces, Ilich Molina, Williams Valdespino, con quienes construí una relación realmente hermosa durante estos últimos años, con cada uno de ustedes tengo un vínculo de hermandad gigante. Aunque no he tenido mucho contacto últimamente con algunos de ustedes, siempre los recuerdo con mucho cariño. Gracias por todos los momentos de diversión, aprendizaje, apoyo, consejos, entre otros, que hicieron de mi etapa universitaria algo realmente inolvidable. Están en mi corazón y espero que Dios me brinde la oportunidad de seguir compartiendo con ustedes.

Gracias a todos mis amigos, especialmente a Yasnair Pantoja, Edgar Huice, Josadimar Huice, Nairelys Requena, los primeros hermanos que encontré en la vida, por brindarme una amistad verdadera desde siempre y hasta siempre. Los quiero mucho.

Finalmente, gracias a todas aquellas personas que no estoy mencionando aquí pero que, de una u otra forma, han llegado a mi vida para contribuir con mi desarrollo personal y profesional. Gracias a todos porque, de manera directa o indirecta, me han proporcionado los instrumentos necesarios para evolucionar hasta lo que he llegado a ser hoy. Que Dios los bendiga.

¡MUCHAS GRACIAS!

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio sobre la composición SARA (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) y biomarcadores presentes en las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos de crudo del campo Los Manueles, Cuenca de Maracaibo, con el objetivo de identificar el origen de crudos del campo Los Manueles y su relación con rocas fuente de la Formación La Luna.

Para ello, se realizó la separación SARA de 7 muestras de crudo a través de cromatografía líquida de adsorción en columna y se cuantificó cada una de las fracciones mediante gravimetría. Posteriormente, la fracción de los hidrocarburos saturados se analizó por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID) y, luego, tanto los hidrocarburos saturados como los aromáticos, fueron sometidos a cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) con un detector de masas selectivo (MSD). Por último, se realizó la identificación de los biomarcadores y marcadores en los cromatogramas obtenidos.

La composición SARA permitió distinguir dos conjuntos de crudos; el grupo I constituido por las muestras CM-22, CM-25 y CM-33 y el grupo II conformado por las muestras CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41, siendo ambos de tipo parafínico. El análisis de los parámetros geoquímicos basados en biomarcadores y marcadores presentes en las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos, permitió determinar que los crudos estudiados: 1) han sido originados por la sedimentación de materia orgánica mixta, donde hubo variaciones en el aporte de materia orgánica marina y terrígena. Las muestras del grupo I están relacionadas a una mayor contribución de materia orgánica terrígena, mientras que las del grupo II a un mayor aporte marino, 2) han sido originados por una roca fuente de tipo marga en un ambiente marino, con cambios en las condiciones redox del ambiente de sedimentación, siendo subóxicas para los crudos del grupo I y anóxicas para el grupo II, 3) presentan una madurez térmica similar, correspondiendo a una etapa entre madurez temprana y la zona de máxima de generación de hidrocarburos, 4) son crudos sin o con muy poca alteración y 5) la fuente de estos crudos (tipo materia orgánica y ambiente de sedimentación) es diferente al reportado para la Formación La Luna.

Adicionalmente, se determinó que sustituir *n*-heptano por *n*-hexano como fase móvil en la separación de los hidrocarburos saturados, no afecta la cuantificación de la composición SARA ni la distribución de los biomarcadores o marcadores estudiados de las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos en los crudos del campo Los Manueles.

Palabras claves: SARA, biomarcador, biomarcador terrígeno, oleanano, crudo, materia orgánica terrígena, Los Manueles, Cuenca de Maracaibo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	<i>Pág.</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. EL PROBLEMA	3
2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
2.2. OBJETIVOS	4
2.2.1. Objetivo General	4
2.2.2. Objetivos Específicos	4
2.3. Justificación de la investigación	5
3. MARCO TEÓRICO	6
3.1. CONCEPTOS BÁSICOS	6
3.1.1. Petróleo	6
3.1.2. Crudo	6
3.1.3. Composición SARA	7
3.1.4. Clasificación del crudo	8
3.1.5. Biomarcadores	10
3.1.6. Biomarcadores indicadores de materia orgánica terrígena	14
3.2. ZONA DE ESTUDIO	24
3.2.1. Estratigrafía	25
3.2.2. Geología estructural	27
3.3. ANTECEDENTES	28
3.3.1. Composición SARA e hidrocarburos saturados y aromáticos en crudos y bitúmenes en Venezuela e India	28
3.3.2. Composición SARA e hidrocarburos saturados y aromáticos en crudos del campo Los Manueles	33
4. MARCO METODOLÓGICO	36
4.1. MUESTRA	36

4.2.	DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	37
4.2.1.	Separación SARA	38
4.2.2.	Separación de los hidrocarburos saturados con <i>n</i> -heptano	39
4.2.3.	Biomarcadores saturados y aromáticos	39
5.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
5.1.	COMPOSICIÓN SARA	41
5.2.	BIOMARCADORES Y MARCADORES AROMÁTICOS	43
5.2.1.	Fuente de Materia Orgánica	43
5.2.2.	Litología y Ambiente de Sedimentación	52
5.2.3.	Madurez Térmica	60
5.2.4.	Biodegradación	70
6.	CONCLUSIONES	71
7.	RECOMENDACIONES	72
8.	BIBLIOGRAFÍA	78
9.	ANEXOS	78
ANEXO 1.	Incertidumbre en la medida de los resultados de separación SARA	79

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
Figura 1. Principales hidrocarburos y compuestos heteroatómicos simples en crudos: (a) alcanos acíclicos (parafinas), (b) cicloalcanos (naftenos), (c) aromáticos y (d) aromáticos sulfurados o tiofenos. R = Grupo alquilo (modificado de Killops y Killops, 2005).	8
Figura 2. Diagrama ternario de clasificación de crudos (Killops y Killops, 2005).	9
Figura 3. Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (modificado de Killops y Killops, 2005).	10
Figura 4. Evolución general de la materia orgánica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (López, 2013).	11
Figura 5. Ejemplos de fragmentogramas típicos utilizados en la identificación de biomarcadores (modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005).	12
Figura 6. Diagrama ternario de abundancia relativa de esteranos regulares y su relación con la fuente de materia orgánica y litología de la roca fuente (Peters <i>et al.</i> , 2005).	22
Figura 7. Diagrama ternario de abundancia relativa de esteroides monoaromáticos y su relación con la fuente de materia orgánica y litología de la roca fuente (Peters <i>et al.</i> , 2005).	23
Figura 8. Ubicación geográfica del campo Los Manueles.	24
Figura 9. Columna estratigráfica representativa del campo Los Manueles (modificado de http://www.pdvsa.com/lexico/camposp/cp002.htm , 2016).	26

Figura 10.	Valores de gravedad API predichos para los crudos del pozo LSJ-AB (Tocco y Alberdi, 2002).	31
Figura 11.	Oleananos/(oleananos + hopanos) versus esteranos/(esteranos + hopano) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).	32
Figura 12.	Oleananos/(oleananos + hopanos) versus bicadinanos/(bicadinanos + hopano) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).	32
Figura 13.	Diasteranos/(diasteranos + esteranos) versus C ₃₀ triterpanos/(C ₃₀ triterpanos + oleananos) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).	33
Figura 14.	Esquema experimental de la separación SARA y cromatografías de gases a realizar para la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos de crudos del Campo Los Manueles.	39
Figura 15.	Diagrama ternario de clasificación de los crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	43
Figura 16.	Distribución de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides acíclicos pristano (P) y fitano (F), obtenida por GC-FID para los crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. CM-22A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con <i>n</i> -heptano.	46
Figura 17.	Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇ versus fitano/ <i>n</i> -C ₁₈ para crudos del campo Los Manueles.	47
Figura 18.	Distribución de los terpanos en cromatogramas de masas de relación <i>m/z</i> 191 para los grupos de crudos I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. CM-33A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con <i>n</i> -heptano.	48

Figura 19.	Distribución de esteranos en cromatogramas de masas de relación m/z 217 para los crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. CM-22A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con <i>n</i> -heptano.	49
Figura 20.	Índice de esteranos en relación al índice de oleanano para los crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	50
Figura 21.	Abundancia de esteranos C ₂₇ , C ₂₈ y C ₂₉ para los crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	51
Figura 22.	Distribución de esteranos para los crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	51
Figura 23.	Identificación de litología de roca fuente para crudos del campo Los Manueles a partir de las relaciones entre los terpanos tricíclicos C ₂₄ /C ₂₃ y C ₂₂ /C ₂₁ . A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	52
Figura 24.	Esteranos C ₂₇ [diasteranos/(diasteranos + regulares)] versus pristano/(pristano + fitano) para crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	55
Figura 25.	Diagrama de Lewan para crudos del campo Los Manueles.	55
Figura 26.	Relación entre la concentración de vanadio y níquel para crudos del campo Los Manueles.	56
Figura 27.	Patrón de distribución de homohopanos para los crudos del campo Los Manueles, a partir de la normalización de sus áreas en el cromatograma de relación m/z 191. A = Hidrocarburos saturados separados con <i>n</i> -heptano.	57

- Figura 28.** Patrón de distribución de los isómeros metil- dibenzotiofeno en 58
cromatogramas de relación m/z 198, para la determinación de la
litología de roca fuente de crudos del campo Los Manueles. A =
Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con
n-heptano.
- Figura 29.** Dibenzotiofeno/fenantreno en relación a pristano/fitano para la 59
determinación del ambiente de sedimentación y la litología de roca
fuente de crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos
saturados separados con *n*-heptano.
- Figura 30.** Madurez térmica de crudos del campo Los Manueles de acuerdo a 63
las relaciones de esteranos C_{29} ($20S*100/(20S + 20R)$) y C_{29}
($\beta\beta*100/(\beta\beta + \alpha\alpha)$). A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-
heptano.
- Figura 31.** Patrón de distribución de los esteranos triaromáticos en 64
cromatogramas de relación m/z 231, para crudos del grupo I
(izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. A =
Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.
- Figura 32.** Patrón de distribución del fenantreno (m/z 178) y sus isómeros 66
metilados (m/z 192) para crudos del grupo I (izquierda) y II
(derecha) del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados
separados con *n*-heptano.
- Figura 33.** Relación 1-metilfenantreno (IMeF-1) y la reflectancia de la vitrinita 67
calculada (R_c) para crudos estudiados del campo Los Manueles.
- Figura 34.** Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en 68
cromatogramas de relación m/z 184 para los grupos de crudos I
(izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. 1 = 1,3,5,7-
TeMeN, 2 = 1,3,6,7-TeMeN, 3 = 1,2,4,6-TeMeN + 1,2,4,7 + 1,4,6,7-
TeMeN, 4 = 1,2,5,7-TeMeN, 5 = 2,3,6,7-TeMeN, 6 = 1,2,6,7-
TeMeN, 7 = 1,2,3,7-TeMeN, 8 = 1,2,3,6-TeMeN, 9 = 1,2,5,6 +

1,2,3,5-TeMeN, DBT = Dibenzotiofeno, CM-33A y CM-41A =
Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con
n-heptano

Figura 35. Ubicación de parámetros basados en esteranos aromáticos, 69
esteranos y terpanos en función de las escalas de madurez
térmica.

Figura 36. Cromatogramas de masas de $m/z = 191$ y 177 , donde se observa 70
la ausencia de los 25-norhopanos en crudos del grupo I (izquierda)
y II (derecha) del campo Los Manuales.

ÍNDICE DE TABLAS

	<i>Pág.</i>
Tabla 1. Composición elemental del crudo trazas (Killops y Killops, 2005).	7
Tabla 2. Tipos de crudos y su composición principal (Tissot y Welte, 1984).	9
Tabla 3. Fragmentogramas de espectroscopia de masas utilizados para identificar los biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013).	13
Tabla 4. Características de rocas fuente y crudos identificadas a partir del estudio de los biomarcadores (López, 2013).	13
Tabla 5. Diferencias geoquímicas generalizadas de crudos no biodegradados originados a partir de materia orgánica marina, terrígena y lacustre (modificado de Peters <i>et al.</i> , 2005).	14
Tabla 6. Principales parámetros basados en biomarcadores, utilizados como indicadores de materia orgánica terrígena en crudos no biodegradados.	15
Tabla 7. Gravedad API e intervalo productor de crudos del campo Los Manueles a analizar en este trabajo (Tocco, 1990).	37
Tabla 8. Concentración elemental (S, V y Ni) y relaciones V/Ni y V/(V + Ni) de crudos del campo Los Manueles (López y Lo Mónaco, 2000).	38
Tabla 9. Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para crudos del campo Los Manueles.	43
Tabla 10. Parámetros basados en biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manueles, indicadores de fuente de materia orgánica.	45
Tabla 11. Parámetros basados en biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados y marcadores aromáticos de crudos del	54

campo Los Manueles, indicadores de litología de roca fuente y condiciones del ambiente de sedimentación.

- | | | |
|------------------|--|----|
| Tabla 12. | Parámetros basados en biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manueles indicadores de madurez térmica. | 61 |
| Tabla 13. | Parámetros basados en biomarcadores y marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de crudos del campo Los Manueles indicadores de madurez térmica. | 65 |
| Tabla 14. | Error de dispersión de la media de la separación SARA para tres réplicas de la muestra CM-28. | 78 |

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo (crudo y gas) es el recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía consumida en el mundo, desempeñado así un papel trascendental en nuestra sociedad moderna (Wang *et al.*, 2006). En este sentido, la importancia económica del petróleo y los problemas asociados a su producción, han promovido un interés considerable en su origen y, en los factores que controlan sus propiedades físicas y su composición química, lo cual es determinado inicialmente por el tipo de materia orgánica sedimentada junto a la roca fuente (Barker, 1985).

La geoquímica del petróleo tiene las herramientas necesarias para estudiar el origen, migración, acumulación y alteración del petróleo, junto a las características geológicas y geoquímicas del ambiente de formación y de acumulación. Esto quiere decir que a través de la geoquímica del petróleo es posible determinar la información más deseable de un crudo; el tipo de materia orgánica de origen, las condiciones paleoambientales de sedimentación y la madurez térmica alcanzada por la roca fuente (Talukdar y Marcano, 1994; López, 2013). Esta información permite inferir la presencia de una o más rocas fuente en una cuenca sedimentaria o cambios de facies en una misma roca generadora, ya sea por diferencias en la litología (carbonática y siliciclástica), en el aporte de materia orgánica (marina, terrestre o mezcla de ambas) o bien, en las condiciones redox del ambiente de sedimentación. Por esta razón, la geoquímica del petróleo ha tenido fundamentalmente fines de exploración (López, 2013).

En Venezuela se encuentra la Cuenca de Maracaibo, la cual representa una de las zonas de mayor riqueza petrolífera del mundo con más de 15.000 pozos perforados desde el año 1914 (González de Juana *et al.*, 1980; Talukdar *et al.*, 1986). Esta cuenca ha sido objeto de estudio en muchas investigaciones relacionadas a sus tipos de crudos y rocas generadoras, donde se han encontrado algunos yacimientos que presentan hidrocarburos con características que se distinguen de los comúnmente encontrados en la cuenca, como por ejemplo los del campo Los Manueles (Talukdar *et al.*, 1986; Tocco, 1987; Talukdar y Marcano, 1994; James, 2000; López y Lo Mónaco, 2000).

Por este motivo, el propósito de este trabajo es determinar el origen de un grupo de crudos pertenecientes al campo Los Manueles de la Cuenca de Maracaibo y, de esta manera, identificar sus tipos de crudos y las características de su roca fuente.

Para ello, este trabajo de investigación se ha estructurado de la siguiente manera. Al inicio, se expone detalladamente el problema a resolver, los objetivos y la justificación de la investigación. Luego, se presenta el marco teórico con un conjunto de conceptos relacionados al crudo, la composición SARA y los biomarcadores (con énfasis en aquellos que son indicadores de materia orgánica terrígena), así como la descripción de las características espaciales, estratigráficas y geológicas del campo Los Manueles, seguido por una serie de estudios previos donde se ha aplicado el análisis de la composición SARA y biomarcadores de las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos en crudos y bitúmenes. Más adelante, se encuentra el marco metodológico, donde se mencionan las características de las muestras analizadas y el procedimiento experimental seguido para cumplir los objetivos planteados. Después, se presentan los resultados, la discusión, las conclusiones, las recomendaciones y, finalmente, la bibliografía consultada.

2. EL PROBLEMA

2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela la exploración de petróleo se ha venido desarrollando desde hace casi un siglo, así que la mayoría de los yacimientos ya han sido estudiados y bien caracterizados (Ej. Talukdar *et al.*, 1986; Talukdar y Marcano, 1994; James, 2000).

Los estudios de exploración de petróleo realizados en la Cuenca de Maracaibo, ubicada hacia el noroeste de Venezuela, han determinado que la Formación La Luna (Cenomaniense-Coniaciense) es la roca generadora de la mayoría de los crudos acumulados en los yacimientos de esta cuenca, siendo originada por la sedimentación de materia orgánica marina en condiciones anóxicas (Talukdar *et al.*, 1986; Tocco, 1987; Talukdar y Marcano, 1994; James, 2000). No obstante, hacia la parte suroeste de la Cuenca de Maracaibo, existen varios yacimientos de crudo que presentan unas características geoquímicas diferentes a las reportadas para la Formación La Luna, los cuales todavía no cuentan con una información clara en relación a su origen (Talukdar *et al.*, 1986; Tocco, 1990; López y Lo Mónaco, 2000).

El campo Los Manuales en la Cuenca de Maracaibo, ha sido objeto de estudio en diferentes investigaciones que han determinado que sus crudos están asociados a un origen terrígeno (Talukdar *et al.*, 1986; Tocco, 1990; López y Lo Mónaco, 2000). Por ejemplo, Tocco (1990) determinó la presencia de 2 tipos de crudos con su estudio, uno originado a partir de la sedimentación de materia orgánica principalmente terrígena, y otro derivado de materia orgánica mixta. El autor explica que este último puede ser producto de la generación de crudo por rocas fuente con materia orgánica marina y terrígena, o por la mezcla de crudos originados de forma independiente desde sus fuentes marinas y continentales. Con miras a obtener una mayor información, López y Lo Mónaco (2000) realizaron nuevas investigaciones, logrando identificar 2 tipos de crudos en el campo Los Manuales, ambos originados por la mezcla de hidrocarburos procedentes de rocas generadoras caracterizadas por diferentes tipos de materia orgánica (marina y terrígena) y litología (carbonática y siliciclástica).

Teniendo presente que la principal roca fuente de la cuenca (Formación La Luna) ha sido originada por materia orgánica marina (González de Juana *et al.*, 1980; Talukdar *et al.*, 1986; Tocco, 1987; Talukdar y Marcano, 1994; James, 2000), es posible pensar que los crudos del campo Los Manueles fueron generados por una roca fuente distinta sedimentada con materia orgánica terrígena, la cual se encuentra asociada a la Cuenca de Maracaibo. Sin embargo, para poder afirmar esto es necesario determinar el origen de los crudos del campo Los Manueles, pues aún no se ha establecido de manera concluyente.

En resumen, el problema expuesto anteriormente puede formularse de la siguiente manera: ¿Cuál es el origen de los crudos del campo Los Manueles? Ahora bien, para contestar a dicha interrogante, se han propuesto el siguiente objetivo general y los específicos.

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. Objetivo General

Identificar el origen de crudos del campo Los Manueles a partir de biomarcadores indicadores de materia orgánica terrígena, así como su relación con rocas fuente de la Formación La Luna.

2.2.2. Objetivos Específicos

Clasificar el tipo de crudo a partir de la composición SARA obtenida a través de cromatografía líquida de adsorción en columna.

Identificar los biomarcadores indicadores del aporte de materia orgánica de origen terrígena en crudos del campo Los Manueles.

Determinar el tipo de materia orgánica, el ambiente de sedimentación y la madurez térmica de la roca generadora a partir del análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.

Evaluar la correlación crudo-roca fuente mediante la comparación de los biomarcadores presentes en los crudos del campo Los Manueles con los encontrados en rocas de la Formación La Luna.

Comparar el rendimiento del *n*-heptano con respecto al *n*-hexano como fase móvil en la separación de los hidrocarburos saturados, para la determinación de la composición SARA y la distribución de biomarcadores.

2.3. Justificación de la investigación

Esta investigación se ha propuesto debido a que los estudios realizados anteriormente en el campo Los Manueles, no han logrado determinar de manera concluyente el origen de sus crudos. Conocer esta información es de gran importancia para ampliar el conocimiento sobre los hidrocarburos presentes en la Cuenca de Maracaibo, para identificar una roca fuente posiblemente diferente a la Formación La Luna y para contribuir a establecer el sistema petrolífero de los crudos del campo Los Manueles.

3. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presenta una serie de conceptos relacionados al crudo y a los principales compuestos utilizados para su estudio; biomarcadores y marcadores aromáticos. Luego, se describen las características espaciales, estratigráficas y geológicas de la zona a estudiar y, para finalizar este capítulo, se mencionan los antecedentes del problema planteado.

3.1. CONCEPTOS BÁSICOS

Esta sección comprende los conceptos de petróleo, crudo y composición SARA, así como la clasificación del crudo y, los principales biomarcadores y marcadores aromáticos presentes en la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos utilizados en la identificación del tipo de materia orgánica de origen, el ambiente de sedimentación y la madurez térmica del crudo.

3.1.1. Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de origen natural constituida esencialmente por hidrocarburos, aunque frecuentemente presenta cantidades significativas de nitrógeno, azufre y oxígeno, además de trazas de metales como níquel, vanadio y otros elementos. El petróleo se puede encontrar en los tres estados fundamentales de la materia: gaseoso, líquido y sólido como gas natural, crudo y bitumen o asfalto, respectivamente (Tissot y Welte, 1984; Barker, 1985).

3.1.2. Crudo

El crudo, la fracción líquida del petróleo, está constituido por hidrocarburos saturados y aromáticos, y compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y altas masas moleculares (resinas y asfaltenos). Elementos como níquel y vanadio se asocian principalmente a este último grupo de compuestos, y generalmente se presentan en cantidades trazas (Killops y Killops, 2005). La Tabla 1 presenta la composición elemental típica del crudo.

Tabla 1. Composición elemental del crudo trazas (Killops y Killops, 2005).

Elemento	Abundancia (% en peso)
Carbono	82,2 – 87,1
Hidrógeno	11,8 – 14,7
Azufre	0,1 – 5,5
Oxígeno	0,1 – 4,5
Nitrógeno	0,1 – 1,5
Otros	≤ 0,1

Otros: varios metales, en particular vanadio y níquel.

3.1.3. Composición SARA

El crudo contiene cuatro principales grupos de compuestos con diferencias en sus propiedades físicas y químicas. De acuerdo a sus masas moleculares y capacidad de polarización, pueden ordenarse de la siguiente forma: *saturados* < *aromáticos* < *resinas* < *asfaltenos*. Cada una de estas fracciones pueden ser separadas y cuantificadas con el propósito de determinar la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) del crudo. A continuación, se mencionan las principales características de cada fracción (Tissot y Welte, 1984).

Saturados, comprenden alcanos normales (*n*-alcanos), ramificados (parafinas) y cicloalcanos (naftenos).

Aromáticos, incluyen moléculas aromáticas puras, aromáticas sustituidas por grupos de *n*-alcanos o cicloalcanos (componentes aromáticos naftenos) y, frecuentemente, compuestos cíclicos sulfurados. Estos últimos son comúnmente derivados del benzotiofeno y su abundancia total aproximada puede ser evaluada a través del contenido de azufre de la fracción aromática (Tissot y Welte, 1984).

Resinas y asfaltenos, son los componentes con la mayor parte del nitrógeno, azufre y oxígeno que se encuentra en el crudo. Ambas son muy polares y la distinción entre estas dos fracciones se fundamenta en que los asfaltenos son insolubles en alcanos livianos (*n*-pentano, *n*-hexano o *n*-heptano), mientras que las resinas presentan una mayor solubilidad (Tissot y Welte, 1984). Actualmente, el término de compuestos polares

NSO, es utilizado en la literatura únicamente para la fracción de resinas (Peters *et al.*, 2005). Sin embargo, en este trabajo NSO representa las fracciones polares, resinas y asfaltenos (Tissot y Welte, 1984).

3.1.4. Clasificación del crudo

Tissot y Welte (1984) propusieron una clasificación para los crudos de acuerdo al contenido relativo de alcanos acíclicos (parafinas), cicloalcanos (naftenos) e hidrocarburos aromáticos junto a compuestos NSO (resinas y asfaltenos), así como el contenido azufre. La Figura 1 presenta algunos hidrocarburos sencillos de estos compuestos.

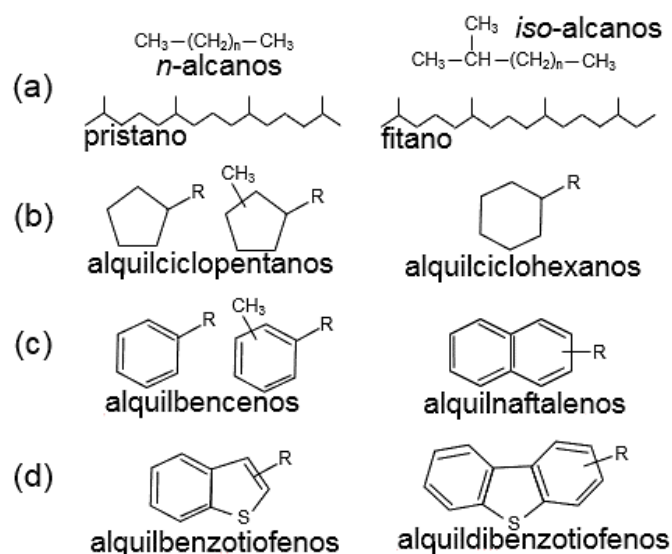


Figura 1. Principales hidrocarburos y compuestos heteroatómicos simples en crudos: (a) alcanos acíclicos (parafinas), (b) cicloalcanos (naftenos), (c) aromáticos y (d) aromáticos sulfurados o tiofenos. R = Grupo alquilo (modificado de Killops y Killops, 2005).

Esta clasificación se representa mediante un diagrama ternario (Figura 2) y da lugar a seis tipos de crudos, cuyas características composicionales se muestran en la Tabla 2. Entre los principales tipos de crudos se encuentran los **(1) parafínicos**, presentan esencialmente alcanos acíclicos (parafinas) y un contenido de azufre <1%, **(2) parafínicos nafténicos**, contienen principalmente alcanos acíclicos (parafinas) y cicloalcanos (naftenos) y <1% de azufre, y **(3) aromáticos intermedios**, con >50% de hidrocarburos aromáticos y usualmente >1% de azufre (Tissot y Welte, 1984; Killops y

Killops, 2005). Adicionalmente, este diagrama ternario permite diferenciar entre los crudos originados por fuentes marina y terrígena (Killops y Killops, 2005).

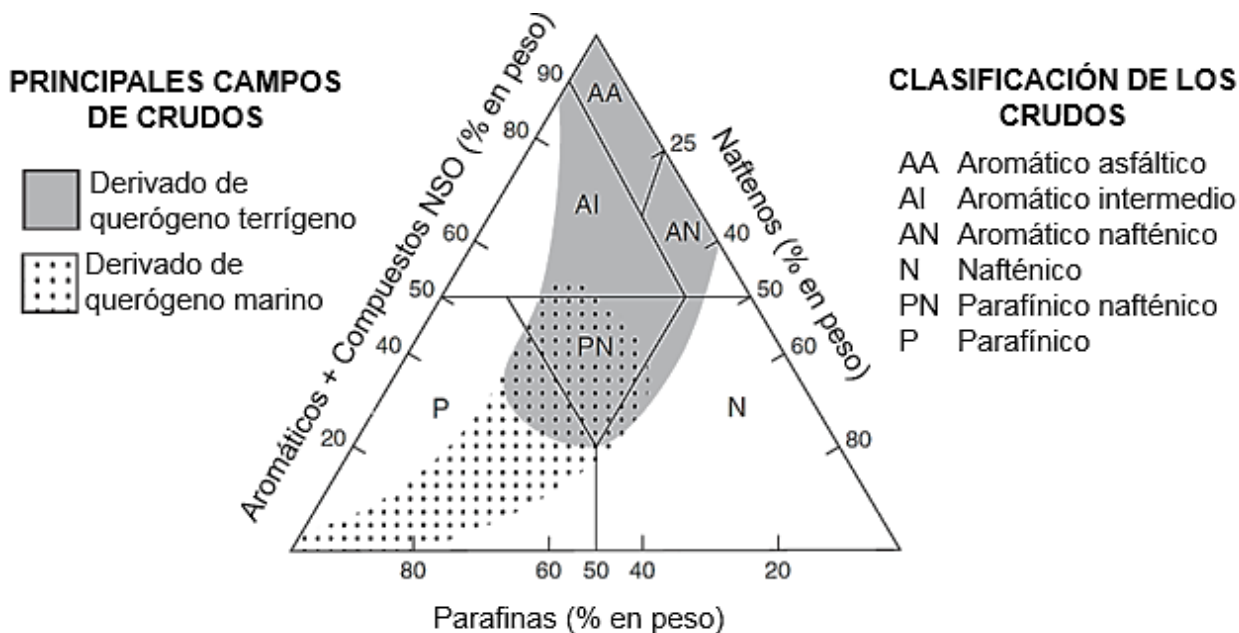


Figura 2. Diagrama ternario de clasificación de crudos (Killops y Killops, 2005).

Tabla 2. Tipos de crudos y su composición principal (Tissot y Welte, 1984).

Tipo de crudo	Concentración de compuestos		Contenido de azufre	
Parafínico	S > 50%	P > N	< 1%	
Parafínico Nafténico		P > 40%		
Nafténico		P ≤ 14%		N ≤ 40%
Nafténico	AA < 50%	N > P	N > 40%	
Aromático Intermedio	S ≤ 50%	P > 10%		>1%
Aromático Asfáltico		P < 10%	N ≤ 25%	
Aromático Nafténico	AA ≥ 50%		N ≥ 25%	Generalmente < 1%

S = Saturados, AA = Aromáticos + resinas + asfaltenos, P = Parafinas, N = Naftenos.

3.1.5. Biomarcadores

Los marcadores biológicos o biomarcadores son cualquier compuesto orgánico detectado en las geósferas, cuya estructura molecular básica sugiere un origen relacionado a un producto natural (Mackenzie, 1984). Estos compuestos también se conocen como fósiles moleculares, lo que quiere decir que han sido originados a partir de organismos que vivieron antiguamente (Figura 3). Los biomarcadores están constituidos básicamente por carbono, hidrógeno y otros elementos como oxígeno, azufre y nitrógeno (Peters *et al.*, 2005).

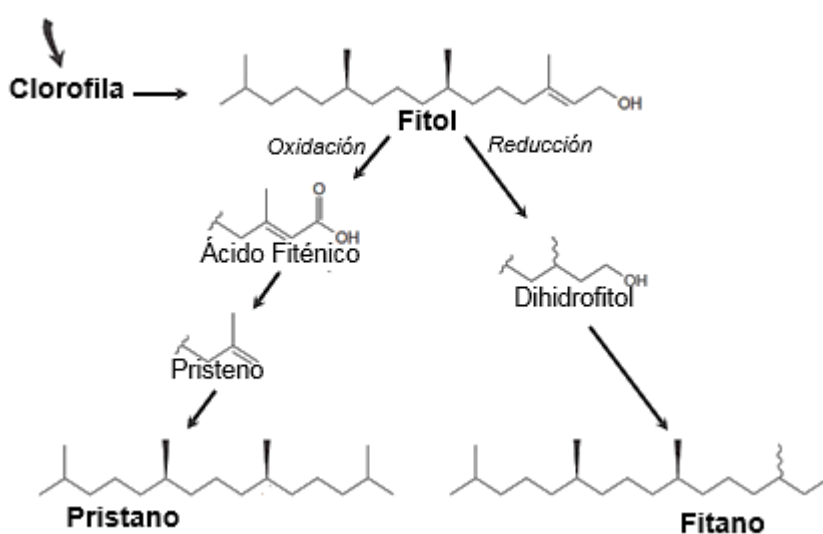


Figura 3. Un precursor biológico (clorofila) y los biomarcadores (pristano y fitano) formados durante procesos diagenéticos (modificado de Killips y Killips, 2005).

De acuerdo a su estructura química, los biomarcadores se clasifican en dos grandes grupos: los alifáticos y los aromáticos. Adicionalmente, existe un grupo de compuestos aromáticos que no cuentan con evidencias suficientes de que sus estructuras se originaron a partir de un precursor natural y son conocidos como marcadores aromáticos (López, 2013).

Esta clasificación comprende a los principales biomarcadores utilizados en estudios geoquímicos. Los biomarcadores alifáticos están constituidos por los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (principalmente pristano y fitano), terpanos tri, tetra y pentacíclicos, así como esteranos regulares y rearrreglados (diasteranos), mientras que los biomarcadores aromáticos se constituyen por compuestos como los esteranos mono y

triaromáticos. Por último, los naftalenos, fenantrenos y dibenzotiofenos conforman el grupo de los marcadores aromáticos.

Los biomarcadores se encuentran en el bitumen enlazados químicamente al querógeno en la roca fuente de petróleo y en el crudo que ha migrado desde la roca fuente de grano fino hasta la roca yacimiento (Peters *et al.*, 2005). No obstante, la concentración de los biomarcadores en el crudo es baja (usualmente menor a 1% en peso) y, además, decrece con el avance de la madurez térmica (Figura 4). En este sentido, un crudo con alto grado de madurez representa un desafío analítico particular con concentraciones de biomarcadores aún más bajas (Killops y Killops, 2005; López, 2013).

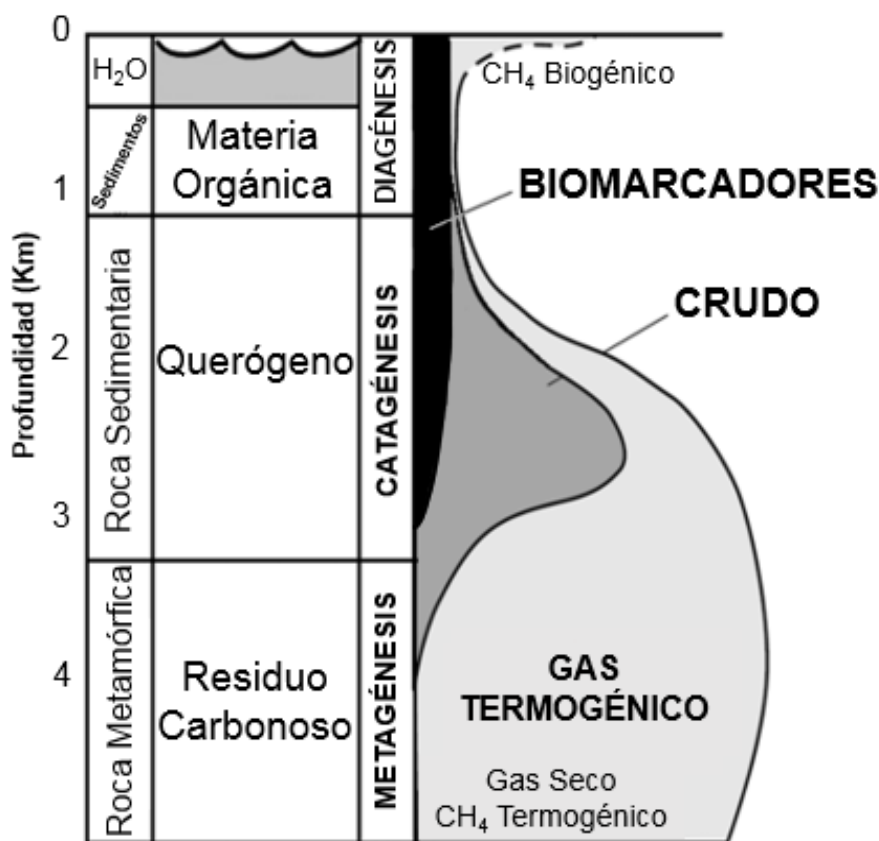


Figura 4. Evolución general de la materia orgánica durante la diagénesis, catagénesis y metagénesis (López, 2013).

Como consecuencia estos compuestos se identifican comúnmente a través de analizadores de masas rápidos y altamente sensibles, como los equipos de cromatografía de gases acoplados a espectrometría de masas (GC-MS). A partir de éste análisis se obtienen distribuciones denominadas fragmentogramas o cromatogramas de masas, con relaciones de masa/carga (m/z) específicas (López, 2013, Figura 5). La Tabla 3 presenta una serie de biomarcadores y marcadores aromáticos, junto a las relaciones m/z comúnmente utilizadas para su identificación.

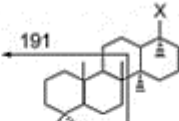
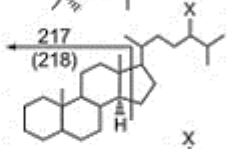
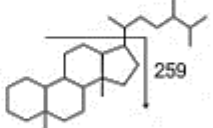
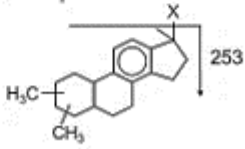
Biomarcador	m/z	Fragmentograma de identificación
Terpanos	191	
Esteranos	217, 218	
Diasteranos	259	
Esteranos monoarómicos	253	

Figura 5. Ejemplos de fragmentogramas típicos utilizados en la identificación de biomarcadores (modificado de Peters *et al.*, 2005).

Las interpretaciones obtenidas a partir del estudio de los biomarcadores, se utilizan en el área de exploración de hidrocarburos para establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. De esta manera, es posible determinar el origen de la materia orgánica sedimentada junto a la roca fuente, el tipo de ambiente y sus condiciones redox durante la sedimentación, litología y edad de la roca fuente, así como el grado de madurez térmica al momento de generar los crudos y el nivel de biodegradación de estos (López, 2013). La Tabla 4 resume la información derivada del estudio de los biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo, comúnmente utilizados en la geoquímica del petróleo.

Tabla 3. Fragmentogramas de espectroscopia de masas utilizados para identificar los biomarcadores y marcadores aromáticos (López, 2013).

Grupo	Biomarcador	m/z
Acíclicos	<i>n</i> -Alcanos, isoprenoides	99, 113
Cíclicos	Terpanos tri, tetra y pentacíclicos	191
	Esteranos	217, 218
	Diasteranos	259
Aromáticos	Esteranos monoaromáticos	253
	Esteranos triaromáticos	231
	Fenantreno	178
	Metilfenantrenos	192
	Naftaleno	128
	Metilnaftalenos	156
	Trimetilnaftalenos	170

Tabla 4. Características de rocas fuente y crudos identificadas a partir del estudio de los biomarcadores (López, 2013).

Característica	Interpretación
Origen de la materia orgánica	Marina, lacustre, terrestre, mixta
Ambiente de sedimentación	Marino, lacustre, fluvio-deltáico
Litología de la roca fuente	Carbonatos, lutitas, margas
Condiciones paleoambientales de sedimentación	Salinidad (dulce, salino, hipersalino), condiciones redox (subóxico, disóxico, anóxico, euxínico)
Edad de la roca fuente	Jurásico, Cretácico, Terciario
Madurez térmica de la materia orgánica	Inmadura (diagénesis), madura (catagénesis), sobremadura (metagénesis)
Migración	Efecto de la migración en la composición de los biomarcadores
Biodegradación	Efecto de la biodegradación en la concentración y composición de biomarcadores

3.1.6. Biomarcadores indicadores de materia orgánica terrígena

Los biomarcadores indicadores de materia orgánica terrígena comúnmente se encuentran en bajas concentraciones en crudos marinos y lacustres. Dicha concentración aumenta en rocas fuente depositadas en ambientes marino-deltaicos con mezcla de materia orgánica marina y terrígena, y en el caso extremo de que exista una alta contribución de materia orgánica terrígena, la roca fuente marina-deltaica generará crudos terrígenos con un contenido apreciable de estos biomarcadores. Así, es posible originar crudos terrígenos desde sedimentos lacustres dominados por contribución de plantas continentales (Peters *et al.*, 2005). La Tabla 5 muestra de manera general, algunas diferencias geoquímicas de crudos no biodegradados derivados de rocas fuente con sedimentación de materia orgánica marina, terrígena y lacustre.

Tabla 5. Diferencias geoquímicas generalizadas de crudos no biodegradados originados a partir de materia orgánica marina, terrígena y lacustre (modificado de Peters *et al.*, 2005).

Propiedad	Marina	Terrígena	Lacustre
Azufre (%)	Alto (anóxico)	Bajo	Bajo
<i>n</i> -Alcanos de C ₂₁ -C ₃₅	Bajo	Alto	Alto
Pristano/fitano	< 2	> 3	~1-3
Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇	Bajo (< 0,5)	Alto (> 0,6)	ND
4-Metilesteranos	Moderado	Bajo	Alto
Esteranos de C ₂₇ -C ₂₉	Alto C ₂₈	Alto C ₂₉	Alto C ₂₇
Esteranos/17 α -hopanos	Alto	Bajo	Bajo
Sesquiterpanos bicíclicos	Bajo	Alto	Bajo
Diterpanos tricíclicos	Bajo	Alto	Alto
Diterpanos tetracíclicos	Bajo	Alto	Bajo
Lupanos, bisnorlupanos	Bajo	Alto	Bajo
Oleananos	Bajo o ausente	Alto	Bajo
28,30-Bisnorhopano	Alto (anóxico)	Bajo	Bajo
V/(V + Ni)	Alto (anóxico)	Bajo	Bajo

ND = Información no disponible.

A continuación, se realiza una breve descripción de los biomarcadores encontrados en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos del crudo, utilizados frecuentemente como indicadores de materia orgánica terrígena. La Tabla 6 presenta los principales parámetros basados en estos biomarcadores.

Tabla 6. Principales parámetros basados en biomarcadores, utilizados como indicadores de materia orgánica terrígena en crudos no biodegradados.

Indicador Terrígeno	Parámetro
<i>n</i> -Alcanos	¹ Predominancia de <i>n</i> -alcanos > C ₂₅
CPI (<i>Carbon Preferential Index</i>)	² n -alcanos (C ₂₃ + C ₂₅ + C ₂₇ + C ₂₉)/[C ₂₂ + 2 (C ₂₄ + C ₂₆ + C ₂₈) + C ₃₀]
Pristano y fitano	³ Pristano/fitano
18 α -Oleananos	⁴ 18 α (H)-Oleanano/(18 α (H)-Oleanano + C ₃₀ Hopano)
Bisnorlupanos	⁵ Bisnorlupano/18 α (H)-Oleanano ⁶ Bisnorlupano/C ₃₀ Hopano
Bicadinanos	⁷ Bicadinanos/(Bicadinanos + C ₃₀ Hopano)
Diterpanos tricíclicos	⁸ NIP/(AND + NIP) ⁹ NIP/(Diasterano C ₂₇ + Esteranos regulares + NIP) NIP = 8 β (H)-19-norisopimarano AND = 5 α (H)-androstano
Esteranos	¹⁰ Esteranos/Hopanos
Esteranos C ₂₉	¹¹ Esteranos C ₂₉ /(Σ Esteranos C ₂₇ - Esteranos C ₂₉)
Esteroides monoaromáticos	¹² C ₂₉ /(C ₂₈ + C ₂₉)

Referencias:

- ¹ Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005; López, 2013.
- ² Peters *et al.*, 2005.
- ³ Tissot y Welte, 1984.
- ⁴ Moldowan *et al.*, 1994.
- ⁵ Brooks, 1986.
- ⁶ Peters *et al.*, 2005.
- ⁷ Rangel *et al.*, 2002.
- ^{8 y 9} Hanson *et al.*, 2001.
- ¹⁰ Moldowan *et al.*, 1985.
- ¹¹ López, 2013.
- ¹² Peters *et al.*, 2005.

a) *n*-Alcanos e isoprenoides acíclicos

n-Alcanos

Las rocas fuente inmaduras con una importante contribución de materia orgánica terrígena estarán dominadas por *n*-alcanos de número de carbono impar, particularmente *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ y *n*-C₃₁, los cuales son originados de ceras epicuticulares, ya sea por síntesis directa de las plantas continentales o por la desfuncionalización de ácidos, esterres o alcoholes de número de carbono par (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Por esta razón, los crudos originados a partir de este tipo de rocas fuente, presentarán un patrón de distribución de *n*-alcanos con máximo en aquellos de número de carbono mayor a C₂₅ (López, 2013).

No obstante, es necesario considerar que la generación de *n*-alcanos sin preferencia par o impar desde el querógeno durante el proceso de madurez térmica y la alteración de los *n*-alcanos por biodegradación, producen modificaciones en el patrón de distribución heredado de los organismos vivos (Peters *et al.*, 2005; López, 2013).

El índice preferencial de carbono (CPI = *Carbon Preferential Index*) es una relación de *n*-alcanos, utilizada principalmente como indicadora del grado de madurez térmica entre crudos. Sin embargo, puede emplearse para inferir la fuente de materia orgánica, pues se ha encontrado altos valores de esta relación (>1) en crudos de origen terrígeno (Peters *et al.*, 2005).

Pristano y fitano

Los isoprenoides acíclicos más abundantes en crudos y bitúmenes son el pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano), originados principalmente de la cadena fitol de la clorofila (Powell y McKirdy, 1973; López, 2013). Condiciones óxicas en el ambiente de sedimentación favorecen la conversión del fitol a pristano a través una serie de reacciones: el fitol se oxida a ácido fiténico, sufre descarboxilación a pristeno y se reduce a pristano (Figura 3), pero en condiciones anóxicas, se promueve la transformación del fitol a fitano (Peters *et al.*, 2005; López, 2013, Figura 3).

Como resultado, la abundancia relativa de los isoprenoides pristano y fitano (pristano/fitano), se utiliza como indicadora de las condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca fuente (Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1984; ten Haven *et al.*, 1987; Peters *et al.*, 2005). La relación P/F también ha sido utilizada como indicadora de fuente de materia orgánica, pues cuando la relación P/F alcanza valores altos (>3) se considera característico de una roca fuente sedimentada en condiciones óxicas con materia orgánica terrígena (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

b) Terpanos

C₃₀Oleanano

La presencia del oleanano en crudos y bitúmenes se vincula a la contribución de angiospermas (plantas continentales con flores) en rocas fuente del Cretácico superior o más jóvenes (Moldowan *et al.*, 1994; Alberdi y López, 2000; Peters *et al.*, 2005; Nytoft *et al.*, 2010). Este biomarcador se forma en los sedimentos por la alteración diagenética y catagenética del β -amirina o (3 β)-Olean-12-en-3-ol, un triterpenoide presente en las plantas de tipo angiospermas (ten Haven y Rullkötter, 1988; Rullkötter *et al.*, 1994). El oleanano tiene dos isómeros: 18 α (H)-oleanano y 18 β (H)-oleanano, la configuración α es la de mayor estabilidad termodinámica, así que es el isómero predominante en crudos y rocas maduras (Riva *et al.*, 1988). Los isómeros del oleanano no son afectados por los procesos de biodegradación del crudo en el yacimiento, de ahí que este biomarcador sea robusto y muy útil en estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca fuente (Alberdi y López, 2000).

El índice de oleanano [18α (H)-oleanano/(18α (H)-oleanano + 17α (H)-hopano)] es una relación utilizada como una medida relativa del aporte de materia orgánica terrígena. Moldowan *et al.* (1994) propusieron que el valor mínimo del índice de oleanano que permite identificar rocas fuentes del Terciario es de 0,2. En este sentido, si un grupo de crudos presentan un índice de oleanano por encima de este valor, es posible tener una roca fuente con una alta contribución de materia orgánica terrígena.

La preservación del oleanano requiere de influencia marina durante la fase diagenética de sedimentación (Murray *et al.*, 1997), pero su ausencia no niega la contribución de materia orgánica terrígena, únicamente indica que no hubo contribución

de angiospermas, pudiendo haber aporte de otros tipos de plantas continentales (López, 2013).

Lupanos

Varios lupanoides presentes en plantas continentales del Cretácico superior y más jóvenes, tales como el lupano-3 β ,20,28-triol, lup-20(29)-en-3 β -28-diol (betulina), lup-20(29)-em-3 β -ol (lupeol) y el ácido 3 β -hidrolup20(29)-en-28-ico son los posibles precursores del lupano (O'Connell *et al.*, 1988; Nytoft *et al.*, 2002). No obstante, derivados de los lupanos con el anillo A degradado y demetilados (*nor*- y *bisnor*-lupanos) han permitido reafirmar el origen terrígeno de crudos, por ejemplo, la relación bisnorlupanos/oleananos utilizada en crudos del Delta de Mackenzie, Canadá (Brooks, 1986). Asimismo, la relación bisnorlupano/hopano ha sido comúnmente empleada en correlación crudo-crudo y crudo-roca (Peters *et al.*, 2005).

El lupano es usualmente encontrado en bitúmenes de carbones (Peters y Moldowan, 1993), mientras que en crudos raramente se ha detectado. Esto puede ser a causa de las dificultades en su identificación, ya que puede coeluir con otros compuestos como el oleanano y otros terpanos de 30 átomos de carbono con espectros de masas similares. No obstante, utilizando una fase estacionaria polar en la cromatografía de masas para la relación *m/z* 369, es posible diferenciar parcialmente estos compuestos (Nytoft *et al.*, 2002).

c) Compuestos similares a los terpanos

Diterpenos cembrenoides

Son compuestos macrocíclicos formados por la ciclación del pirofosfato de geranilgeranilo (Peters *et al.*, 2005). La fuente de los diterpenos cembranoides son las oleoresinas de coníferas, plantas de tabaco, insectos y corales suaves, siendo indicadores de contribución de plantas continentales y un ambiente árido a semi-árido durante la sedimentación de la roca fuente (Barakat y Rullkötter, 1993). Estos biomarcadores son altamente reactivos debido a sus tres dobles enlaces y varios grupos funcionales, por lo cual no son preservados en la mayoría de los casos (Barakat y Rullkötter, 1993).

Entre los principales cembranoides identificados se encuentran el cembreno, cembreno A, isocembreno, 3,7,11-cembratrien-2-ol (mukolol), 2,7,11-cembratrien-4-oles isoméricos (tumbergol, isocembrol y epiisocembrol), 2,4,7-cembratrien-12-ol (cembrol) y 3,7,11-cembratrien-1-ol (serratol). En el cromatograma de relación m/z 272 se observa una gran cantidad de estos compuestos, pero pueden verificarse en los m/z 55, 69, 81, 91, 105, 119, 134, 159, 161 y 187 (Barakat y Rullkötter, 1993).

Sesquiterpanos bicíclicos

La mayoría de los sesquiterpanos bicíclicos carecen de una asignación precisa de sus estructuras (Peters *et al.*, 2005). No obstante, Alexander *et al.* (1983) utilizaron estándares sintéticos para identificar 4 β (H)-eudesmano (C₁₅) y 4 β (H)-drimano (C₁₅) en crudos del Campo de Cormorant en la Cuenca de Gippsland en Australia, donde la roca fuente de estos crudos contiene una importante contribución de materia orgánica terrígena.

El 4 β (H)-eudesmano se presenta en concentraciones muy bajas en comparación a otros sesquiterpanos en los crudos de Cormorat. Sin embargo, su estructura orgánica ha sido relacionada a terpenos de plantas continentales. Por el contrario, el 4 β (H)-drimano ocurre de manera abundante, mostrando unas características estructurales y una amplia distribución de forma similar a muchos biomarcadores de origen procariota. Estos compuestos fueron identificados en fragmentograma de relación m/z 193 (Alexander *et al.*, 1983; Volkman, 1988; Peters *et al.*, 2005).

Diterpanos bicíclicos, tricíclicos y tetracíclicos

Los diterpanos bi, tri y tetracíclicos son ampliamente utilizados para evaluar la contribución de materia orgánica terrígena de tipo gimnosperma en rocas fuente (Peters *et al.*, 2005). Los diterpanos son abundantes en las resinas de coníferas (Hegnauer, 1986 *en* Weston *et al.*, 1989) y, como resultado, se encuentran en crudos y carbones de regiones que fueron altamente boscosas en el pasado (Shanmugam, 1985 *en* Weston *et al.*, 1989).

Hanson *et al.* (2001) utilizaron 8 β (H)-19-norisopimarano (diterpano tricíclico) para evaluar la contribución relativa de plantas continentales en rocas fuente de crudos del norte de la Cuenca Qaidam, China. Ellos observaron que crudos generados por una roca fuente dominada por aporte de materia orgánica terrígena, presentan altas relaciones 8 β (H)-19-norisopimarano/(5 α (H)-androstano + 8 β (H)-19-norisopimarano), 8 β (H)-19-norisopimarano/(diasteranos C₂₇ + esteranos regulares + 8 β (H)-19-norisopimarano) y pristano/fitano, alta concentración de diasteranos, predominancia de *n*-alcanos de número de carbono impar y ausencia de gammacerano.

El cromatograma de *m/z* 123 es útil para identificar los diterpanos bicíclicos, como por ejemplo 8 β -labdano, diterpanos tricíclicos como rimuano y pimarano, y diterpanos tetracíclicos como, ent-beyerano, 1 β (H)-filocladano, ent-16 β (H)-kaurano, 16 α (H)-filocladano y ent-16 α (H)-kaurano (Noble *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 1999; Chattopadhyay y Dutta, 2014).

Cadinanos

El cadino es un sesquiterpano que se origina a partir de un polímero resinoso producido por angiospermas tales como la familia *dipterocarpaceae*, constituida principalmente de árboles tropicales (van Aarssen *et al.*, 1992b *en* Peters *et al.*, 2005). Alam y Pearson (1990) observaron que los bicadinanos (dimeros del cadinano) son comunes en crudos del Terciario derivados de plantas continentales de la Cuenca Surma del Noreste de Bangladesh. Los fragmentogramas de relación *m/z* 191 y 217, contienen gran cantidad de bicadinanos, aunque se observa un pico prominente de bicadinano en el espectro de masas de transición 412 \rightarrow 369 (Peters *et al.*, 2005).

Bicadinanos y metilbicadinanos han sido designados como: W, V, W1, W2 y MeW de configuración cis-cis-trans y T, T1, R, Met y MeT1 de configuración trans-trans-trans. Inicialmente se propuso la relación bicadinanos/(bicadinanos + hopanos) para distinguir entre crudos provenientes de rocas fuente depositadas en ambientes fluviales-deltaicos (altos valores), y aquellos derivados de rocas fuentes lacustres o marinas (Cox *et al.*, 1986 *en* Peters *et al.*, 2005; van Aarssen *et al.*, 1992b *en* Peters *et al.*, 2005) pero luego, esta relación fue modificada a bicadinanos T/(bicadinanos T + hopanos), y ha sido muy

útil en estudios de correlación, donde valores mayores a 0,5, se asocia a una alta contribución de materia orgánica terrígena (Rangel *et al.*, 2002).

Onocerano

El origen del triterpano onocerano es incierto, pero se asocia con depósitos restringidos (lacustres) dominados por aporte de materia orgánica terrígena, en clima sub-tropical húmedo a tropical (Peters *et al.*, 2005), aunque se ha encontrado de manera inusual en regiones con condiciones áridas a semi-áridas (Jacob *et al.*, 2004). De cualquier manera, es raro encontrar onocerano debido a las específicas condiciones que son necesarias para su preservación. La fuente más probable de este compuesto en muestras geológicas, parecen ser plantas de helechos tropicales. El onocerano se identifica a través de fragmentograma de m/z 414 (Peters *et al.*, 2005).

d) Esteranos

Esteranos/hopanos

Los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (20S + 20R) y $\alpha\beta\beta$ (20S + 20R) se asocian a organismos eucarióticos (principalmente algas y plantas superiores), mientras que los 17α -hopanos pseudohomólogos C_{29} - C_{33} , incluyendo los epímeros 22S y 22R de los homólogos C_{31} - C_{33} , están relacionados a organismos procarióticos (bacterias). De este modo, la relación entre estos dos grupos de compuestos (esteranos/hopanos), refleja la contribución de materia orgánica eucariótica con respecto a la procariótica en la roca fuente (Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005). De manera general, bajas concentraciones de esteranos y baja relación esteranos/hopanos (< 1), indican materia orgánica terrígena y/o microbial retrabajada. Contrariamente, altas concentraciones de esteranos y altas relaciones esteranos/hopanos (≥ 1), indican materia orgánica marina con mayor contribución de algas bentónicas y/o planctónicas (Tissot y Welte, 1984; Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005).

C₂₉ Esterano regular

Los esteroides más abundantes en plantas continentales son el β -sitosterol (C₂₉) y el estigmasterol (C₂₉), estos son transformados a esteranos C₂₉ durante la diagénesis y catagénesis de la materia orgánica. Por esta razón, los esteranos C₂₉ son utilizados como indicadores de materia orgánica terrígena. También existen algunas microalgas (algas marrones) que pueden sintetizar esteroides de 29 átomos de carbono y, como consecuencia, en ambientes marinos con presencia de algas marrones, el esterano C₂₉ podría llegar a ser el más abundante, siendo no atribuible a un aporte de materia orgánica terrígena (Moldowan *et al.*, 1985).

El diagrama ternario de esteranos C₂₉, C₂₇ y C₂₈ mostrado en la Figura 6, permite diferenciar la fuente de materia orgánica y la posible litología de la roca fuente (Moldowan *et al.*, 1985). Crudos derivados de rocas fuente con materia orgánica terrígena presentan un mayor contenido de esteranos C₂₉, mientras que los generados por rocas fuente con materia orgánica marina contienen principalmente esteranos C₂₇. El área de lutita no marina A y B, corresponde a crudos generados de materia orgánica de algas no marinas y terrígena, respectivamente (Peters *et al.*, 2005).

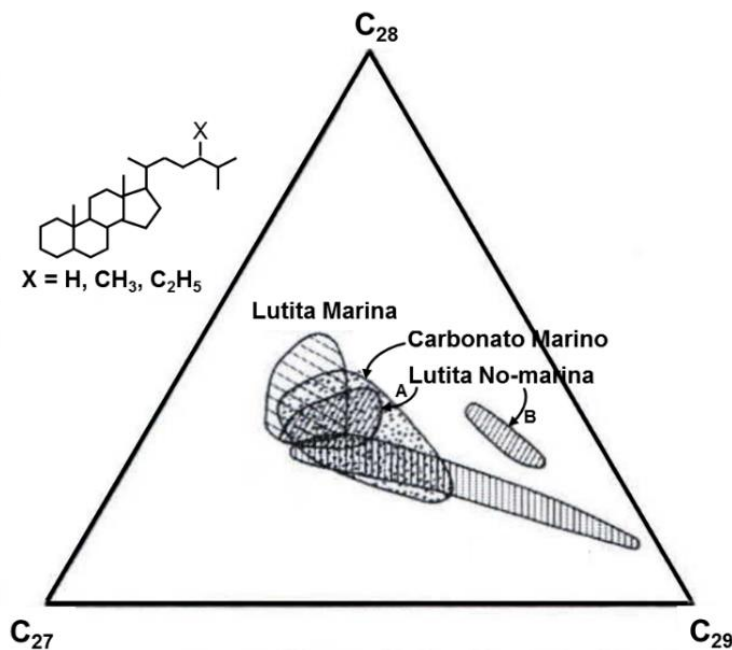


Figura 6. Diagrama ternario de abundancia relativa de esteranos regulares y su relación con la fuente de materia orgánica y litología de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005).

e) Aromáticos

Esteroides monoaromáticos C₂₇, C₂₈ y C₂₉

Los esteroides monoaromáticos son derivados exclusivamente de esteroides con un doble enlace en la cadena lateral durante la diagénesis temprana (Moldowan y Fago, 1986 *en* Peters *et al.*, 2005). En este sentido, los esteranos son los precursores de los esteroides monoaromáticos. El diagrama ternario de Figura 7 presenta la distribución de los esteroides monoaromáticos C₂₇, C₂₈ y C₂₉, permitiendo diferenciar la fuente de materia orgánica y posible litología de la roca fuente, de manera similar a la Figura 6 (Moldowan *et al.*, 1985). De manera general, los crudos generados por lutitas no marinas presentan relaciones de esteroides monoaromáticos $C_{29}/(C_{28} + C_{29}) > 0,5$, mientras que aquellos provenientes de rocas marinas presentan relaciones $< 0,5$ (Moldowan *et al.*, 1985; Volkman, 1986; Peters *et al.*, 2005).

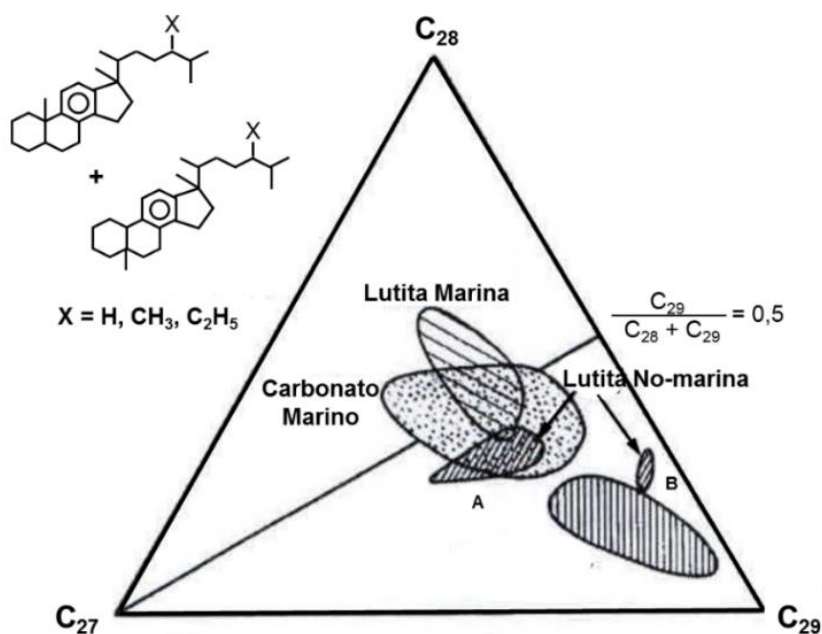


Figura 7. Diagrama ternario de abundancia relativa de esteroides monoaromáticos y su relación con la fuente de materia orgánica y litología de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005).

3.2. ZONA DE ESTUDIO

El campo Los Manueles está ubicado al suroeste de la cuenca de Maracaibo, cerca del límite entre Venezuela y Colombia (Figura 8). Fue descubierto a través del pozo CM-1 en el año 1927 y produce de las arenas de la Formación Mirador (Eoceno) y la parte inferior de la Formación Carbonera (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

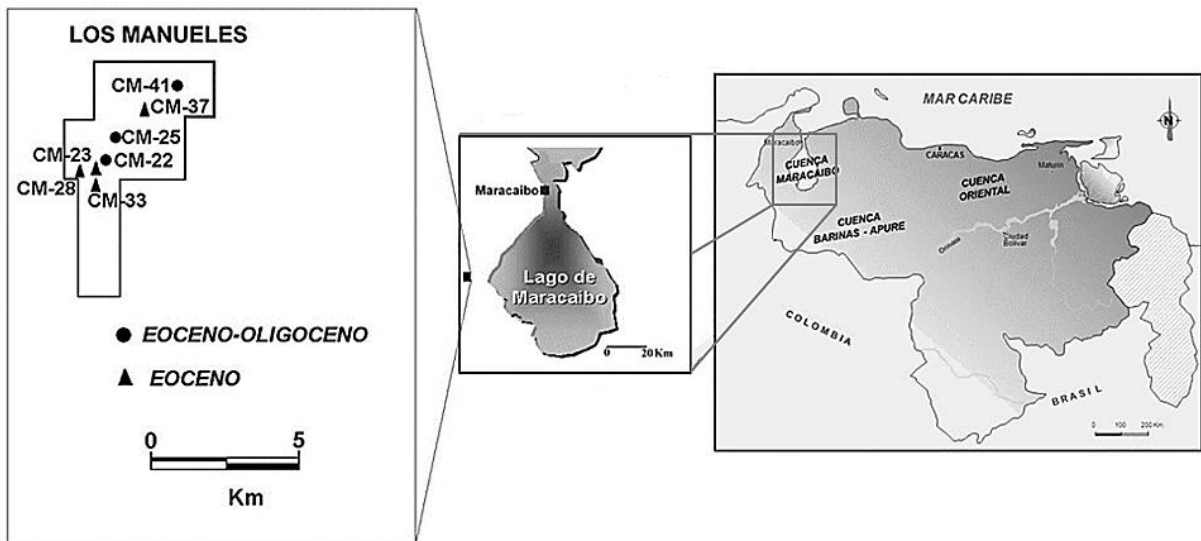


Figura 8. Ubicación geográfica del campo Los Manueles.

El campo los Manueles pertenece al sistema petrolífero Orocué, el cual se restringe al suroeste de la cuenca de Maracaibo y se le atribuye menos del 2% (0,7 billones de barriles) de la reserva total de hidrocarburos de la cuenca (Talukdar y Marciano, 1994). Los crudos de este sistema petrolífero se originaron de rocas fuente no marinas con materia orgánica terrígena o por la mezcla de estos crudos con otros de origen marino provenientes de la Formación La Luna. El sistema petrolífero Orocué es considerado hipotético, debido a que los estudios de correlación crudo-roca fuente no han permitido establecer completamente el origen de los crudos (Talukdar y Marciano, 1994).

3.2.1. Estratigrafía

El campo Los Manueles presenta una columna estratigráfica constituida por formaciones que van desde un basamento metamórfico del Paleozoico superior y la Formación Mucuchachí, hasta rocas del Mioceno correspondientes a la Formación Guayabo (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016). Esta columna estratigráfica se representa en la Figura 9 y las características sedimentológicas de las formaciones que la constituyen se describen a continuación.

Del Jurásico inferior esta la Formación La Quinta con presencia de rocas que van desde conglomerados hasta limolitas originadas a partir de un ambiente de sedimentación continental. Comienza el Cretácico con un ambiente fluvio-continental, formando las areniscas cuarzosas de grano grueso de la Formación Río Negro discordantemente sobre La Quinta. Luego, ocurre una transgresión marina que da lugar a la depositación de las calizas de la Formación Apón (Grupo Cogollo) a través de sus Miembros Tibú, Guaimaros y Mercedes, en orden ascendente. Continúa el período transgresivo con la Formación Aguardiente y los Miembros La Grita, Seboruco y Guayacán de la Formación Capacho. La transgresión marina alcanza su máximo en el Cenomaniense-Santoniense y queda representada con las calizas y lutitas calcáreas de la Formación La Luna. Después, ocurre la depositación de las lutitas de las formaciones Colón y Mito Juan para finalizar el Cretácico (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

En el Paleoceno un período de regresión origina las areniscas, lutitas y capas de carbón de las formaciones Catatumbo, Barco y Los Cuervos del Grupo Orocué. Posteriormente, una sedimentación de fluvial a deltaica dio lugar a las areniscas, lutitas y capas de carbón de las formaciones Mirador y Carbonera en el Eoceno. La Formación Carbonera presenta una capa particular de carbón sub-asfáltico de 1,0 a 3,3 m de espesor, liviano, negro mate, de fractura concoidea y con resina fósil, que representa un estrato guía en pozos y afloramientos. Esta capa de carbón se encuentra recubierta por el intervalo petrolífero denominado informalmente "Areniscas de El Cubo" de unos 500 pies (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

La columna estratigráfica del campo Los Manueles culmina en el Mioceno-Oligoceno con una sedimentación continental que depositó las lutitas y areniscas carbonáceas de la Formación León, y las areniscas, lutitas carbonáceas y conglomerados del Grupo Guayabo con las formaciones Palmar, Isnotú y Betijoque (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

Edad		Grupo/Formación/Miembro	
Mioceno	Superior	Guayabo	Betijoque
			Isnotú
	Medio		Palmar
	Inferior		
Oligoceno		León	
		Carbonera	
Eoceno	Superior	Mirador	
	Medio		
	Inferior		
Paleoceno		Orocué	Los Cuervos
			Barco
			Catatumbo
Cretácico	Superior	Mito Juan/Colón	
		La Luna	
		Capacho	Guayacán
	Seboruco		
	La Grita		
	Inferior	Aguardiente	
		Apón	Mercedes
Quaimaros			
Tibú			
		Río Negro	
Jurásico		//////	
Pérmico		Basamento Metamórfico Mucuchachí	

Figura 9. Columna estratigráfica representativa del campo Los Manueles (modificado de <http://www.pdvsa.com/lexico/camposp/cp002.htm>, 2016).

3.2.2. Geología estructural

Los campos originalmente denominados Las Cruces, El Cubo y Los Manueles, se agrupan bajo el nombre de Tarra y se encuentran sobre el gran pliegue de tipo anticlinal conocido también como Tarra, el cual presenta declive casi continuo hacia el norte desde la frontera con Colombia y se reconoce en superficie por una extensión de 75 km. Hay por lo menos tres inversiones en el declive del anticlinal que dan origen a los domos de Las Cruces, Tarra y Los Manueles (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

La cresta del anticlinal de Tarra presenta un levantamiento asociado a la falla inversa de Tarra hacia el este con un desplazamiento de aproximadamente 1500 metros. La deformación causada por la falla sobre el anticlinal disminuye de sur a norte, afectando en menor medida al campo Los Manueles en comparación a Las Cruces y El Cubo (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

La estructura principal del campo Los Manueles está definida por una nariz o saliente estructural con declive hacia el noreste y cortada hacia el este por la falla inversa de Tarra, lo cual limita la estructura. El desplazamiento de la falla es de unos 400 metros con un buzamiento del plano de falla de 45° y 10° para los flancos (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

El entrampamiento de los hidrocarburos en el campo Los Manueles es originado principalmente por fallas geológicas. Sin embargo, esto no niega la presencia de trampas estratigráficas (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016).

3.3. ANTECEDENTES

Esta sección contiene una serie de estudios relacionados al problema planteado al inicio de este trabajo, haciendo énfasis en sus objetivos y conclusiones principales.

3.3.1. Composición SARA e hidrocarburos saturados y aromáticos en crudos y bitúmenes en Venezuela e India

A continuación, se presentan varios estudios donde se destaca la utilidad del análisis de la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) y los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en la determinación de la fuente de materia orgánica, condiciones del ambiente de sedimentación, madurez térmica y predicción de gravedad API de crudos.

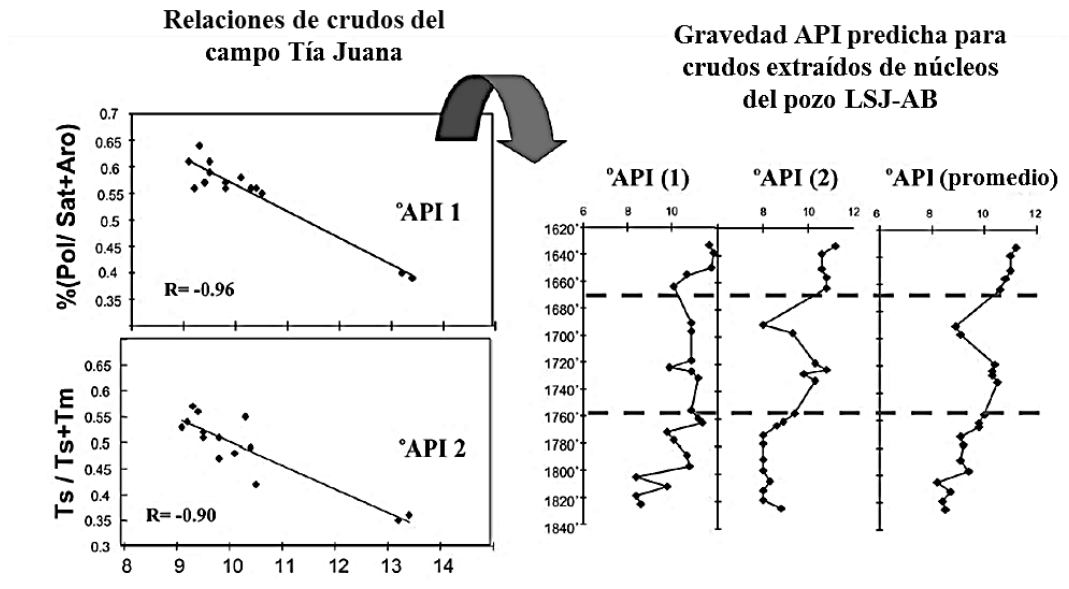
Con el propósito de realizar la caracterización geoquímica de la Formación La Luna, Tocco (1987) analizó 27 muestras de rocas tomadas en el pozo 33F-1X del campo Alpuf, estado Zulia. De acuerdo al contenido promedio de carbono orgánico total (COT = 2%), determinó que son rocas fuente con un alto potencial de generación de hidrocarburos. El estudio de sus bitúmenes indicó que fueron originados a partir de la sedimentación de materia orgánica marina en condiciones anóxicas, conclusión realizada con base en una distribución unimodal de *n*-alcanos con máximo de C₁₆-C₁₈, altas concentraciones de azufre (3,6–17,0 %), vanadio (141–2800 ppm), níquel (28–269 ppm), hierro (6–50 ppm) y porfirinas (210–10000 ppm). Asimismo, los valores de las relaciones pristano/*n*-C₁₇ (promedio de 0,4), fitano/*n*-C₁₈ (promedio de 0,5) e índice preferencial de carbono (IPC, promedio de 1,4), indicaron que estas rocas han alcanzado la madurez térmica. Por último, variaciones en las características geoquímicas de los bitúmenes, fueron atribuibles a procesos de migración primaria (Tocco, 1987).

En un estudio orientado a evaluar el uso y limitaciones de los hidrocarburos saturados, aromáticos y porfirinas como parámetros de madurez de crudos y bitúmenes marinos, Gallango y Cassani (1992) analizaron 8 muestras de bitúmenes y 10 muestras de crudos de la Formación La Luna, tomadas de los campos El Rosario, Tarra, Alturitas, La Paz, Mara, Mara del Oeste, Urdaneta, Boscán, Lamar, Lamar Norte, Lago Centro, Campos Costeros de Bolívar y Ceuta de la Cuenca de Maracaibo, donde se determinó

que los parámetros $C_{29}20S$ y $C_{29}\beta\beta$ son adecuados para evaluar la madurez de bitúmenes y crudos de rocas marinas con un bajo rango de madurez ($R_0 \leq 0,9 \%$). No obstante, $C_{29}\beta\beta$ es dependiente de procesos de migración y efectos de fuente, así que los valores de la relación $C_{29}20S$ presentan una mayor confiabilidad. Por su parte, la relación entre las porfirinas deoxifiloretioetioporfirinas y etioporfirinas, $DPEP/(DPEP+ETIO)$, también resultó ser un parámetro apropiado para evaluar bajos niveles de madurez térmica (Gallango y Cassani, 1992).

Por otro lado, Tocco y Alberdi (2002) utilizaron los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados y la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos), para determinar los niveles de biodegradación de crudos extraídos de 22 muestras de núcleos laterales, tomados a diferentes profundidades del Miembro inferior de la Formación Lagunillas, en el pozo LSJ-AB del campo Tía Juana, Cuenca de Maracaibo. A partir de las variaciones verticales de los biomarcadores y la composición SARA, se concluyó que el intervalo con la mejor calidad de crudo (niveles más bajos de biodegradación), se encuentra hacia el tope (1633-1664 pies).

Adicionalmente, se realizó la predicción de la gravedad API para cada crudo del pozo, partiendo de las relaciones $T_s/(T_s + T_m)$ y $\%$ (resinas + asfaltenos)/(saturados + aromáticos) de otros 14 crudos del campo Tía Juana y sus respectivos valores de gravedad API (Figura 10). De esta manera, se reafirmó la presencia de crudos pesados (API= 10,6-11,2°) hacia el tope del Miembro inferior de Lagunillas, y crudos extra pesados (API= 8,2-8,7°) hacia la base (Tocco y Alberdi, 2002).



- $Ts/Ts+Tm$: 18α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano/ 18α (H)-22,29,30-Trisnorneohopano+ 17α (H)-22,29,30-Trisnorhopano
- % (Pol/Sat+Aro): % (Resinas+Asfaltenos/Saturados+Aromáticos)
- API (promedio): API 1 + API 2
- R: Grado de confianza

Figura 10. Valores de gravedad API predichos para los crudos del pozo LSJ-AB (Tocco y Alberdi, 2002).

Para concluir esta sección, se tiene el estudio realizado por Mathur (2014) con la finalidad de conocer el origen y la madurez térmica de los crudos de la Sub-cuenca Terciaria del Alto Assam en el noreste de la India, donde analizaron diferentes biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados, haciendo énfasis en aquellos que indican aporte de materia orgánica terrígena en 37 muestras de crudos de la Formación Langpar (Paleoceno superior), el miembro superior Lakadong de la Formación Sylhet (Eoceno inferior) y las Formaciones Barail (Oligoceno), Tipam (Mioceno inferior) y Gurujan (Mioceno medio).

En general, estos crudos presentaron relaciones esteranos/(esteranos + 17α (H)-hopano) mayor a 0,6, oleananos/(oleananos + 17α (H)-hopano) mayor a 0,2 y bicadinanos (bicadinanos + 17α (H)-hopano) mayor a 0,2, confirmando que fueron originados por rocas fuente Terciarias con importante contribución de materia orgánica terrígena (Figuras 11 y 12). Además, mostraron altos valores para la relación C_{30} triterpanos/(C_{30} triterpanos + oleananos) y diasteranos/(diasteranos + esteranos) indicando condiciones óxicas y alto contenido de arcillas durante la sedimentación de las roca fuente (Figura 13). Al utilizar los parámetros de madurez C_{29} esteranos 20S/(S + R), C_{30} hopano/ C_{30} moretano, C_{30}

diahopano/C₂₉ moretano, Ts/(Ts + Tm) y C₂₉ Ts/(C₂₉ Ts + C₂₉ Hopano), se diferenci6 entre crudos de baja madurez (Lakadong y Langpar) y de alta madurez (Barail, Tipam y Girujan), as6 como mezclas crudos de diferentes momentos de generaci6n (Mathur, 2014).

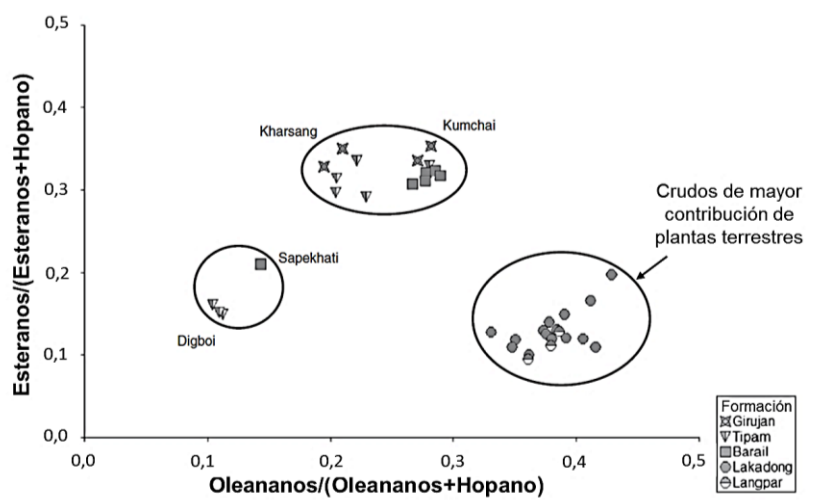


Figura 11. Oleananos/(oleananos + hopanos) versus esteranos/(esteranos + hopano) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).

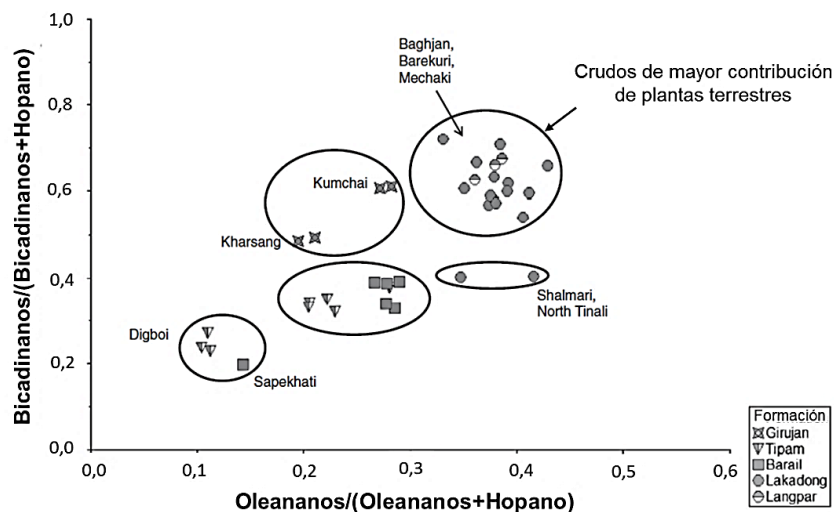


Figura 12. Oleananos/(oleananos + hopanos) versus bicadinanos/(bicadinanos + hopano) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).

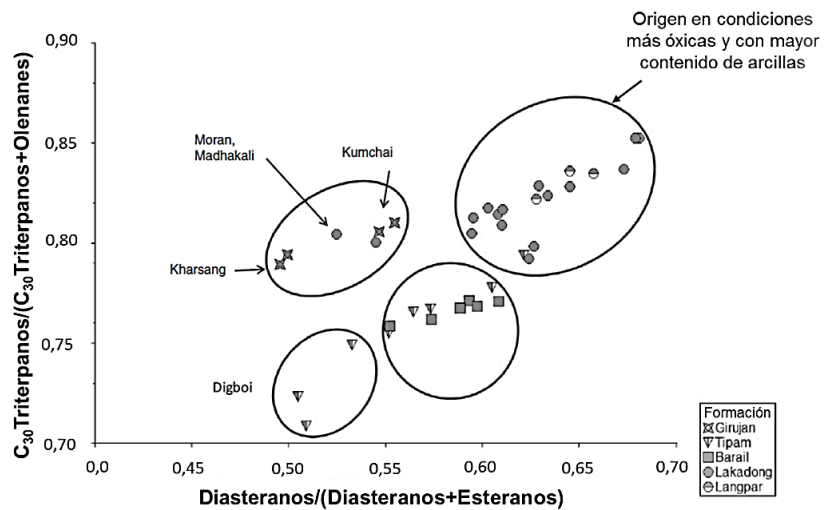


Figura 13. Diasteranos/(diasteranos + esteranos) versus C_{30} triterpanos/(C_{30} triterpanos + oleananos) de los crudos de Assam (Mathur, 2014).

3.3.2. Composición SARA e hidrocarburos saturados y aromáticos en crudos del campo Los Manueles

A continuación, se presentan una serie de estudios relacionados a la composición SARA, biomarcadores, concentraciones de azufre, vanadio, níquel y porfirinas en crudos del campo Los Manueles.

Talukdar *et al.* (1986) realizaron un estudio de correlaciones en la Cuenca de Maracaibo, donde analizaron muestras de núcleos de 151 pozos y 130 muestras de crudos de provenientes de los campos de Tarra, Las Cruces, Los Manueles, Alturitas, La Paz, Mara, Mara del Oeste, El Mojan, Siburaca, La Concepción, Urdaneta, Lamar, Lamar Norte, Lago Centro, Campos Costeros de Bolívar, Ceuta y Motatán de la cuenca de Maracaibo, distinguiendo 3 tipos genéticos de crudo según el contenido de azufre y vanadio, distribución de *n*-alcanos y biomarcadores de las fracciones saturadas y aromáticas; uno de origen marino, otro de origen terrígeno y el último derivado de la mezcla de los dos primeros tipos crudos. Los crudos marinos con gravedades API entre 11-55°, se encuentran distribuidos a lo largo de toda la cuenca, mientras que los crudos de tipo terrígeno con gravedad API = 36°, están únicamente en la parte suroeste de la cuenca (campo Los Manueles) al igual los crudos originados por mezcla, estos últimos se presentan en los yacimientos del Eoceno (campo Los Manueles), del Paleoceno (Tarra del Oeste) y del Eoceno y Paleoceno (Las Cruces) (Talukdar *et al.*, 1986). Este trabajo determinó que la Formación La Luna es la principal roca fuente de los crudos marinos, pero no logró identificar la roca generadora de los crudos de origen terrígeno. Las lutitas Cretácicas de la Formación Lisure presentan semejanzas en los patrones de distribución de hopanos y esteranos de los crudos terrígenos, pero no se detectó 18 α (H)-oleanano en los bitumes analizados de estas lutitas. Talukdar *et al.* (1986) recomiendan realizar más estudios para establecer una correlación crudo-roca fuente satisfactoria.

En un estudio centrado en un área más pequeña de la cuenca, con el objetivo de correlacionar los crudos del Distrito Colón, estado Zulia, con sus rocas fuentes, Tocco (1990) analizó muestras de crudos tomadas de los campos Los Manueles, Las Cruces, Tarra, Bonito y Tres Bocas. La composición SARA para 7 muestras de crudos del campo Los Manueles permitió distinguir dos grupos de crudos, un grupo A constituido por las muestras CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41, y un grupo B con las muestras CM-22, CM-25

y CM-33. El estudio de la distribución de *n*-alcanos, índice preferencial de carbono (IPC), pristano/fitano (P/F), esteranos y terpanos de la muestra CM-41, sugirió un origen mixto para los crudos del grupo A, lo cual puede ser producto de la generación de crudos por una roca fuente con aporte de materia orgánica marina y terrígena, o por la mezcla de crudos generados independientemente desde sus fuentes marina y continental (Tocco, 1990). Asimismo, el análisis de la distribución de *n*-alcanos, índice preferencial de carbono (ICP) y P/F para la muestra CM-25 y, esteranos y terpanos de la muestra CM-22, indicó un mayor aporte de materia orgánica terrígena con respecto a la marina en la roca generadora de los crudos del grupo B. Los parámetros de madurez utilizados ($C_{29}20S$, $C_{29}22S$ e IPC) permitieron determinar que los crudos de ambos grupos son maduros térmicamente, y de acuerdo al contenido de porfirinas y la relación P/F, las condiciones durante la sedimentación de la materia orgánica fueron ligeramente anóxicas. Además, Tocco (1990) sugirió que los crudos del grupo A posiblemente fueron originados por la Formación Carbonera, sección de la carretera de Zea, ya que presentan buena correlación entre sí, mientras que los crudos de origen marino del grupo B, parecen haber sido generados por la Formación Los Cuervos o la Formación Carbonera, región Santa Teresa.

Posteriormente, con el objetivo de obtener más información sobre el origen de los crudos del campo Los Manuales e inferir algunas condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca fuente que los generó, López y Lo Mónaco (2000) realizaron un nuevo estudio de la composición SARA, biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados y concentración de azufre, vanadio y níquel de 7 muestras de crudos del campo Los Manuales. La composición SARA permitió diferenciar entre 2 grupos de crudos de manera similar al trabajo realizado por Tocco (1990), un grupo A (CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41) y un grupo B (CM-22, CM-25 y CM-33). El análisis de la distribución de *n*-alcanos, relación pristano/fitano y concentración de S, V y Ni de la muestra CM-37, indican un aporte de materia orgánica principalmente marina a la roca fuente de los crudos del grupo A, mientras que los resultados para la muestra CM-25, sugieren un origen mixto para los crudos del grupo B. El estudio de los biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados de la muestra CM-37, corroboró el origen marino para el grupo A, aunque la presencia de $18\alpha(H)$ -oleanano también sugiere aporte terrígeno, y una edad del Cretácico superior o más joven para la roca generadora (López y Lo

Mónaco, 2000). Con base en estos resultados, se determinó que los crudos del campo Los Manueles tuvieron origen por mezcla de hidrocarburos derivados de rocas fuente caracterizadas por diferentes tipos de materia orgánica (marina y terrígena) y litología (carbonática y siliciclástica). No obstante, la relación V/Ni no mostró diferencias significativas que permitieran discernir la presencia de más de una familia de crudos (López y Lo Mónaco, 2000).

Por último, Alberdi y López (2000) realizaron un trabajo integrador sobre la presencia de 18 α (H)-oleanano en crudos y bitúmenes de las principales rocas fuentes de Venezuela. Este trabajo destaca la presencia del biomarcador indicador de plantas angiospermas en la Cuenca de Maracaibo, donde los análisis geoquímicos han sugerido que los carbones y lutitas carbonáceas del Terciario del Grupo Orocué, son las principales rocas fuentes responsables del contenido elevado de 18 α (H)-oleanano en los crudos de la parte sur de la cuenca. Alberdi y López (2000) observaron concentraciones significativas de este biomarcador en los crudos de los campos Los Manueles, Tarra Oeste y las Cruces, así como en crudos provenientes de las Formaciones carbonera y Barco del flanco nor-andino (Alberdi y López, 2000). Por otro lado, numerosos estudios realizados en la Formación La Luna desde Perijá y la Cordillera de los Andes, utilizando cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), no han reportado 18 α (H)-oleanano. Aunque, análisis específicos por GC-MS con monitoreo de reacción metaestable (MRM), muestran trazas de 18 α (H)-oleanano en bitúmenes de la Formación La Luna de esta zona. Hacia la parte central de la cuenca también se ha confirmado la presencia de 18 α (H)-oleanano, para lo cual se han propuesto varias hipótesis. No obstante, se requieren más estudios detallados en facies laterales de la Formación La Luna para explicar la presencia de este biomarcador terrígeno (Alberdi y López, 2000).

4. MARCO METODOLÓGICO

Este capítulo presenta algunas características de las muestras de crudo del campo Los Manueles estudiadas y el diseño de la investigación, éste último incluye el procedimiento experimental de la separación SARA y el análisis de los biomarcadores.

4.1. MUESTRA

En este trabajo de investigación se analizaron 7 muestras de crudo del campo Los Manueles, tomadas de los pozos CM-22, CM-23, CM-25, CM-28, CM-33, CM-37, CM-41 (Figura 10). Las Tablas 7 y 8 presentan la información relacionada a la gravedad API, intervalo productor y concentración elemental (S, V y Ni) de estas muestras (Tocco, 1990; López y Lo Mónaco, 2000), las cuales estuvieron almacenadas y bien preservadas en el Laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra (UCV) previamente a este estudio.

Tabla 7. Gravedad API e intervalo productor de crudos del campo Los Manueles a analizar en este trabajo (Tocco, 1990).

Muestra	Gravedad API	Clasificación API	Intervalo Productor
CM-22	25,9	Mediano	Nivel Arenas Cubo-Fm. Carbonera
CM-23	27,6	Mediano	Formación Mirador (medio)
CM-25	35,8	Liviano	Nivel Arenas Cubo-Fm. Carbonera
CM-28	34,0	Liviano	Formación Mirador (superior)
CM-33	30,0	Liviano	Formación Mirador
CM-37	ND	ND	Formación Mirador (superior)
CM-41	39,0	Liviano	Nivel Lutita Arenosa-Fm. Mirador

ND = Información no disponible.

Tabla 8. Concentración elemental (S, V y Ni) y relaciones V/Ni y V/(V + Ni) de crudos del campo Los Manuales (López y Lo Mónaco, 2000).

Pozo	S (%)	V (ppm)	Ni (ppm)	V/Ni	V/(V+Ni)
CM-22	0,48	20,5	2,4	8,5	0,9
CM-23	0,97	136,8	21,7	6,3	0,9
CM-25	0,43	34,3	4,2	8,2	0,9
CM-28	1,07	120,8	18,5	6,5	0,9
CM-33	0,52	19,3	2,8	6,9	0,9
CM-37	1,08	110,9	16,6	6,7	0,9
CM-41	1,03	76,6	10,8	7,1	0,9

4.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

La Figura 14 muestra el diseño experimental seguido en este trabajo para cumplir los objetivos propuestos. Primero, se realizó la separación SARA (hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de las muestras de crudo con la finalidad de determinar el tipo o tipos de crudos. Después, los hidrocarburos saturados y aromáticos se analizaron por cromatografía de gases, para identificar los biomarcadores que permiten determinar la fuente de materia orgánica, litología, condiciones redox del ambiente de sedimentación y madurez térmica de la roca generadora.

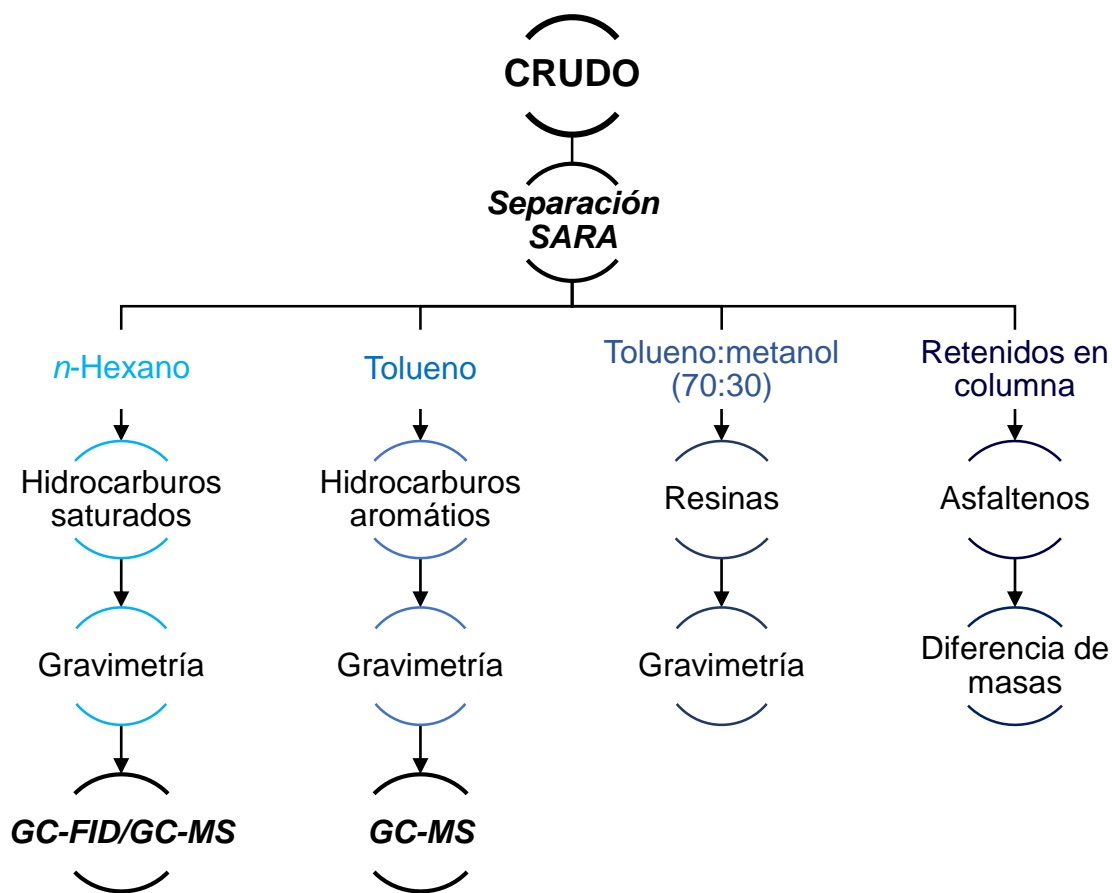


Figura 14. Esquema experimental de la separación SARA y cromatografías de gases a realizar para la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos de crudos del Campo Los Manueles.

4.2.1. Separación SARA

Las 7 muestras de crudo fueron separadas en sus fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas, a través de cromatografía líquida de adsorción en columna. Para ello, se utilizó una balanza analítica con 0,0001 g de precisión para pesar 0,2 g de cada una de las muestras en beakers de 50 mL de capacidad volumétrica, previamente lavados y secados.

Una vez terminada la etapa de pesado, las muestras fueron disueltas con la mínima cantidad de disolvente (aproximadamente 2 mL de *n*-hexano) y fueron transferidas cuantitativamente al tope de la columna cromatográfica (20 cm de largo y 1,5 cm de diámetro) anteriormente empacada con aproximadamente 20 g de alúmina neutra.

Posteriormente, los hidrocarburos saturados fueron eluidos con 35 mL de *n*-hexano, los hidrocarburos aromáticos con 25 mL tolueno y las resinas con 20 mL de una mezcla tolueno:metanol (70:30 v:v). Durante este proceso se utilizó una lámpara UV para monitorear la separación de la fracción aromática. Las tres fracciones obtenidas fueron recolectadas en balones previamente pesados, se eliminó el solvente por evaporación al vacío y se cuantificó por gravimetría.

La masa de los asfaltenos retenidos en el tope de la columna se determinó por diferencia. Con el propósito de evaluar la reproducibilidad de esta técnica experimental, la muestra CM-28 se realizó por triplicado, los resultados se presentan en el anexo 1.

4.2.2. Separación de los hidrocarburos saturados con *n*-heptano

Se eligieron tres muestras de crudos con diferencias de gravedad API: CM-22, CM-33 y CM-41, de manera que los resultados no fueran dependientes de dicho parámetro. Posteriormente, se realizó la separación SARA de las muestras siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.1., variando únicamente la fase móvil *n*-hexano por *n*-heptano durante la separación de la fracción de los hidrocarburos saturados.

4.2.3. Biomarcadores saturados y aromáticos

El análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y de los marcadores aromáticos, se realizó en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 6890N Network DC System acoplado a un espectrómetro de masas MS Agilent 5973 Network con un detector de masas selectivo (MSD: *Mass Selective Detector*).

Para el análisis de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados, se utilizó una columna capilar DB-1 MS (60 m de largo y 0,25 mm x 0,25 μ m de diámetro interno). La distribución de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano y fitano, se determinó mediante el análisis de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama. Luego, a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se obtuvo la distribución de los terpanos ($m/z = 191$), 25-norhopanos ($m/z = 177$), esteranos y diasteranos ($m/z = 217$).

Posteriormente, para la fracción de los hidrocarburos aromáticos se utilizó una columna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) y se determinó la distribución de los esteroides triaromáticos ($m/z = 231$), fenantreno ($m/z = 178$), metilfenantrenos ($m/z = 192$), dibenzotiofeno ($m/z = 184$), metildibenzotiofenos ($m/z = 198$) y tetrametilnaftalenos ($m/z = 184$) utilizando también GC-MS.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados e interpretación de la composición SARA y el análisis de biomarcadores presentes en las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos de las muestras de crudo CM-22, CM-23, CM-25, CM-28, CM-33, CM-37 y CM-41 del campo Los Manueles, con la finalidad de cumplir con los objetivos de este trabajo.

5.1. COMPOSICIÓN SARA

La composición obtenida mediante la separación SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) (Tabla 9), presenta diferencias que permiten distinguir dos grupos de crudos. Las muestras CM-22, CM-25 y CM-33 constituyen el grupo I, el cual está caracterizado por concentraciones de hidrocarburos saturados $\geq 64\%$, hidrocarburos aromáticos entre 14 y 17% y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) entre 14 y 23%. Por su parte, las muestras CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41 conforman el grupo II, con concentraciones de hidrocarburos saturados $\leq 59\%$, hidrocarburos aromáticos entre 16 y 19% y compuestos NSO entre 22 y 31%. Esto junto al diagrama ternario de clasificación de crudos (Tissot y Welte, 1984) mostrado en la Figura 1 y la concentración de S reportada por López y Lo Mónaco (2000) (Tabla 8), permite indicar que los crudos del grupo I y II son de tipo parafínico. Estos resultados guardan relación con los obtenidos por Tocco (1990), López y Lo Mónaco (2000). Según las gravedades API reportadas por Tocco (1990) para crudos del campo Los Manueles, todos estos crudos también pueden ser clasificados como livianos-medianos (Tabla 7).

Adicionalmente, la Tabla 9 presenta la composición SARA obtenida para las muestras CM-22A, CM-33A y CM-41A, las cuales son réplicas de CM-22, CM-33 y CM-41, donde se utilizó *n*-heptano en lugar de *n*-hexano durante la separación de la fracción de los hidrocarburos saturados del crudo. Al comparar los resultados de ambos procedimientos se observan diferencias de $\leq 2\%$ en la composición (Figura 15), las cuales pueden atribuirse al error asociado a la técnica experimental. En este trabajo se determinó que dicho error corresponde a ± 2 (Anexo 1, Tabla 14).

Tabla 9. Concentraciones (%) de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos y compuestos NSO (resinas y asfaltenos) para crudos del campo Los Manueles.

Muestra	% SAT (± 2)	% ARO (± 2)	% RES (± 1)	% ASF (± 2)	% NSO (± 2)
CM-22	71	15	11	3	14
CM-23	52	17	21	10	31
CM-25	64	13	12	12	23
CM-28	56	16	19	9	29
CM-33	71	14	11	4	15
CM-37	59	19	20	2	22
CM-41	57	16	15	12	27
CM-22A	69	15	10	6	16
CM-33A	73	14	9	4	13
CM-41A	55	16	14	15	29

A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

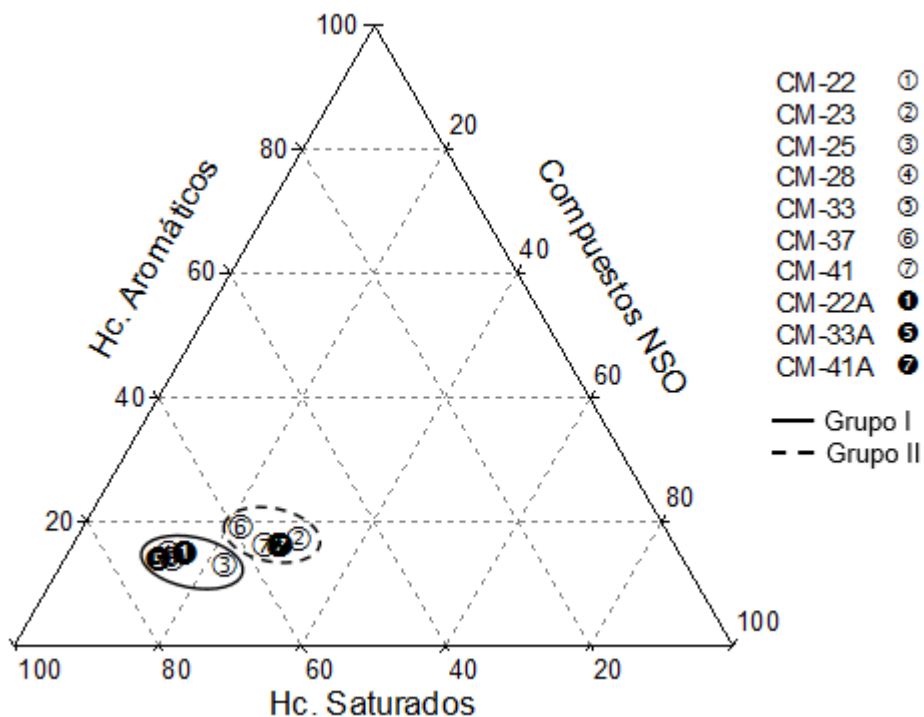


Figura 15. Diagrama ternario de clasificación de los crudos del campo Los Manueles. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

5.2. BIOMARCADORES Y MARCADORES AROMÁTICOS

Esta sección contiene los resultados de los biomarcadores y marcadores aromáticos de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos obtenidos por cromatografía de gases, así como gráficos y relaciones que contribuyen a identificar el tipo de materia orgánica de origen de los crudos estudiados del campo Los Manueles, la litología de su roca o rocas fuente, las condiciones de sedimentación y la madurez térmica.

5.2.1. Fuente de Materia Orgánica

La Tabla 10 presenta las relaciones basadas en biomarcadores utilizadas para determinar el origen de la materia orgánica de los crudos analizados. La Figura 16 muestra cuatro cromatogramas representativos del análisis de cromatografía de gases con detector de ionización a llama (FID), para la fracción de los hidrocarburos saturados de los crudos asignados al grupo I y II. A pesar de tratarse del estudio de la fracción C_{15}^+ , todas las muestras exhiben una amplia distribución de *n*-alcanos que van desde *n*- C_{13} hasta *n*- C_{38} .

Las muestras CM-22, CM-25 y CM-33 pertenecientes al grupo I, se caracterizan por una distribución de tipo bimodal con máximos centrados en los *n*-alcanos *n*- C_{17} y *n*- C_{25} , aproximadamente (Figura 16) y una relación pristano/fitano $\approx 2,3$ (Tabla 10), esto sugiere que han sido originados a partir de materia orgánica mixta (marina y terrígena) o son el resultado de la mezcla de crudos de rocas fuente diferentes con materia orgánica terrígena y marina respectivamente, en condiciones de sedimentación de subóxicas a disóxicas (Tissot y Welte, 1984). Las muestras CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41 del grupo II, muestran una tendencia principalmente de tipo unimodal con máximo en *n*- C_{17} (Figura 16) y relación pristano/fitano ≈ 1 (Tabla 10), indicando una fuente materia orgánica esencialmente marina en condiciones anóxicas (Tissot y Welte, 1984).

Tabla 10. Parámetros basados en biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manueles, indicadores de fuente de materia orgánica.

Muestra	P/F ¹	P/n-C ₁₇ ¹	F/n-C ₁₈ ¹	ÍO ²	ÍE ³	%C ₂₇ ⁴	%C ₂₈ ⁵	%C ₂₉ ⁶	Esteranos/Hop ⁷
CM-22	2,3	0,7	0,3	20	3,5	35	30	35	0,18
CM-25	2,2	0,8	0,3	20	3,8	36	28	37	0,18
CM-33	2,3	0,7	0,3	23	3,2	35	30	35	0,17
CM-22A	2,3	0,8	0,3	20	3,3	35	29	36	0,18
CM-33A	2,5	0,8	0,3	22	3,3	33	29	37	0,16
CM-23	1,1	0,7	0,7	6	4,7	38	31	31	0,35
CM-28	1,1	0,7	0,7	6	4,3	38	32	31	0,36
CM-37	1,1	0,7	0,7	6	4,1	39	31	31	0,38
CM-41	1,2	0,7	0,7	8	4,1	38	31	31	0,35
CM-41A	1,2	0,7	0,7	8	4,0	38	31	31	0,35

A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

¹ P/F = Pristano/Fitano, ¹P/n-C₁₇ = Pristano/*n*-C₁₇, ¹F/n-C₁₈ = Fitano/*n*-C₁₈ (Tissot y Welte, 1984).

² ÍO = Índice de oleanano = [18α(H)-oleanano/(18α(H)-oleanano + 17α,21β-C₃₀hopano)] x100 (Moldowan *et al.*, 1994).

³ ÍE = Índice de esteranos = Esteranos C₃₀ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)]/Σ C₂₇ - C₃₀ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)] (Peters *et al.*, 2005).

⁴ %C₂₇ = Esteranos C₂₇ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)]/Σ C₂₇ - C₂₉ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)] (Lopez, 2013).

⁵ %C₂₈ = Esteranos C₂₈ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)]/Σ C₂₇ - C₂₉ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)] (Lopez, 2013).

⁶ %C₂₉ = Esteranos C₂₉ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)]/Σ C₂₇ - C₂₉ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)] (Lopez, 2013).

⁷ Esteranos/Hop = Esteranos Σ C₂₇ - C₂₉ [ααα (20S + 20R) + αββ (20S + 20R)]/Hopanos {C₂₉ + C₃₀ + [Σ C₃₁ - C₃₃ (S + R)]} (Moldowan *et al.*, 1985).

Es importante mencionar que el patrón de distribución de los *n*-alcanos heredado de los organismos vivos, puede ser alterado por la madurez térmica debido a la generación de nuevos *n*-alcanos y/o por biodegradación, ya que los *n*-alcanos son los compuestos del crudo más susceptibles a la alteración (Tissot y Welte, 1984). Realizada esta observación, las interpretaciones realizadas anteriormente son válidas sólo si los crudos estudiados poseen un nivel de madurez y biodegradación similar, lo cual se podrá discernir más adelante en el capítulo.

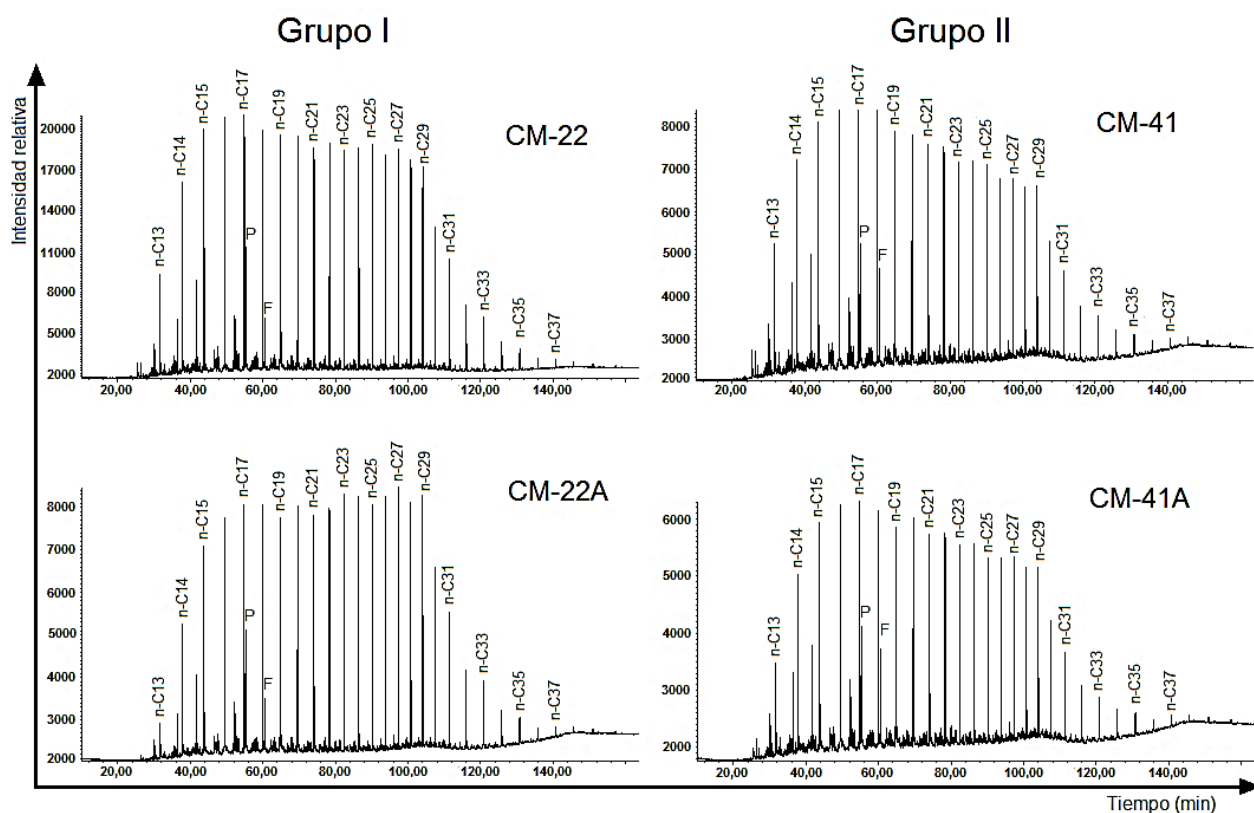


Figura 16. Distribución de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos pristano (P) y fitano (F), obtenida por GC-FID para los crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manuales. CM-22A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

La Figura 17 presenta el gráfico pristano/*n*-C₁₇ versus fitano/*n*-C₁₈ para los crudos analizados (Tabla 10) utilizado para identificar el tipo de materia orgánica de origen, las condiciones redox del ambiente de sedimentación y diferencias en el grado de madurez térmica y/o alteración del yacimiento (Peters *et al.*, 1999). En este gráfico se observa que los crudos del grupo I se asocian a una fuente de materia orgánica mixta con mayor aporte terrígeno y condiciones de sedimentación de subóxicas a disóxicas. Los crudos

del grupo II se relacionan también a una fuente mixta, pero con mayor contribución de materia orgánica marina en condiciones de subóxicas a anóxicas. Adicionalmente, al comparar el grado de madurez térmica para estos grupos de crudos, es posible sugerir una madurez mayor para los crudos del grupo I, aunque no se observan diferencias significativas. La identificación del nivel de biodegradación de los crudos será discutida posteriormente.

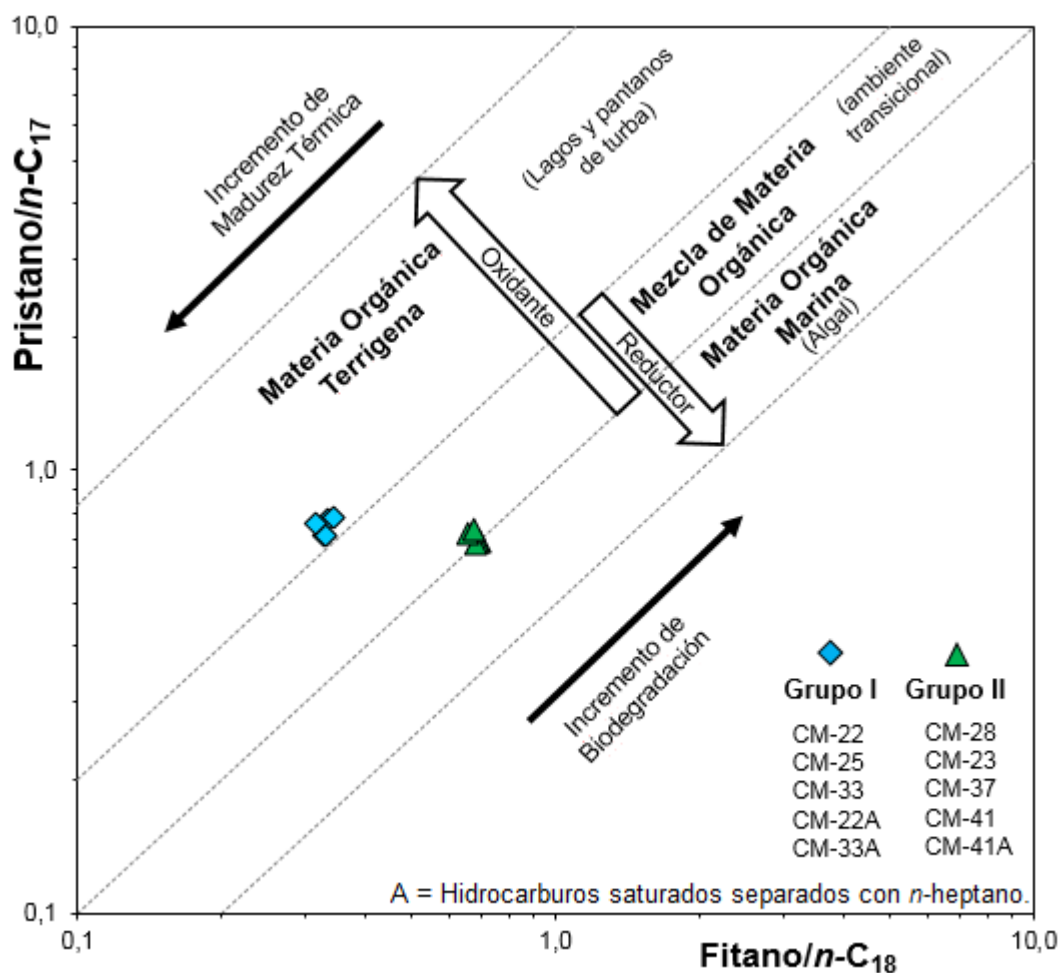


Figura 17. Pristano/*n*-C₁₇ versus fitano/*n*-C₁₈ para crudos del campo Los Manueles.

Por otro lado, al comparar los resultados de GC-FID de las muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-hexano (CM-22, CM-33 y CM-41) con respecto a las separadas con *n*-heptano (CM-22A, CM-33A y CM-41A), se observa que el patrón de distribución de los *n*-alcanos es similar para las muestras CM-41 y CM-41A, mientras que las demás presentaron ligeras diferencias en los máximos, aunque la tendencia de tipo bimodal obtenida para CM-22 y CM-33 se mantuvo con CM-22A y CM-

33A (Figura 16). Adicionalmente, las relaciones pristano/fitano, pristano/*n*-C₁₇, fitano/*n*-C₁₈ y CPI resultaron semejantes en ambos procedimientos (Tabla 10). De manera general, es posible decir que al sustituir *n*-heptano por *n*-hexano como fase móvil durante la separación de los hidrocarburos saturados del crudo, no produce alteraciones significativas en cuanto al análisis de la fracción por GC-FID. Sin embargo, es recomendable repetir este estudio en las muestras CM-22 y 33A para una interpretación más confiable.

Las Figuras 18 y 19 presentan los cromatogramas de relación *m/z* 191 y 217, respectivamente, derivados del análisis de los hidrocarburos saturados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) de las muestras seleccionadas del grupo I y II.

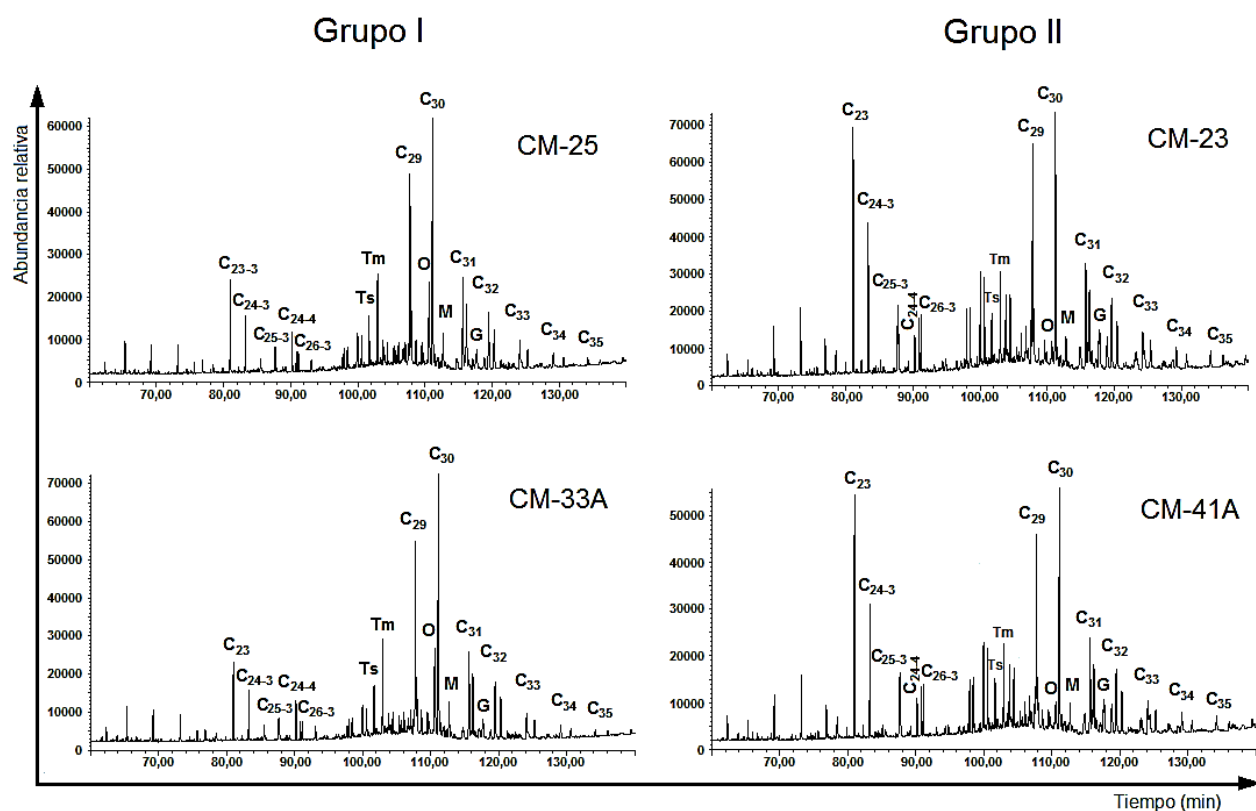


Figura 18. Distribución de los terpanos en cromatogramas de masas de relación *m/z* 191 para los grupos de crudos I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manuales. CM-33A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

Al comparar los cromatogramas de masas de m/z 191, se observa que los crudos del grupo I (CM-22, CM-25 y CM-33) están caracterizados por una baja abundancia relativa de terpanos tricíclicos, y alta abundancia de terpano tetracíclico C_{24} y de oleanano (Figura 18), mientras que los crudos del grupo II (CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41) presentan alta abundancia relativa de terpanos tricíclicos (principalmente C_{23}) y bajo terpano tetracíclico C_{24} y oleanano (Figura 18). Estos resultados indican un origen a partir de materia orgánica mixta (marina y terrígena) para ambos grupos de crudos, donde hubo una contribución mayormente terrígena para el grupo I y marina para el grupo II.

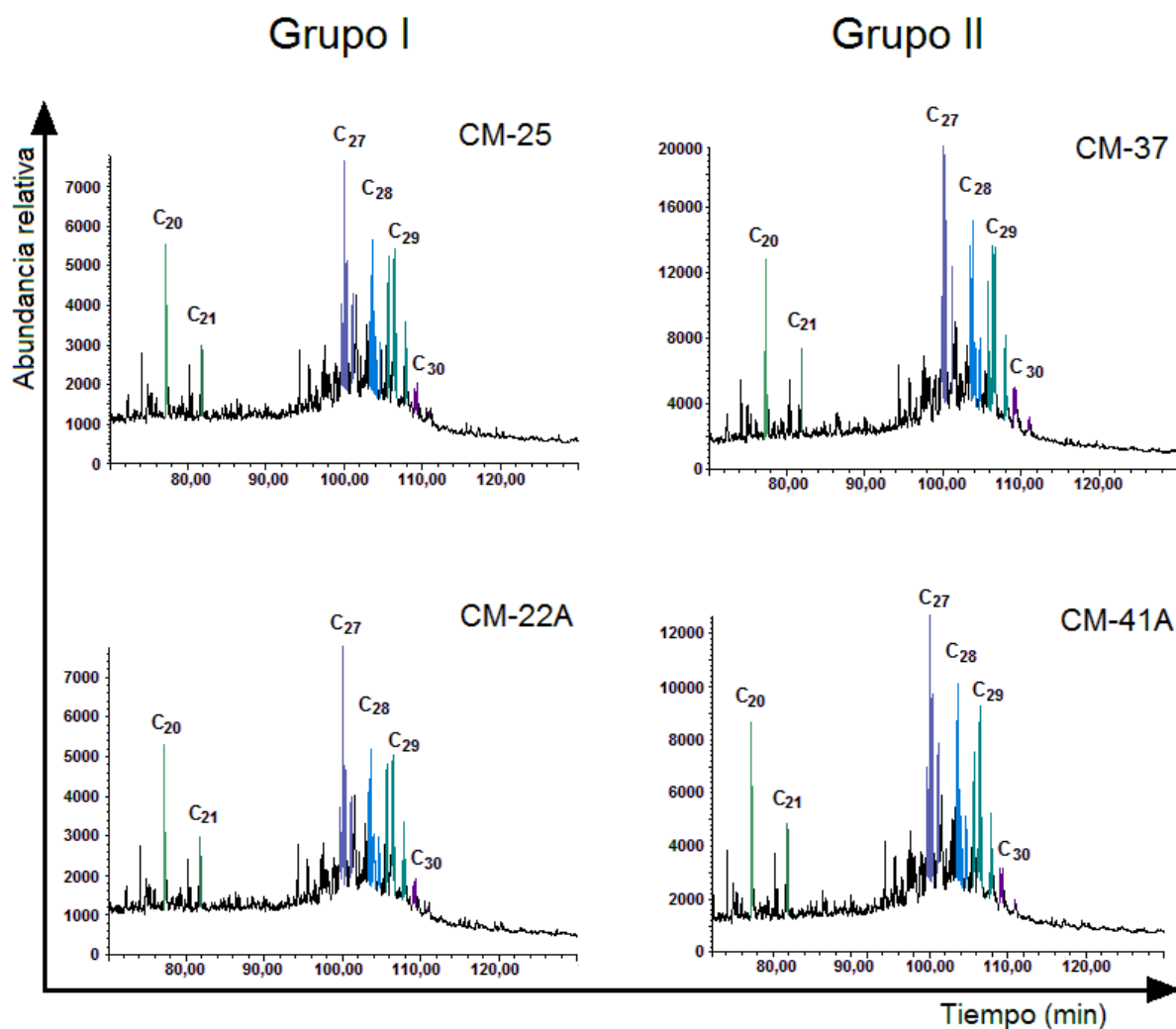


Figura 19. Distribución de esteranos en cromatogramas de masas de relación m/z 217 para los crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. CM-22A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

El índice de oleanano $[(18\alpha\text{-oleanano} \times 100)/(18\alpha\text{-oleanano} + C_{30}\text{Hopano})]$ se utiliza para determinar la contribución de plantas continentales de tipo angiospernas (Moldowan *et al.*, 1994), mientras que el índice de esteranos $[C_{30}/(C_{27} - C_{30})]$ refleja el aporte de materia orgánica marina (Peters *et al.*, 2005). La Figura 20 muestra la relación entre el índice de oleanano y el índice de esteranos para las muestras estudiadas (Tabla 10), dando como resultado que las muestras del grupo I contienen un mayor aporte de materia orgánica terrígena y el grupo II un mayor aporte de materia orgánica marina.

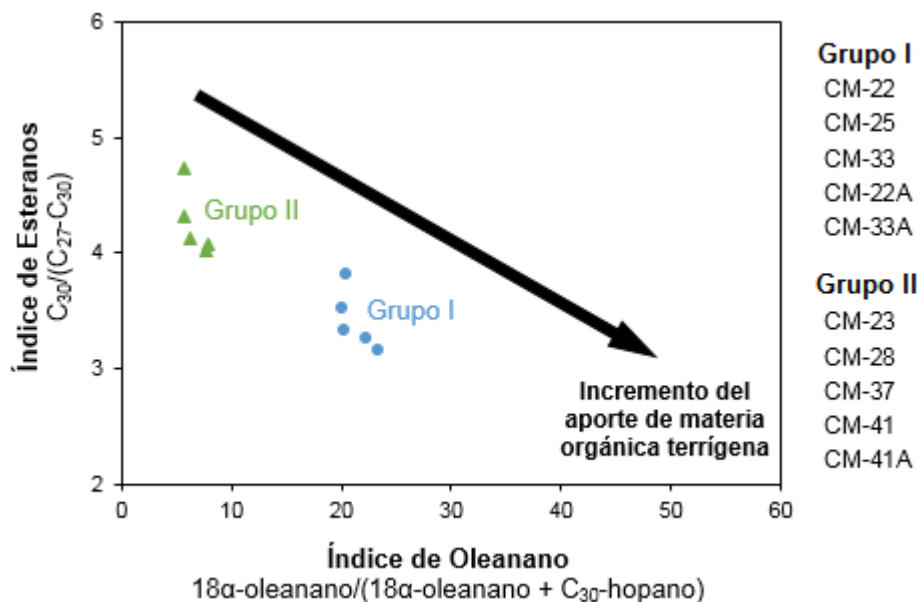


Figura 20. Índice de esteranos en relación al índice de oleanano para los crudos del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

La normalización de áreas de las señales de los esteranos C_{27} , C_{28} , y C_{29} , a partir de las señales en los cromatogramas de masas de $m/z = 217$ (Figura 19) se representa en la Figura 21, donde se observa que el grupo I tiene mayor abundancia de esteranos C_{29} , característico de crudos originados a partir de materia orgánica terrígena, mientras que el grupo II tiene mayor abundancia de esteranos C_{27} , típico de crudos de origen marino.

Asimismo, las abundancias relativas de los esteranos C_{27} , C_{28} , y C_{29} (Tabla 10) representadas a través del diagrama ternario de la Figura 22, permite determinar el origen de la materia orgánica, el ambiente de sedimentación y la litología de la roca fuente (Moldowan *et al.*, 1985). Ambos grupos de crudos (I y II) se asocian a materia orgánica de origen mixto y, la litología de la roca fuente y el ambiente de sedimentación podrían corresponder a lutitas marinas, carbonatos marinos y lutitas no marinas. Basado en la

historia geológica de formación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (González de Juana *et al.*, 1980; L.E.V., 2016) es posible descartar un ambiente de sedimentación de lutitas no marinas al ser un ambiente no común durante la sedimentación de esta cuenca.

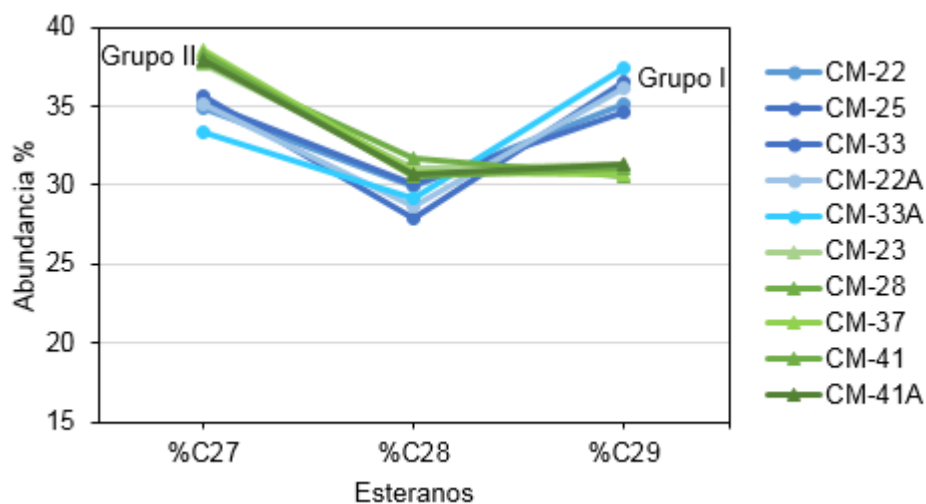


Figura 21. Abundancia de esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉ para los crudos del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

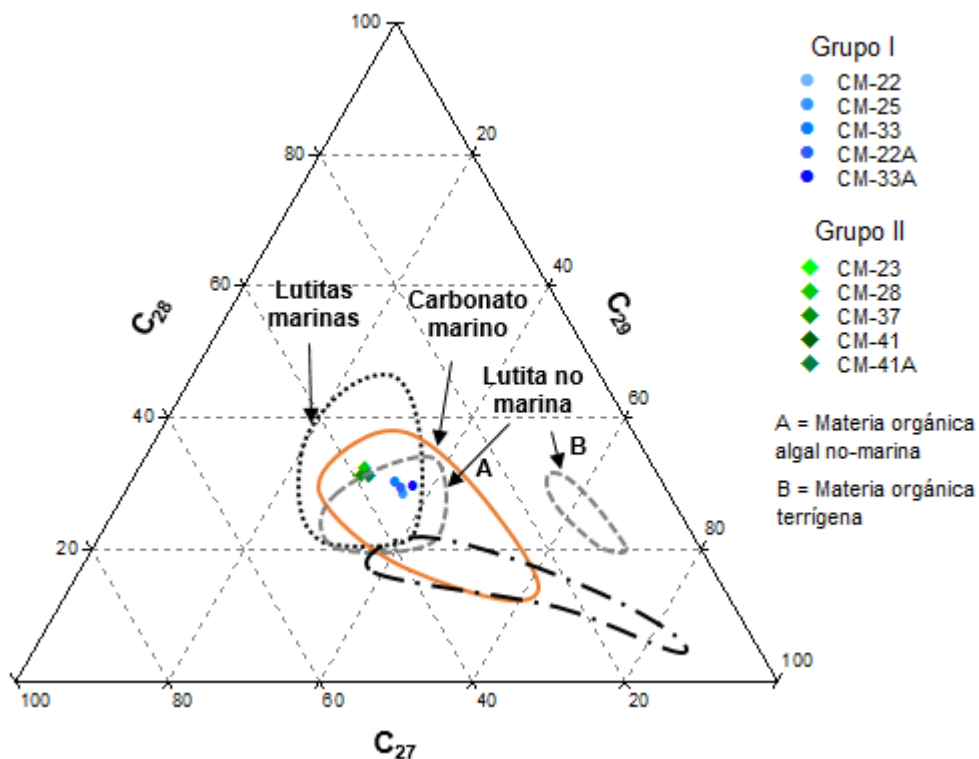


Figura 22. Distribución de esteranos para los crudos del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Por su parte, la relación esteranos/hopanos representa la contribución de organismos eucariotas (algas, plantas superiores) respecto a las procariotas (bacterias) (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Los crudos del grupo I y II presentan bajas relaciones $< 0,5$ (Tabla 10), lo que sugiere una contribución importante de materia orgánica terrígena y/o microbial re trabajada.

Como resultado de los planteamientos anteriores, se deduce que los crudos estudiados del campo Los Manuales han sido originados por sedimentación de materia orgánica mixta (marina y terrígena), donde hubo variaciones en el aporte de materia orgánica marina y terrígena. El grupo I se caracteriza por un mayor aporte terrígeno y el grupo II por un mayor aporte marino. Cabe destacar que este resultado diferencia los crudos del campo Los Manuales de un posible origen a partir de la Formación La Luna, la cual se caracteriza por materia orgánica netamente marina en calizas de ambiente anóxico (Talukdar *et al.*, 1986; Talukdar y Marcano, 1994).

5.2.2. Litología y Ambiente de Sedimentación

La Tabla 11 presenta los parámetros de biomarcadores utilizados para determinar las condiciones de sedimentación y litología de la roca o de las rocas fuente de los crudos analizados del campo Los Manueles.

La representación gráfica de las relaciones entre los terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} y C_{22}/C_{21} , compuestos identificados en los cromatogramas de masas de $m/z = 191$ (Figura 18), permite distinguir crudos generados por rocas fuente de diferentes litologías. Los crudos generados por rocas fuente de tipo carbonatos y margas, presentan C_{24}/C_{23} bajos ($\leq 0,6$) y C_{22}/C_{21} altos ($\geq 0,4$), los generados por lutitas marinas y evaporitas contienen C_{24}/C_{23} de 0,6 a 1,0 y C_{22}/C_{21} de 0,2 a 0,4, y para los de origen lacustre $C_{24}/C_{23} > 1$ y C_{22}/C_{21} entre 0,3 y 0,4 (Peters *et al.*, 2005). La Figura 23 muestra el gráfico de las relaciones C_{24}/C_{23} y C_{22}/C_{21} (Tabla 11), el cual indica litologías de roca fuente como lutitas marina, evaporitas y margas para los crudos del grupo I (CM-22, CM-25 y CM-33) y margas para el grupo II (CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41).

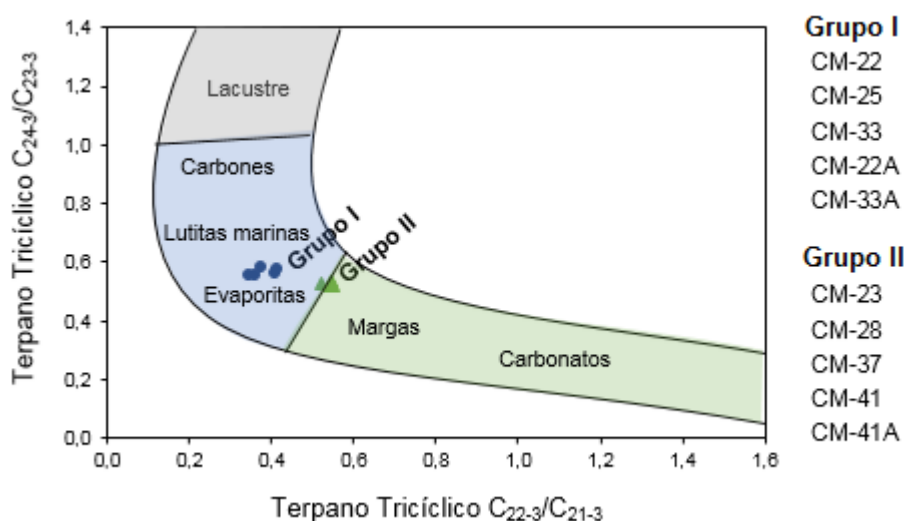


Figura 23. Identificación de litología de roca fuente para crudos del campo Los Manueles a partir de las relaciones entre los terpanos tricíclicos C_{24}/C_{23} y C_{22}/C_{21} . A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Tabla 11. Parámetros basados en biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados y marcadores aromáticos de crudos del campo Los Manuales, indicadores de litología de roca fuente y condiciones del ambiente de sedimentación.

Muestra	C_{24}/C_{23}^1	C_{22}/C_{21}^1	C_{26}/C_{25}^1	$C_{31}22R/C_{30}Hop^2$	$C_{35}S/C_{34}S^3$	$C_{29}/C_{30}Hop^4$	$D/(D + E)^5$	$P/(P + F)^6$	$C_{28}BNH/C_{30}Hop^6$	ÍG ⁷	DBT/F ⁸
CM-22	0,6	0,4	0,95	0,23	0,54	0,51	0,17	0,7	0,07	7	0,38
CM-25	0,6	0,4	0,93	0,24	0,49	0,57	0,17	0,7	0,07	5	0,35
CM-33	0,6	0,3	0,93	0,24	0,49	0,52	0,18	0,7	0,06	6	0,36
CM-22A	0,6	0,4	0,89	0,25	0,57	0,58	0,18	0,7	0,07	5	0,40
CM-33A	0,6	0,4	0,89	0,24	0,47	0,57	0,19	0,7	0,06	5	0,41
CM-23	0,5	0,5	0,87	0,27	0,78	0,62	0,16	0,5	0,11	7	0,51
CM-28	0,5	0,5	0,87	0,26	0,80	0,62	0,18	0,5	0,11	8	0,53
CM-37	0,5	0,5	0,87	0,25	0,71	0,59	0,16	0,5	0,10	6	0,48
CM-41	0,5	0,6	0,87	0,25	0,70	0,60	0,16	0,5	0,10	7	0,46
CM-41A	0,5	0,5	0,90	0,26	0,74	0,60	0,17	0,5	0,09	7	0,48

A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

¹ C_{24}/C_{23} , C_{22}/C_{21} , C_{26}/C_{25} = Relaciones de terpanos tricíclicos (Peters *et al.*, 2005).

² $C_{31}22R/C_{30}Hop$ = $17\alpha,21\beta$ -homohopano (22R)/ $C_{30}17\alpha,21\beta$ -hopano (Peters *et al.*, 2005).

³ $C_{35}S/C_{34}S$ = Índice de homohopano (Peters y Moldowan, 1991 *en* Peters *et al.*, 2005).

⁴ $C_{29}/C_{30}Hop$ = $C_{29}17\alpha(H)$ -30-norhopano/ $C_{30}17\alpha,21\beta$ -hopano (Peters *et al.*, 2005).

⁵ $D/(D + E)$ = Esteranos C_{29} [Dia/(Dia + Reg)] = Esteranos C_{29} {Diasteranos [$\beta\alpha$ (20S + 20R) + $\alpha\beta$ (20S + 20R)]/(Diasteranos [$\beta\alpha$ (20S + 20R) + $\alpha\beta$ (20S + 20R)] + Regulares [$\alpha\alpha$ (20S + 20R) + $\alpha\beta\beta$ (20S + 20R)])} (Moldowan, 1994).

⁶ $C_{28}BNH/C_{30}Hop$ = $17\alpha,21\beta$ -bisnorhopano/ $17\alpha,21\beta$ - C_{30} hopano (Peters *et al.*, 2005).

⁷ ÍG = Índice de gammacerano = [Gammacerano/(gammacerano + $17\alpha,21\beta$ - C_{30} hopano)] x 100 (Moldowan *et al.*, 1985).

⁸ DBT/F = Dibenzotiofeno/fenantreno (Hughes *et al.*, 1995 *en* López, 2013).

De manera similar, los gráficos de $C_{35}S/C_{34}S$ en relación a C_{29}/C_{30} -hopanos y C_{26-3}/C_{25-3} versus $C_{31}22R/C_{30}$ -hopanos son utilizados para determinar la litología de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005). Los resultados de estas relaciones para los crudos estudiados (Tabla 11), permiten asociar de forma amplia al grupo I a rocas fuente de varios tipos como margas, evaporitas y lutitas marinas (rocas más siliciclásticas), y al grupo II a carbonatos y margas (rocas menos siliciclásticas). Comparando el diagrama ternario de esteranos de la Figura 22, el gráfico de terpanos tricíclicos de la Figura 23 y las relaciones anteriormente descritas, los resultados sugieren dos posibles litologías para ambientes marinos: lutitas y calizas, o una roca fuente mezcla de ambas litologías correspondiente a una marga.

Por su parte, los esteranos rearrreglados o diasteranos presentaron muy baja abundancia relativa en los cromatogramas de masas de relación m/z 217 (Figura 19) y únicamente se logró identificar los isómeros del diasterano de 27 átomos de carbono, permitiendo construir el gráfico de esteranos C_{27} [diasteranos/(diasteranos + regulares)] versus pristano/(pristano + fitano) mostrado en la Figura 24 (Tabla 11). La relación esteranos C_{27} [diasteranos/(diasteranos + regulares)] es similar para ambos grupos y sólo los distingue pristano/(pristano + fitano). Por un lado, este gráfico indica que los crudos del grupo II han sido generados por una roca fuente carbonática sedimentada en condiciones anóxicas y, por el otro, parece estar sugiriendo una litología igualmente de tipo carbonática para los crudos del grupo I, pero en condiciones subóxicas.

Sin embargo, de acuerdo al diagrama de Lewan (1984) para los crudos estudiados del campo Los Manuales tomado de López y Lo Mónaco (2017) y mostrado en la Figura 25, los grupos I y II son asociados al régimen II donde la relación $V/(V + Ni) = 0,9$ (Tabla 8) indica que son crudos caracterizados por una sedimentación en condiciones anóxicas, aunque pueden ser diferenciados por el contenido de azufre, lo cual es un reflejo de la litología de la roca generadora. El grupo I con concentraciones de $S \approx 0,5$ (Tabla 8) se relaciona a rocas fuente de tipo marga o carbonática, mientras que el grupo II con concentraciones de $S \approx 1$ se asocia a carbonatos marinos.

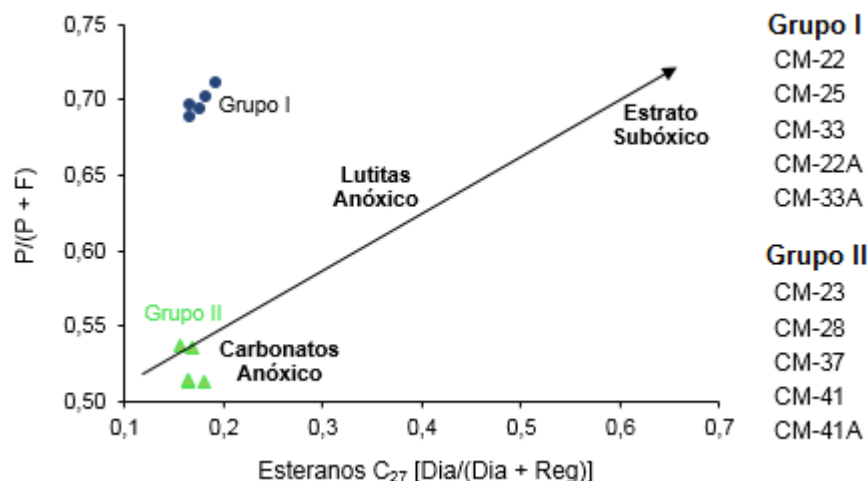


Figura 24. Esteranos C₂₇ [diasteranos/(diasteranos + regulares)] versus pristano/(pristano + fitano) para crudos del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

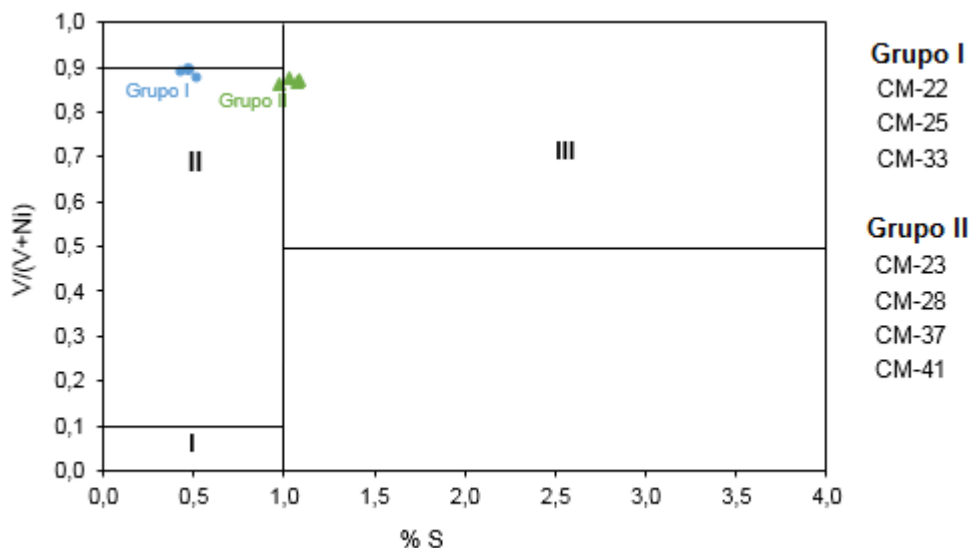


Figura 25. Diagrama de Lewan para crudos del campo Los Manuales.

La distribución de los homohopanos proporciona información sobre las condiciones redox del ambiente de sedimentación (Peters *et al.*, 2005). En los cromatogramas de masas *m/z* 191 (Figura 18) y en la Figura 26, se observa un patrón de distribución de homohopanos en forma de escaleras ($C_{31} > C_{32} > C_{33} > C_{34} > C_{35}$) en todos los crudos analizados, lo cual resulta en valores de índice de homohopanos < 1 (Tabla 11), indicando un ambiente de sedimentación de subóxico a disóxico. Además, es posible sugerir condiciones más subóxicas para el grupo I en comparación al grupo II, debido a sus relaciones más bajas de índice de homohopanos y de C₂₈-bisorlupano/C₃₀-hopanos (Tabla 11).

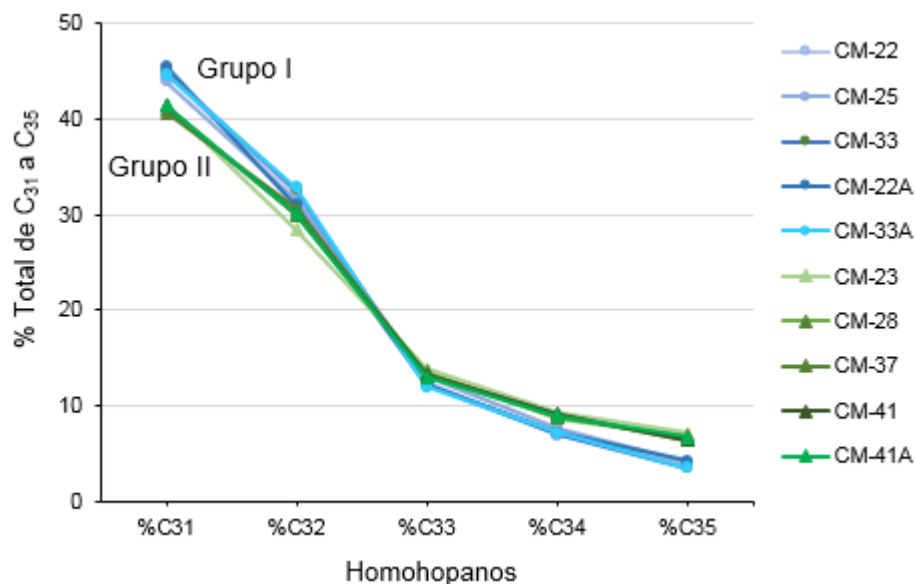


Figura 26. Patrón de distribución de homohopanos para los crudos del campo Los Manuales, a partir de la normalización de sus áreas en el cromatograma de relación m/z 191. A = Hidrocarburos saturados separados con n -heptano.

El gráfico que relaciona las concentraciones absolutas de vanadio y níquel tomado de López y Lo Mónaco (2000) presentado en la Figura 27, inicialmente indica que los crudos del campo Los Manuales pertenecen a una sola familia de crudos, no obstante, el estudio de los biomarcadores ha evidenciado que éste gráfico de hecho diferencia, pues los crudos del grupo I caracterizados por las menores concentraciones de V y Ni (Tabla 8), están asociados a un ambiente de sedimentación más subóxico y con mayor aporte de materia orgánica terrígena, mientras que los crudos del grupo II con las concentraciones más altas de estos metales, están relacionados a un ambiente más anóxico y a una mayor contribución marina.

La Figura 18 muestra la presencia de gammacerano en los crudos del grupo I y II en los cromatogramas de masas m/z 191. La detección de este compuesto se relaciona a estratificación en la columna de agua, lo cual puede ser el resultado de diferencias de salinidad o de temperatura, condiciones habituales de ambientes marinos, lacustres o hipersalinos (Moldowan *et al.*, 1985). El índice de gammacerano (gammacerano x 100)/(gammacerano + C₃₀-Hopano) presenta valores \approx 5% y 7% para los crudos del grupo I y II, respectivamente (Tabla 11), indicando una baja estratificación en la columna de agua durante la sedimentación de la roca fuente (Peters *et al.*, 2005).

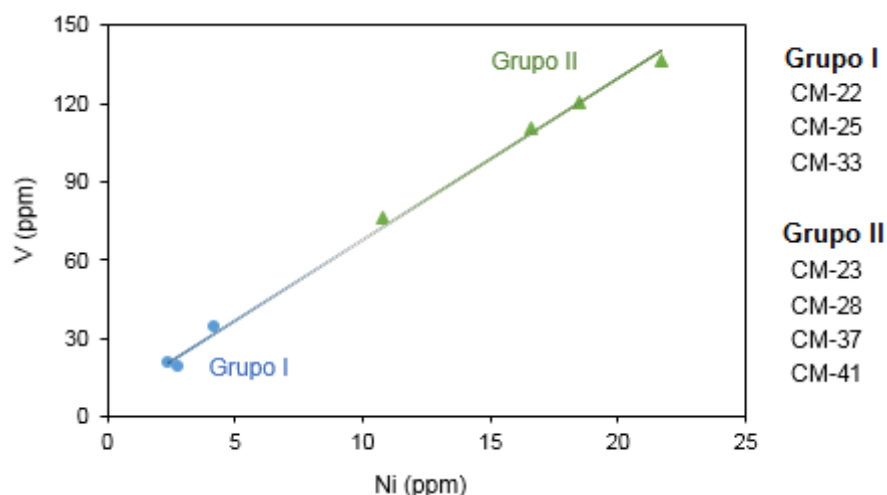


Figura 27. Relación entre la concentración de vanadio y níquel para crudos del campo Los Manueles.

Del análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) de la fracción de los hidrocarburos aromáticos, se utilizó la distribución de los isómeros metilados del dibenzotiofeno para inferir la litología la roca fuente (Hughes 1984 *en* López, 2013). La Figura 28 presenta los cromatogramas de masas $m/z = 198$ de las muestras seleccionadas de entre los crudos estudiados del campo Los Manueles, donde se observa un patrón de distribución en forma de escalera de los metil- dibenzotiofenos para el grupo I y II ($4\text{-MeDBT} > 3+2\text{-MeDBT} > 1\text{-MeDBT}$), aunque en el caso del grupo II no se aprecia tan claramente como en el grupo I. Estos resultados indican una litología de roca fuente de tipo siliciclástica, siendo la roca generadora de los crudos del grupo I, aquella de mayor carácter siliciclástico.

Es importante tener presente que el patrón de distribución de los isómeros del dibenzotiofeno como indicador de litología de roca fuente, debe ser utilizado en crudos de igual y baja madurez térmica, pues el 4-metildibenzotiofeno presenta una mayor estabilidad térmica en comparación al 1-metildibenzotiofeno y, crudos generados por rocas que sobrepasaron la etapa de catagénesis, siempre mostrarán un patrón en forma de escalera (López, 2014). Más adelante, se discutirá sobre la madurez de los crudos estudiados, aunque es posible decir que la madurez térmica determinada apoya el uso del patrón de distribución como indicador de litología de la roca fuente.

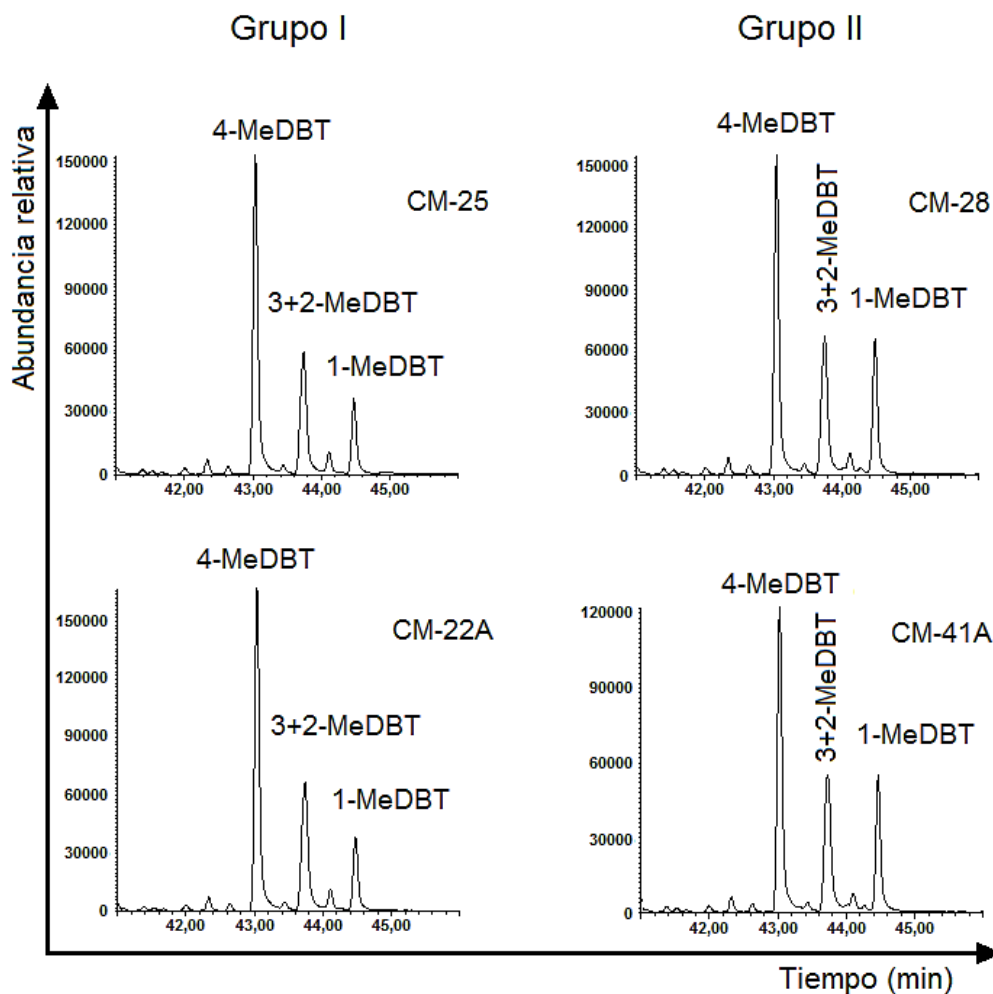


Figura 28. Patrón de distribución de los isómeros metil- dibenzotiofeno en cromatogramas de relación m/z 198, para la determinación de la litología de roca fuente de crudos del campo Los Manuales. A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

Adicionalmente, las relaciones de los marcadores aromáticos dibenzotiofeno/fenantreno y los biomarcadores de la fracción de los hidrocarburos saturados pristano/fitano son utilizadas para inferir el ambiente de sedimentación y la litología de la roca fuente (Hughes, 1984 *en* López, 2013). Una vez identificadas las señales del dibenzotiofeno y fenantreno a través de cromatogramas de relación m/z 184 y 178, respectivamente (Figuras 32 y 34), se obtuvo la relación dibenzotiofeno/fenantreno (Tabla 12) de los crudos estudiados utilizada para construir el gráfico de la Figura 29, junto a P/F (Tabla 11), el cual indica una litología de tipo lutita para la roca fuente y un ambiente de sedimentación marino o lacustre para ambos grupos de crudos.

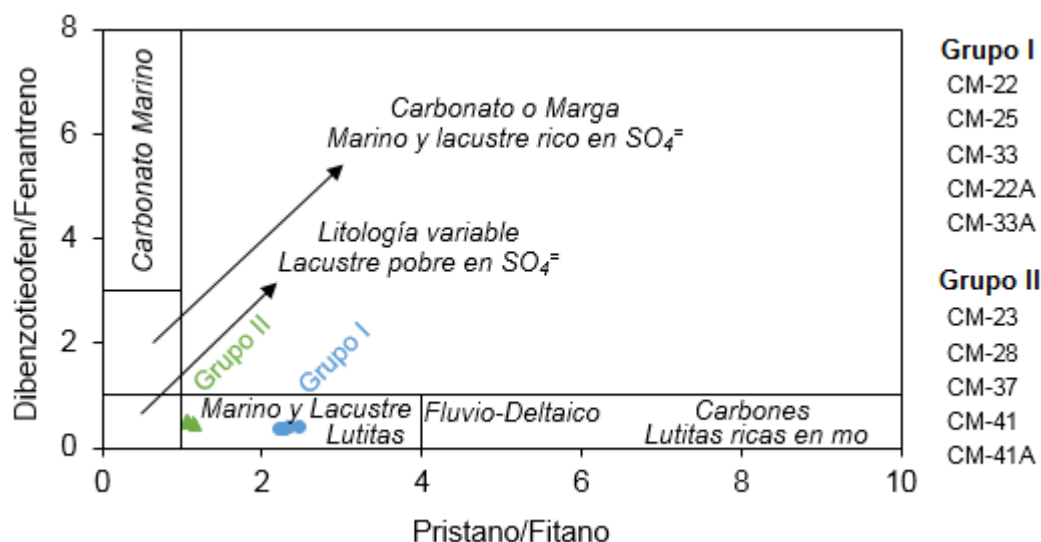


Figura 29. Dibenzotiofeno/fenantreno en relación a pristano/fitano para la determinación del ambiente de sedimentación y la litología de roca fuente de crudos del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Integrando la información obtenida de los parámetros basados en los biomarcadores y marcadores aromáticos, indicadores de litología de roca fuente y condiciones redox del ambiente de sedimentación, se ha determinado dos posibles escenarios. El primero, indicando que los crudos del grupo I y II han sido originado por 2 rocas fuente distintas de tipo marga en un ambiente marino, ya que la mayoría de los resultados sugieren litologías de lutita marina a carbonato marino, donde la roca generadora del grupo I tuvo una sedimentación en condiciones subóxicas y el grupo II tuvo una sedimentación anóxica. El segundo, donde todos crudos estudiados han sido generados por una única roca fuente de tipo marga en un ambiente marino, con cambios en las condiciones redox de sedimentación que van desde un ambiente subóxico (en el caso de los crudos del grupo I) hasta anóxico (para los crudos del grupo II).

5.2.3. Madurez Térmica

La Tabla 12 presenta las relaciones de biomarcadores y marcadores aromáticos utilizadas para determinar la madurez térmica alcanzada por la roca generadora de los crudos estudiados del campo Los Manuales.

La abundancia de *n*-alcanos de número de carbono par o impar, es utilizada como indicadora de madurez térmica a través del índice preferencial de carbono (CPI: *Carbon Preferential Index*). Esta relación considera que una roca fuente es madura térmicamente, cuando ha generado suficientes hidrocarburos para cambiar la relación par/impar de los *n*-alcanos heredados desde los organismos vivos o de las condiciones redox del ambiente de sedimentación (Bray y Evans, 1961 en López, 2013; Peters *et al*, 2005).

A partir de las señales de los *n*-alcanos en los cromatogramas obtenidos por GC-FID, la relación CPI para las muestras del grupo I (CM-22, CM-25 y CM-33) y II (CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41) son iguales a 1 (Tabla 12). Esto sugiere que los crudos analizados son maduros, pero no indica el nivel máximo de madurez térmica alcanzado por la roca fuente al momento de la expulsión (Peters *et al.*, 2005). Ante esta situación, es necesario estudiar otros parámetros que permitan discernir el nivel de madurez de estos crudos.

Durante el avance de la madurez térmica ocurre una mayor desorción de los terpanos tricíclicos del querógeno con respecto a los terpanos pentacíclicos, de ahí a que la relación terpanos tricíclicos/17 α -hopanos se incremente con el avance de la madurez en crudos del mismo origen (Peters *et al.*, 2005), pues los crudos derivados de materia orgánica terrígena presentan baja concentración o ausencia de terpanos tricíclicos (Oung y Philp, 1994 en López, 2013). Al principio de éste capítulo, se determinó que existen diferencias en las facies orgánicas de los crudos del grupo I y II, por lo tanto, esta relación queda limitada como parámetro de madurez térmica.

Tabla 12. Parámetros basados en biomarcadores y marcadores aromáticos de la fracción de hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manuales indicadores de madurez térmica.

Muestra	CPI ¹	TT/Hop ²	C ₃₂ 22S/C ₃₂ 22(S + R) ³	Ts/(Ts + Tm) ⁴	Mor/Hop ⁵	%C ₂₉ 20S ⁶	%C ₂₉ ββ ⁷
CM-22	1,0	0,52	0,58	0,33	0,15	47	40
CM-25	1,0	0,53	0,59	0,33	0,13	48	44
CM-33	1,0	0,52	0,59	0,33	0,15	48	40
CM-22A	1,0	0,53	0,59	0,33	0,13	46	44
CM-33A	1,0	0,51	0,57	0,33	0,14	47	43
CM-23	1,0	1,20	0,61	0,35	0,10	46	53
CM-28	1,0	1,22	0,61	0,36	0,09	45	53
CM-37	1,0	1,30	0,61	0,36	0,09	47	53
CM-41	1,0	1,25	0,60	0,36	0,09	47	52
CM-41A	1,0	1,24	0,61	0,37	0,09	48	52

A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

¹ CPI (*Carbon Preferential Index*) = $2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})/[C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}]$ (Peters *et al.*, 2005).

² TT/Hop = $\sum C_{19} - C_{25}$ terpanos tricíclicos/ $\sum 17\alpha C_{29} - C_{30}$ -hopanos (Peters *et al.*, 2005).

³ C₃₂22S/C₃₂22(S + R) = Isomerización del homohopano (Seifert y Moldowan, 1980 *en* Peters *et al.*, 2005).

⁴ Ts/(Ts+Tm) = C₂₇18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/(C₂₇18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano + C₂₇17α(H)-22,29,30-trisnorhopano) (Seifert y Moldowan, 1978).

⁵ Mor/Hop = Moretano/Hopano = C₃₀17β(H)-21α(H)-moretano/C₃₀17α(H),21β(H)-hopano (Seifert y Moldowan, 1980 *en* Peters *et al.*, 2005).

⁶ %C₂₉20S = $[C_{29}20S/(C_{29}20S + C_{29}20R)] * 100$ (Seifert y Moldowan, 1978; Mackenzie *et al.*, 1980 *en* López y Lo Mónaco 2017).

⁷ %C₂₉ββ = $[C_{29}\beta\beta / (C_{29}\beta\beta + C_{29}\alpha\alpha)] * 100$ (Seifert y Moldowan, 1978; Mackenzie *et al.*, 1980 *en* López y Lo Mónaco 2017).

Los homohopanos biológicos tienen una configuración 22R que produce una mezcla de isómeros R y S con el avance de la madurez térmica. Debido a esto, la relación $22S/(22S + 22R)$ es utilizada comúnmente para comparar la madurez de crudos y bitúmenes. $22S/(22S + 22R)$ para el C₃₂ hopano es igual a 58% para el grupo I y 61% para el grupo II (Tabla 12), estos resultados indican que la fase temprana de generación de hidrocarburos ha sido alcanzada o superada para ambos grupos de crudos (Peters *et al.*, 2005).

La relación $Ts/(Ts + Tm)$ se fundamenta en la mayor estabilidad térmica de 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) en comparación a 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Tm) (Seifert y Moldowan, 1978). Sin embargo, esta relación es dependiente de la litología de la roca fuente, pues crudos generados por rocas carbonáticas presentan relaciones $Ts/(Ts + Tm)$ inusualmente bajas ($\leq 0,25$) en comparación a aquellos derivados de lutitas en ambientes anóxicos (0,26 - 0,34) (Peters *et al.*, 2005). Además, se ha encontrado que esta relación es alta en crudos provenientes de rocas fuente sedimentadas en condiciones hipersalinas (Fan Pu *et al.*, 1987 *en* Peters *et al.*, 2005). Los valores de $Ts/(Ts + Tm)$ están alrededor de 0,33 para el grupo I y 0,36 para el grupo II (Tabla 12), pero los parámetros estudiados en la sección anterior, indicaron diferencias en las facies litológicas de las rocas fuente generadoras de los crudos del grupo I y II, y como consecuencia, el uso de la relación $Ts/(Ts + Tm)$ se ve limitada como indicadora de madurez térmica. De igual manera, los valores de esta relación pudiesen verse influenciados por diferencias de salinidad indicadas para las muestras estudiadas, de acuerdo al índice de gammacerano (Tabla 11).

La mayor estabilidad térmica de los hopanos de configuración 17 α (H),21 β (H) en comparación a los 17 β (H),21 α (H) en el intervalo de C₂₇ a C₃₅, hace posible utilizar la relación moretano/hopano como parámetro de madurez (Peters *et al.*, 2005). Esta relación presenta valores de 0,15 para el grupo I y 0,09 para el grupo II (Tabla 12), lo cual sugiere que los crudos analizados fueron generados por la roca fuente al alcanzar una madurez térmica cercana a la zona de máxima de generación de hidrocarburos. Al mismo tiempo, estos resultados sugieren una mayor madurez para el grupo II.

Las relaciones de esteranos $\%C_{29}20S$ [$20S \cdot 100 / (20S + 20R)$] y $\%C_{29}\beta\beta$ [$\beta\beta \cdot 100 / (\beta\beta + \alpha\alpha)$], se fundamentan en el incremento relativo de la concentración de los isómeros 20S y $\beta\beta$ en comparación al 20R y $\alpha\alpha$, respectivamente, con el avance de la madurez térmica. La relación $\%C_{29}20S$ alcanza el equilibrio de ambos isómeros entre 52% a 55%, mientras que la relación $\%C_{29}\beta\beta$ lo hace entre 66% a 71% (Peters *et al.*, 2005). La Figura 30 presenta los resultados de las relaciones $\%C_{29}20S$ y $\%C_{29}\beta\beta$, medidas a partir de los cromatogramas de masas m/z 217 de los crudos analizados (Figura 19, Tabla 12). Los valores de estas relaciones indican que el equilibrio no ha sido alcanzado, sin embargo, es posible sugerir que los crudos estudiados fueron generados por la roca fuente a una madurez cerca de la zona de máxima de generación de hidrocarburos. Asimismo, al comparar la madurez entre los grupos de crudos se puede notar que $\%C_{29}20S$ no permite diferenciarlos, pero $\%C_{29}\beta\beta$ si, sugiriendo una mayor madurez térmica para los crudos del grupo II.

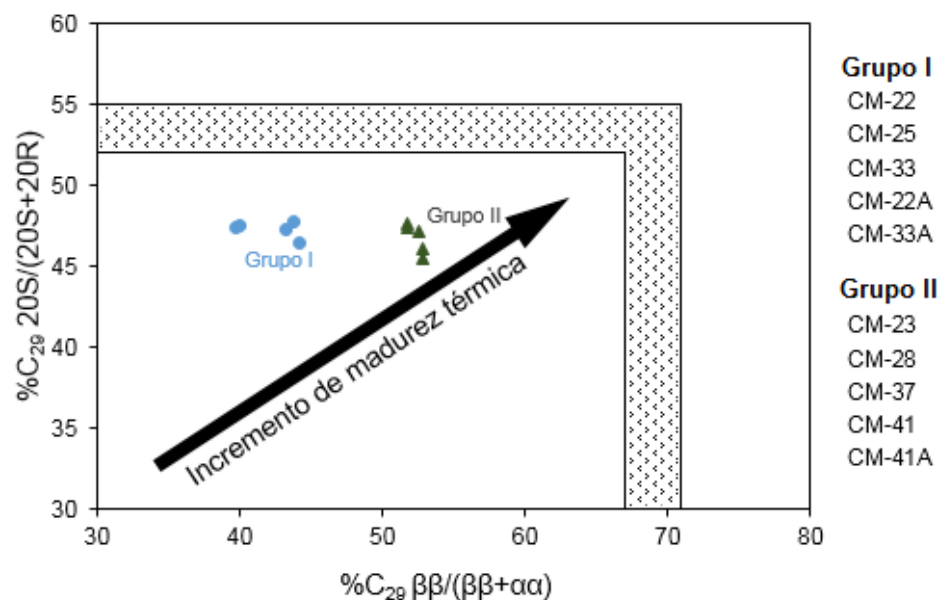


Figura 30. Madurez térmica de crudos del campo Los Manueles de acuerdo a las relaciones de esteranos C_{29} [$20S \cdot 100 / (20S + 20R)$] y C_{29} [$\beta\beta \cdot 100 / (\beta\beta + \alpha\alpha)$]. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

A través del análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) de la fracción de los hidrocarburos aromáticos se obtuvo la distribución de varios biomarcadores y marcadores aromáticos utilizados como indicadores de madurez térmica. Entre los biomarcadores de esta fracción, los esteranos monoaromáticos presentaron complicaciones para su identificación. Sin embargo, la detección de los

esteranos triarómicos mediante el cromatograma de relación m/z 231 para el grupo I y II (Figura 31) permitió obtener la relación de esteranos aromáticos, TAS (*Triaromatic Steranes*) = $TASI/(TASI + TASI)$. Esta relación aumenta con el avance de la madurez térmica, debido a la pérdida de la cadena alifática de los esteranos triarómicos C_{26} , C_{27} y C_{28} átomos de carbono (TAII) para producir esteranos triarómicos C_{20} y C_{21} átomos de carbono (TAI) (Beach *et al.*, 1989 en Peters *et al.*, 2005). Los valores de la relación TAS están alrededor de 0,42 para el grupo I y 0,36 para el grupo II (Tabla 13). Estos resultados indican una madurez térmica cercana al máximo de generación de hidrocarburos para todas las muestras de crudos, siendo mayor para el grupo I. Esto último no corresponde con los resultados de los parámetros de la fracción de los hidrocarburos saturados presentados anteriormente.

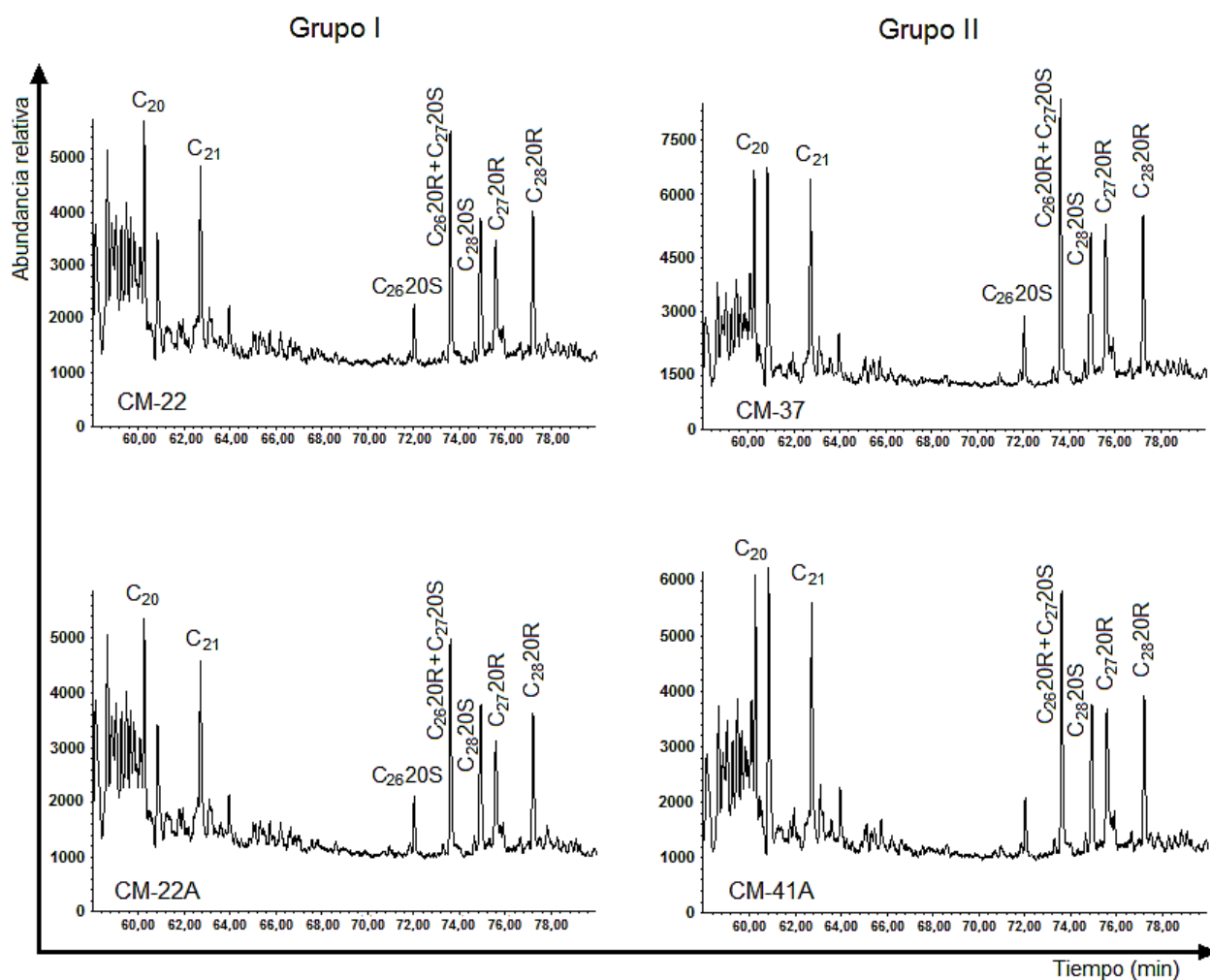


Figura 31. Patrón de distribución de los esteranos triarómicos en cromatogramas de relación m/z 231, para crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Tabla 13. Parámetros basados en biomarcadores y marcadores de la fracción de los hidrocarburos aromáticos de crudos del campo Los Manuales indicadores de madurez térmica.

Muestra	TAS ¹	IMF ²	IMeF – 1 ³	%Rc ⁴	TeMeN-1 ⁵	TeMeN-2 ⁶	TeMeN-3 ⁷	TeMeN-4 ⁸
CM-22	0,41	0,85	0,38	0,63	0,60	0,71	0,68	0,25
CM-25	0,43	0,87	0,41	0,65	0,59	0,70	0,68	0,25
CM-33	0,44	0,86	0,39	0,63	0,59	0,70	0,71	0,25
CM-22A	0,40	0,85	0,37	0,62	0,58	0,70	0,71	0,25
CM-33A	0,42	0,87	0,39	0,63	0,59	0,70	0,69	0,25
CM-23	0,31	0,64	0,43	0,66	0,60	0,69	0,58	0,24
CM-28	0,30	0,64	0,43	0,66	0,60	0,69	0,57	0,23
CM-37	0,35	0,64	0,40	0,64	0,60	0,69	0,59	0,24
CM-41	0,42	0,66	0,42	0,65	0,59	0,68	0,62	0,23
CM-41A	0,44	0,63	0,39	0,63	0,61	0,69	0,63	0,24

A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

¹ TAS = TASI/(TASI + TASI) (Beach *et al.*, 1989 *en* Peters *et al.*, 2005).

² IMF = Índice metilfenantreno = 1,5 (2-MeF + 3-MeF)/(F + 1-MeF + 9-MeF)

³ IMeF – 1 = 1-MeF/F (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

⁴ %Rc = 0,60 (IMeF-1) + 0,40 (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013).

⁵ TeMeN-1 = 1,3,6,7-TeMeN/(1,3,6,7-TeMeN + 1,2,5,6-TeMeN + 1,2,3,5-TeMeN) (van Aarssen *et al.* 1999 *en* Hill *et al.*, 2004).

⁶ TeMeN-2 = 1,3,6,7-TeMeN/(1,3,6,7-TeMeN + 1,2,5,7-TeMeN) (Hill *et al.*, 2004).

⁷ TeMeN-3 = 2,3,6,7-TeMeN/(2,3,6,7-TeMeN + 1,2,3,7-TeMeN) (Hill *et al.*, 2004).

⁸ TeMeN-4 = 1,3,6,7-TeMeN/∑ TeMeN (Hill *et al.*, 2004).

La distribución de los marcadores aromáticos como el fenantreno y sus isómeros metilados, también son utilizados para determinar la madurez de crudos y bitúmenes de acuerdo a las diferencias en la estabilidad térmica de los isómeros (Radke y Welte, 1981 *en* López, 2013). La Figura 32 muestra los cromatogramas de masas m/z 178 y 192 para algunos crudos de los estudiados del campo Los Manuales, donde se observa la distribución del fenantreno y sus isómeros metilados. Los crudos del grupo I presentan una mayor abundancia relativa de los isómeros 2-metil (2-MeF) y 3-metilfenantreno (3-MeF), distribución típica de crudos maduros, de manera contraria, el grupo II muestra una mayor abundancia de los isómeros 1-metil (1-MeF) y 9-metilfenantreno (9-MeF), característico de muestras inmaduras.

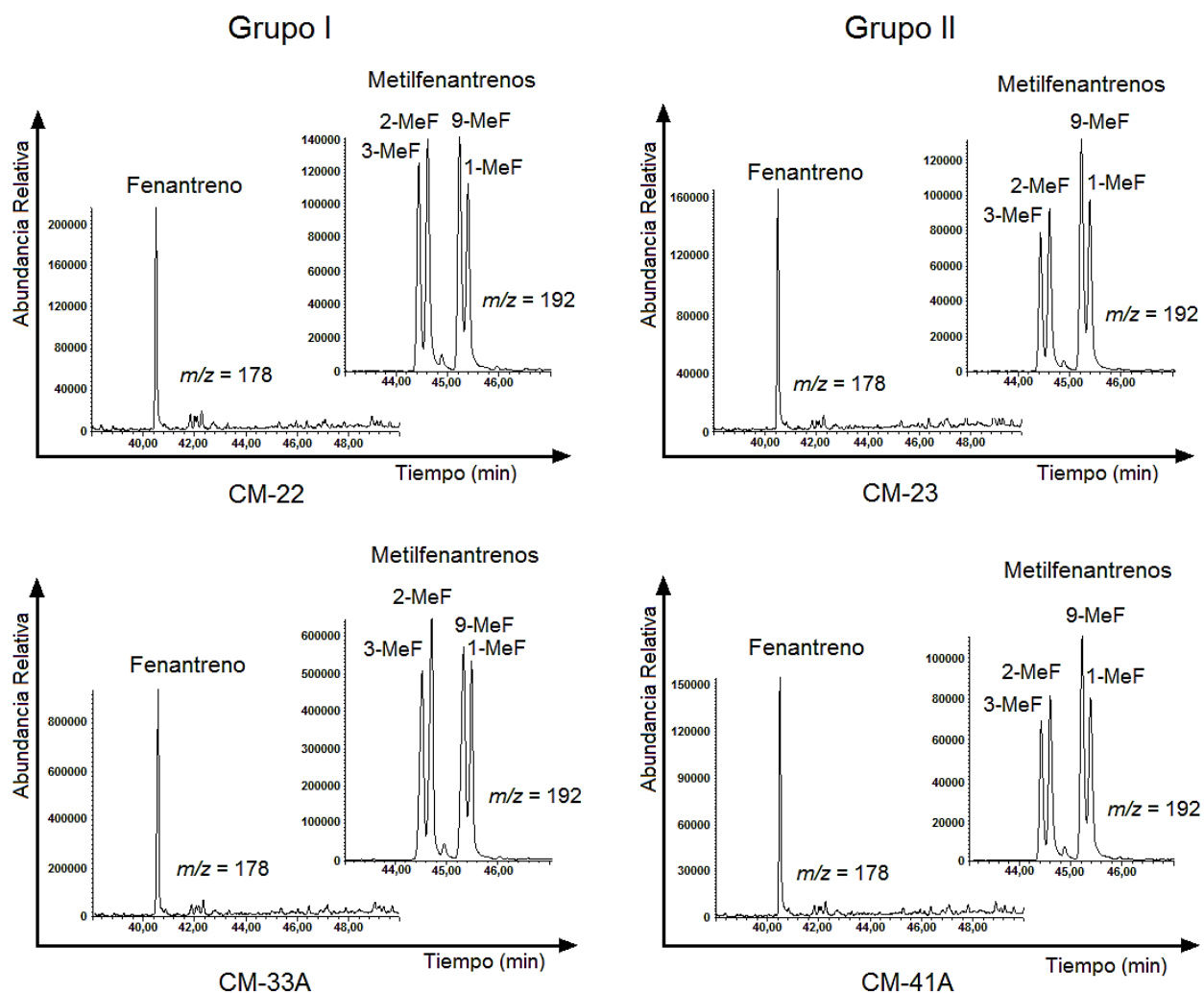


Figura 32. Patrón de distribución del fenantreno (m/z 178) y sus isómeros metilados (m/z 192) para crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manuales. A = Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Con el incremento de la madurez, aumenta la concentración de los isómeros 2-MeF y 3-MeF, debido a que son térmicamente más estables que el 1-MeF y 9-MeF (Radke *et al.*, 1983 *en* López, 2013). A partir de las señales de los cromatogramas de masas de la Figura 32, se calculó el índice metilfenantreno (IMF), el cual presenta valores de 0,86 para el grupo I, y 0,64 para el grupo II (Tabla 13). Estos resultados sugieren que los crudos del grupo I presentan una madurez mayor que el grupo II.

La reflectancia de la vitrinita calculada (R_c) se determinó utilizando la ecuación $R_c = 0,60MPI-1 + 0,40$, debido a que la relación 1-metilfenantreno (IMeF-1) para los crudos analizados presentó valores $< 1,35$ (Tabla 13). Estos resultados se representan en el gráfico de la Figura 33, indicando una madurez térmica cercana a la zona de máxima de generación de hidrocarburos (entre inmaduro y maduro) para las muestras estudiadas.

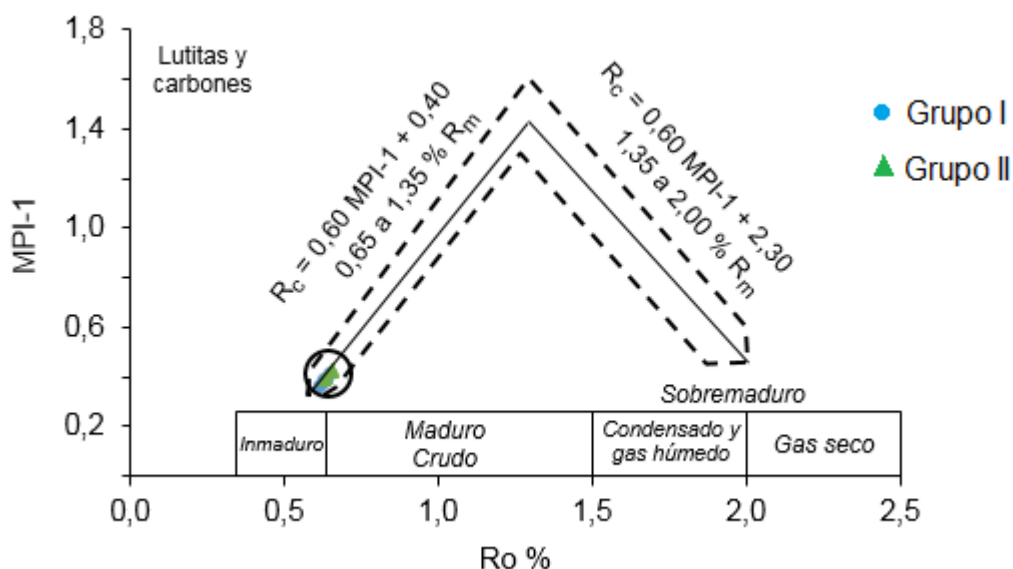


Figura 33. Relación 1-metilfenantreno (IMeF-1) y la reflectancia de la vitrinita calculada (R_c) para crudos estudiados del campo Los Manueles.

La Figura 34 muestra la distribución de los tetrametilnaftalenos a través de los cromatogramas de relación m/z 184 representativos de las muestras correspondientes al grupo I y II del campo Los Manueles. Los indicadores de madurez basados en los tetrametilnaftalenos se basan en la mayor estabilidad térmica de los isómeros β -metil sobre los α -metil sustituidos (Alexander *et al.*, 1985 *en* Hill *et al.*, 2004). El isómero 1,3,6,7-TeMeN ($\alpha\beta\beta\beta$) es predominantemente β -metil sustituido y el 2,3,6,7-TeMeN es completamente β -metil sustituido, haciendo a estos dos isómeros energéticamente favorables en comparación con los otros tetrametilnaftalenos. Por ello, las relaciones

TeMeN-1, TeMeN-2, TeMeN-3 y TeMeN-4 se incrementan con el avance de la madurez térmica (Hill *et al.*, 2004). La Tabla 13 contiene las cuatro relaciones calculadas para los tetrametilnaftalenos (TeMeN-1, TeMeN-2, TeMeN-3 y TeMeN-4), los resultados son similares para los crudos del grupo I y II, lo cual indica que ambos han alcanzado una etapa de madurez equivalente.

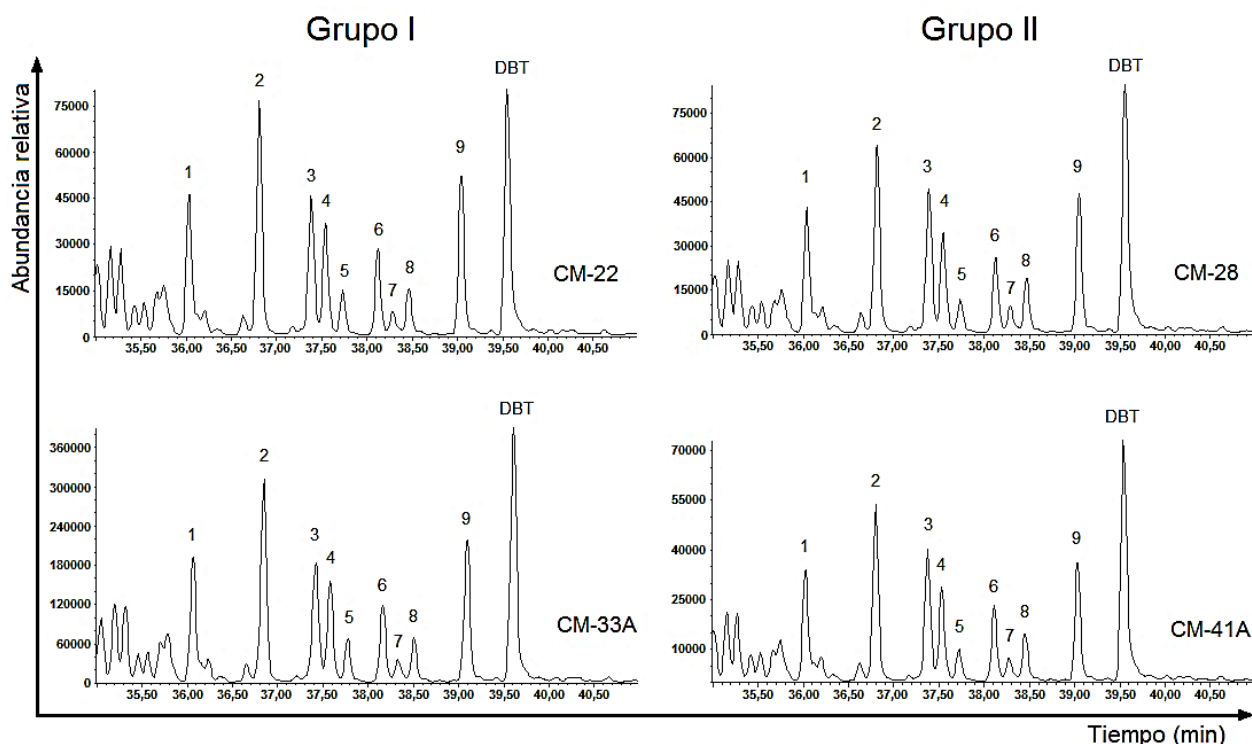


Figura 34. Distribución de los tetrametilnaftalenos y dibenzotiofeno (DBT) en cromatogramas de relación m/z 184 para los grupos de crudos I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manueles. 1 = 1,3,5,7-TeMeN, 2 = 1,3,6,7-TeMeN, 3 = 1,2,4,6-TeMeN + 1,2,4,7 + 1,4,6,7-TeMeN, 4 = 1,2,5,7-TeMeN, 5 = 2,3,6,7-TeMeN, 6 = 1,2,6,7-TeMeN, 7 = 1,2,3,7-TeMeN, 8 = 1,2,3,6-TeMeN, 9 = 1,2,5,6 + 1,2,3,5-TeMeN, DBT = Dibenzotiofeno, CM-33A y CM-41A = Muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano.

Con base en los parámetros de madurez descritos previamente, se ha determinado que los crudos estudiados del campo Los Manueles presentan una madurez térmica correspondiente a la etapa de máxima generación de hidrocarburos (Figura 35). Aunque, algunos indicadores de madurez señalan ligeras diferencias entre la madurez de los grupos.

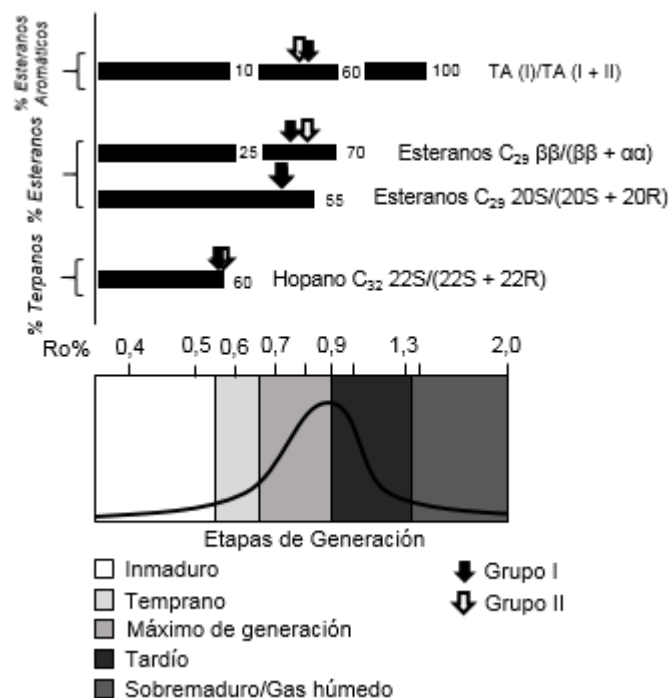


Figura 35. Ubicación de parámetros basados en esteranos aromáticos, esteranos y terpanos en función de las escalas de madurez térmica.

Finalmente, es preciso agregar que los resultados de GC-MS para la fracción de los hidrocarburos saturados y aromáticos de las muestras donde los hidrocarburos saturados fueron separados con *n*-heptano (CM-22A, CM-33A y CM-41A), se corresponden con los obtenidos para sus análogas donde los hidrocarburos saturados se separaron con *n*-hexano (CM-22, CM-33 y CM-41). Esto se evidencia a través de las distribuciones similares de los biomarcadores (terpanos, esteranos y esteranos triaromáticos) y marcadores aromáticos (dibenzotiofeno y sus isómeros metilados, fenantreno y sus isómeros metilados, y tetrametilnaftalenos) entre estos dos grupos de muestras. Significa entonces que, sustituir *n*-hexano por *n*-heptano como fase móvil en la separación de los hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manuales, no afecta la distribución de los biomarcadores ni marcadores aromáticos al ser analizados mediante GC-MS.

5.2.4. Biodegradación

En un nivel de biodegradación suave sólo los *n*-alcanos de baja masa molecular (< *n*-C₂₅) están alterados, a un nivel moderado ocurre la pérdida completa de los *n*-alcanos y a altos niveles de biodegradación, los isoprenoides acíclicos, naftenos de bajo peso molecular y esteranos de C₂₇ a C₂₉ están alterados (Peters y Moldowan, 1993).

En la Figura 16 se observa que los crudos analizados del campo Los Manuales, presentan un rango amplio de *n*-alcanos desde *n*-C₁₃ hasta *n*-C₃₈, sin presencia de UCM (*Unresolved Complex Mixture*). Además, al comparar los cromatogramas de masas de *m/z* = 191 y 177 (Figura 36), los tiempos de retención de las señales de los hopanos son iguales, evidenciando la ausencia de 25-norhopanos. Estas características son típicas de crudos no biodegradados.

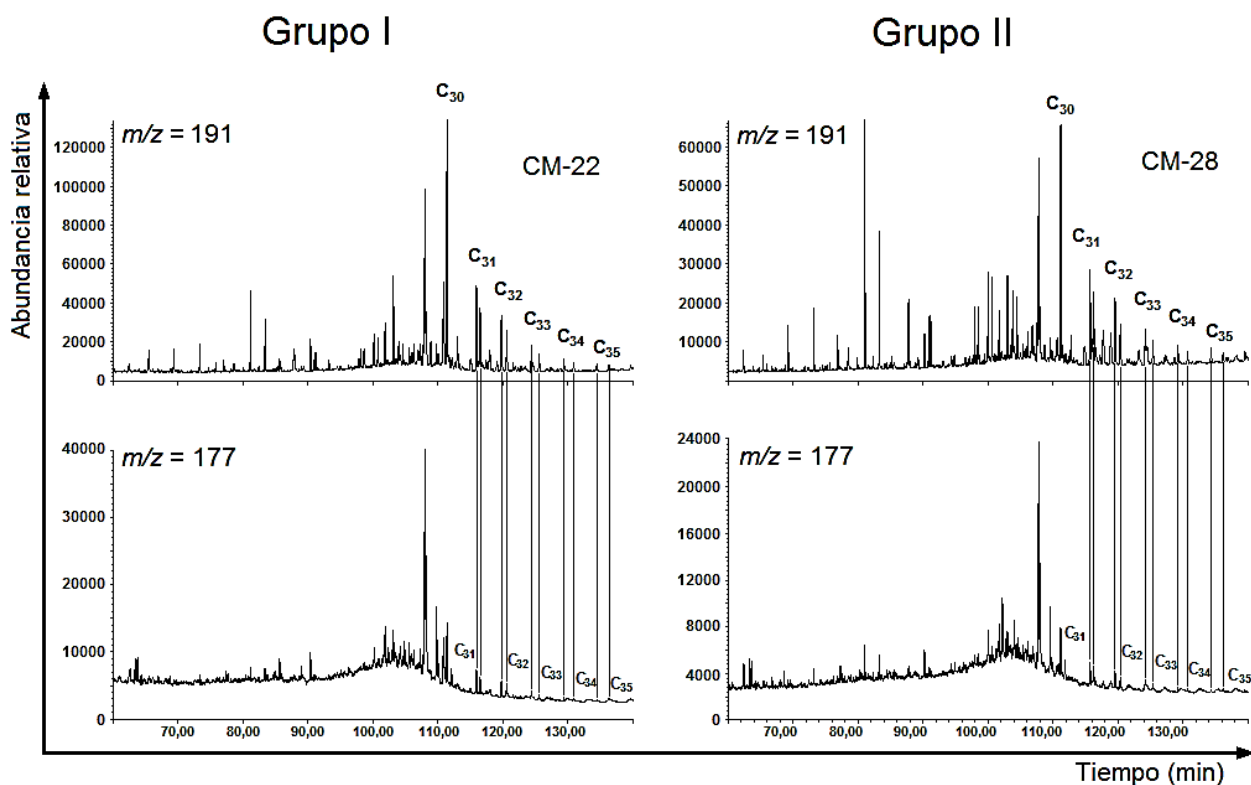


Figura 36. Cromatogramas de masas de *m/z* = 191 y 177, donde se observa la ausencia de los 25-norhopanos en crudos del grupo I (izquierda) y II (derecha) del campo Los Manuales.

6. CONCLUSIONES

- 1) De acuerdo a la composición SARA, en el campo Los Manueles se encuentran dos conjuntos de crudos; el grupo I constituido por las muestras CM-22, CM-25 y CM-33 y el grupo II conformado por las muestras CM-23, CM-28, CM-37 y CM-41, siendo ambos de tipo parafínico.
- 2) Los biomarcadores presentes en la fracción de los hidrocarburos saturados de crudos del campo Los Manueles, indican que han sido originados por la sedimentación de materia orgánica mixta, donde hubo variaciones en el aporte de materia orgánica marina y terrígena. Los crudos del grupo I está relacionado a una mayor contribución de materia orgánica terrígena, mientras que los crudos del grupo II a un mayor aporte marino.
- 3) Los parámetros basados en biomarcadores y marcadores en los hidrocarburos saturados y aromáticos de crudos del campo Los Manueles, sugieren que han sido originados por una roca fuente de tipo marga en un ambiente marino, con cambios en las condiciones redox del ambiente de sedimentación, siendo subóxicas para los crudos del grupo I y anóxicas para el grupo II.
- 4) Basado en los biomarcadores y marcadores de las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos, se determinó que los crudos del campo Los Manueles, presentan una madurez térmica correspondiente a la etapa máxima de generación de hidrocarburos, con ligeras diferencias entre el grupo I y II.
- 5) El estudio de los biomarcadores y marcadores aromáticos de crudos del campo Los Manueles no presentan correlación con los encontrados en la Formación La Luna, los cuales indican que son rocas con sedimentación marina en calizas de ambiente anóxico.
- 6) La presencia de *n*-alcanos de baja y alta masa molecular y, la usencia de UCM y 25-norhopanos, permitieron determinar que los crudos analizados del campo Los Manueles no están biodegradados y no corresponden a mezclas de crudos con y sin alteración por biodegradación.

- 7) Sustituir *n*-heptano por *n*-hexano como fase móvil en la separación de los hidrocarburos saturados, no afecta la cuantificación de la composición SARA ni la distribución de los biomarcadores o marcadores estudiados de las fracciones de los hidrocarburos saturados y aromáticos en los crudos del campo Los Manueles.

7. RECOMENDACIONES

- 1) Analizar un mayor número de muestras realizando la separación de los hidrocarburos saturados con *n*-heptano y realizar su análisis por cromatografía de gases con FID, para verificar que la distribución de los *n*-alcanos no es afectada al sustituir el *n*-hexano como fase móvil.
- 2) Estudiar los biomarcadores y marcadores aromáticos de otras posibles rocas fuentes diferentes a la formación La Luna encontradas en la Cuenca de Maracaibo, con el objetivo de evaluar la correlación crudo-roca fuente con los crudos del campo Los Manueles.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Alam, M., Pearson, M.J., 1990. Bicadinanes in oils from the Surma Basin, Bangladesh. *Organic Geochemistry* 15, 461-464.
- Alberdi, M., López, L., 2000. Biomarker 18 α (H)-oleanane: a geochemical tool to assess venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Sciences* 13, 751-759.
- Alexander, R., Kagi, R., Noble, R., 1983. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 226-228.
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1993. Gas chromatographic/mass spectrometric analysis of cembrenoid diterpenes in kerogen from a lacustrine sediment. *Organic mass spectrometry* 28, 157-162.
- Barker, C., 1985. Origin, Composition and Properties of Petroleum, in: Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. (Eds.), *Developments in Petroleum Science*. Elsevier, pp. 11-45.
- Brooks, P., 1986. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. *Organic Geochemistry* 10, 401-406.
- Chattopadhyay, A., Dutta, S., 2014. Higher plant biomarker signatures of Early Eocene sediments of North Eastern India. *Marine and Petroleum Geology* 57, 51-67.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216 - 222.
- Gallango, O., Cassani, F., 1992. Biological marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from the Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 18, 215-224.

- González de Juana, C., Iturralde, J., Picard, X., 1980. Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas, tomo I y II, primera ed. Foninves, Caracas, p. 1031.
- Hanson, A.D., Ritts, B.D., Zinniker, D., Moldowan, J.M., Biffi, U., 2001. Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the northern Qaidam basin, northwest China. *American Association of Petrology Geologists Bulletin* 85, 601-620.
- Hill, R.J., Lu, S., Tang, Y., 3, Henry, M., Kaplan, I.R., 2004. C₄-benzene and C₄-naphthalene thermal maturity indicators for pyrolysates, oils and condensates. *The Geochemical Society Special Publications* 9, 303-319.
- Jacob, J., Disnar, J., Boussafir, M., Ledru, M., Albuquerque, A.L.S., Sifeddine, A., Turcq, B., 2004. Onocerane attests to dry climatic events during the Quaternary in the tropics. *Organic Geochemistry* 35, 289-297.
- James, K.H., 2000. The Venezuelan Hydrocarbon Habitat, Parte 1: Tectonics, structure, palaeogeography and source rocks. *Journal of Petroleum Geology* 23, 5-53.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, second ed. Blackwell, Oxford.
- L.E.V., 2016. *Léxico Estratigráfico de Venezuela*. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm>. versión: 2011 (última revisión: 12/04/2016).
- Lewan, M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2231-2238.
- López, L., 2013. *Biomarcadores: Aplicaciones en la Geoquímica del Petróleo*. Ediciones de la Biblioteca, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- López, L., Lo Mónaco, S., 2017. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry* 104, 53–68.

- López, L., Lo Mónaco, S., 2000. Geoquímica de crudos y su aplicación en la determinación de condiciones paleoambientales de sedimentación de rocas fuente. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* 23, 29-33.
- Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry, in: Brooks, J., Welte, D. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 115-214.
- Mathur, N., 2014. Tertiary oils from Upper Assam Basin, India: A geochemical study using terrigenous biomarkers. *Organic Geochemistry* 76, 9-25.
- 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, 768-768.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists* 69, 1255-1268.
- 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, 1261-1276.
- Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J., 1985. Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2141-2147.
- Nytoft, H.P., Bojesen-Koefoed, J.A., Christiansen, F.G., Fowler, M.G., 2002. Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in cretaceous–tertiary oils and sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1225-1240.
- Nytoft, H.P., Kildahl-Andersen, G., Samuel, O.J., 2010. Rearranged oleananes: Structural identification and distribution in a worldwide set of Late Cretaceous/Tertiary oils. *Organic Geochemistry* 41, 1104-1118.

- O'Connell, M.M., Bentley, M.D., Campbell, C.S., Cole, B.J., 1988. Betulin and lupeol in bark from four white-barked birches. *Phytochemistry* 27, 2175-2176.
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *American Association of Petrology Geologists Bulletin* 83, 1927-1942.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, New Jersey.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History y volumen 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*, second ed. Cambridge University Press, New York, p. 1155.
- Powell, T.G., McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science* 243.
- Rangel, A., Moldowan, J., Nino, C., Parra, P., Giraldo, B., 2002. Umir Formation: organic geochemical and stratigraphic assessment as cosource for Middle Magdalena basin oil, Colombia. *American Association of Petrology Geologists Bulletin* 86, 2069-2087.
- Riva, A., Caccialanza, P.G., Quagliaroli, F., 1988. Recognition of 18b(H)-oleanane in several crudes and tertiary-upper cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Organic Geochemistry* 13, 671-675.
- Rullkötter, J., Peakman, T.M., Lo Ten Haven, H., 1994. Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Seifert, W.K., Moldowan, M.J., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.

- Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien, M., 1986. Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo basin, Venezuela: an integrated basin study. *Organic Geochemistry* 10, 261-279.
- Talukdar, S.C., Marcano, F., 1994. Petroleum systems of the Maracaibo Basin, Venezuela, in: Magoon, L.B., Dow, W.G. (Ed.), *The Petroleum System-from Source to Trap*. American Association of Petroleum Geologists Memoir 60, pp. 463-481.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkotter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator? *Nature* 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2543-2548.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, second ed. Springer-Verlag, New York.
- Tocco, R., Alberdi, M., 2002. Organic geochemistry of heavy/extra heavy oils from sidewall cores, Lower Lagunillas Member, Tia Juana Field, Maracaibo Basin, Venezuela. *Fuel* 81, 1971-1976.
- Tocco, R.A., 1987. Caracterización geoquímica de la Formación La Luna en el pozo 33F-1X, Campo Alpuf, Estado Zulia. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela.
- Tocco, R.A., 1990. Evaluación geoquímica de crudos pertenecientes al Distrito Colón, estado Zulia, menes del Frente Nor-Andino y rocas madres de la sección Paleoceno y Eoceno superior-Oligoceno de los Andes de Venezuela. Trabajo de Grado, Postgrado en Geoquímica. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Universidad Central de Venezuela.
- Volkman, J., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. Geological Society, London, *Special Publications* 40, 103-122.

Wang, Z., Fingas, M., Yang, C., Christensen, J.H., 2006. Crude Oil and Refined Product Fingerprinting: Principles, in: Robert Morrison, Murphy, B. (Eds.), Environmental Forensics. Contaminant Specific Guide. Elsevier, United States of America, pp. 339 - 407.

Weston, R.J., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Woolhouse, A.D., 1989. Sesquiterpanes, diterpanes and other higher terpanes in oils from the Taranaki Basin of New Zealand. Organic Geochemistry 14, 405-421.

9. ANEXOS

9.1. ANEXO 1. Incertidumbre en la medida de los resultados de separación SARA

Para evaluar la reproducibilidad de la separación SARA, se determinó el error de dispersión de la media (EDM) después de aplicar esta técnica experimental a tres réplicas de la muestra CM-28 (Tabla 10), a continuación se presentan los resultados.

Tabla 14. Error de dispersión de la media de la separación SARA para tres réplicas de la muestra CM-28.

Muestra	% SAT	% ARO	% RES	% ASF
CM-28 R ₁	55,5057	15,9940	19,0832	9,4170
CM-28 R ₂	57,6043	20,0090	19,6501	2,7367
CM-28 R ₃	60,9961	15,7298	18,1460	5,1282
<i>Promedio</i>	<i>58,0354</i>	<i>17,2443</i>	<i>18,9597</i>	<i>5,7606</i>
Promedio-R ₁	2,5296	1,2502	0,1235	3,6564
Promedio-R ₂	0,4311	2,7647	0,6903	3,0240
Promedio-R ₃	2,9607	1,5145	0,8138	0,6324
<i>PDM</i>	<i>1,9738</i>	<i>1,8431</i>	<i>0,5425</i>	<i>2,4373</i>
EDM	58 ± 2	17 ± 2	19 ± 1	6 ± 2

PDM = Promedio de Dispersión de la Media.

EDM = Error de Dispersión de la Media.