

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**CORRELACIÓN CRUDO-CRUDO DE UN MENE DEL ÁREA DE LOS MENALES
CON CRUDOS DEL ÁREA DE FRAMOLAC Y LA RELACIÓN ENTRE SUS
AGUAS ASOCIADAS, CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO**

Tutor

Profa. Patricia Lugo ICT-UCV

MSc. Jhaisson Vásquez PDVSA-INTEVEP

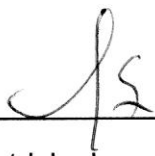
Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Samuel
Bergolla para optar al título de
Licenciado en Geoquímica

Caracas, diciembre 2015

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado:

**“CORRELACIÓN CRUDO-CRUDO DE UN MENE DEL ÁREA DE LOS MENALES
CON CRUDOS DEL ÁREA DE FRAMOLAC Y LA RELACIÓN ENTRE SUS AGUAS
ASOCIADAS, CUENCA DEL LAGO DE MARACAIBO”**

Presentado por el Br. Bergolla M. Samuel E., C.I. 21.120.968 certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el Título de Licenciado en Geoquímica.



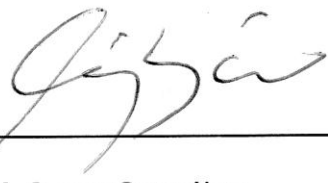
Profa. Patricia Lugo
(Tutor académico)



MSc. Jhaisson Vásquez
(Tutor industrial)



Dra. Beatriz Angulo
(Jurado)



Prof. Cesar González
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco, en primer lugar, a Dios, a la Virgen y los santos, así como a mis padres Jose Enrique Bergolla y Lisbeth Mujica por darme la vida, salud, amor y apoyo incondicional para cumplir las metas que me he propuesto.

A mis hermanos Manuel y Daniel, los cuales han sido para mí una inspiración y un ejemplo a seguir ya que son excelentes profesionales, hijos y estupendos hermanos.

A mi familia, tíos, tías, primos y primas, quienes han estado siempre para mí cuando he acudido a ellos, a mis tías Adriana, Aura y Chona que siempre me han sabido cautivar con sus preciados almuerzos que más de una vez me han salvado la vida, y no solo eso, su cariño me ha ayudado a seguir adelante.

Agradezco a la Universidad Central de Venezuela, magna casa de estudios y a la Facultad de Ciencias, que me permitieron crecer profesional y personalmente.

A mis tutores, la profesora Patricia Lugo y a Jhaisson Vásquez, por creer en mí, si no hubiese sido por su apoyo y confianza, el camino hubiese sido más difícil pero me llenaron de ánimo y me ayudaron a creer en mí mismo y a demostrar mis capacidades.

A la profesora Raiza Fernández, porque en su momento supo darme las palabras de aliento que necesite para seguir adelante y me dio su apoyo para emprender este nuevo proyecto que terminó siendo un éxito, de verdad muchas gracias, fue para mí un placer haber sido su estudiante.

A mis compañeros con los cuales pude compartir tantos momentos en PDVSA-Intevep, fue más de un año lleno de experiencias laborales y personales, de verdad gracias a todos por su apoyo fuimos un excelente grupo.

A Beatriz Angulo y Frank Cabrera, quienes fueron de gran ayuda durante mi etapa de aprendizaje en las instalaciones de PDVSA-Intevep, y sobre todo a mi tío Manuel Rondón por apoyarme, ayudarme y estar para mí en todo momento que lo necesite.

Por último y no menos importante, quiero agradecer a aquellos que celebraron junto a mí tanto las victorias como las derrotas, subiendo mis ánimos en los momentos más importantes aquellos malos momentos que quedaran como preciados recuerdos y aprendizajes, a mi querida prima Betania Alcira Chavez, Alex Coco De Freitas, Daniela Lanu Valderrama y Salvador Arlem García.

A todos, mil gracias.

ÍNDICE

1	RESUMEN.....	1
2	INTRODUCCIÓN.....	3
3	OBJETIVOS	5
4	MARCO TEÓRICO	6
4.1	Petróleo	6
4.2	Migración del petróleo	8
4.2.1	Migración primaria.....	9
4.2.2	Migración secundaria y terciaria.....	10
4.3	Procesos de alteración del petróleo.....	12
4.3.1	Desasfaltación.....	12
4.3.2	Lavado por agua	13
4.3.3	Alteración térmica	13
4.3.4	Fraccionamiento evaporativo	14
4.3.5	Biodegradación	14
4.4	Mene.....	15
4.4.1	Clasificación de los menes.....	16
4.5	Biomarcadores.....	17
4.5.1	Biomarcadores saturados	18
4.5.2	Biomarcadores y marcadores aromáticos	18
4.5.3	Aplicación de los biomarcadores en crudos biodegradados	18
4.6	Correlación geoquímica.....	22
4.6.1	Correlación crudo-roca fuente.....	23
4.6.2	Correlación crudo-crudo.....	24

4.7	Aguas de formación	25
4.7.1	Origen del agua de formación	25
4.7.2	Sistema de clasificación del agua de formación.....	26
5	ANTECEDENTES.....	29
6	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	32
6.1	UBICACIÓN GEOGRÁFICA.....	32
6.1	MUESTREO	32
6.2	TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	35
6.2.1	Deshidratación de crudo	35
6.2.2	Gravedad API.....	36
6.2.3	Análisis elemental de las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y muestra de mene de Los Menales (V, Ni y S)	36
6.2.4	Análisis de la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) de las muestras de crudo y mene	38
6.2.5	Cromatografía de gases C_{15}^{+}	39
6.2.6	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos saturados.....	40
6.2.7	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos.....	40
6.2.8	Análisis elemental acoplado a espectrometría de masas de relaciones isotópica (EA-IRMS)	41
6.2.9	Determinación del pH y análisis de cationes y aniones en el agua asociada a las 6 muestras de crudo y a la muestra de mene	42
7	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
7.1	Clasificación de los crudos	46

7.2	Origen de los crudos.....	48
7.3	Condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca fuente	50
7.4	Litología de la roca fuente	57
7.4.1	Madurez térmica	63
7.4.2	Biodegradación	71
7.5	Correlación crudo-crudo	96
7.5.2	Isótopos de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)	97
7.5.3	Isótopos de azufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)	100
7.5.4	Biomarcadores como herramienta de correlación.....	104
7.6	Aguas de formación.....	104
7.6.1	Clasificación de Sulin	106
7.6.2	Clasificación de Stiff.....	107
7.6.3	Diagrama de Piper	108
7.6.4	Diagramas polares	109
8	CONCLUSIONES	115
9	RECOMENDACIONES.....	117
10	BIBLIOGRAFÍA	118
11	APÉNDICE.....	124
12	ANEXOS	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de transformación de la materia orgánica relacionadas a la formación del petróleo.	7
Figura 2. Migración primaria y secundaria (Tissot y Welte, 1984).	8
Figura 3. Migración primaria y expulsión de crudo a través de una fase continua 1) etapa inmadura, 2) comienzo de la formación de petróleo y 3) etapa madura (Durand, 2003).....	10
Figura 4. Alteración térmica.	13
Figura 5. Representación esquemática de un mene.	16
Figura 6. Diagrama de Piper, indicando el modo de obtener el punto representativo en el diagrama romboidal.	27
Figura 7. Figura de Stiff. de un análisis con: $\text{Ca}^{2+}=4,2\text{meq/L}$; $\text{Mg}^{2+}=4,2\text{meq/L}$, $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}=1,9\text{meq/L}$, $\text{Cl}^{-}=3,9\text{meq/L}$, $\text{HCO}_3^{-}=5,1\text{meq/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=0,6\text{meq/L}$	28
Figura 8. Ubicación del área de estudio.....	33
Figura 9. Mapa de ubicación de los pozos muestreados del Área de FRAMOLAC ..	33
Figura 10. Ubicación del área de Los Menales.....	34
Figura 11. Captación de la muestra de mene del Área de Los Menales.	34
Figura 12. Montaje para filtrar crudo deshidratado por gravedad.	35
Figura 13. Equipo de fluorescencia de rayos X marca S4 EXPLORER.....	37
Figura 14. Balanza de bolsillo marca KERN CM 320 IN.....	37
Figura 15. Envase de plástico y portamuestra que es llevado al equipo para el análisis de la muestra.	38
Figura 16. Electrodo de pH y soluciones estándar marca HACH.	43
Figura 17. Titulador automático Titronic Basic.....	44
Figura 18. Composición SARA de los crudos pertenecientes al área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales (Tissot y Welte, 1984).	47
Figura 19. Fracción C_{15}^{+} de la muestra TOM-0013.....	48
Figura 20. Distribución de esteranos regulares.	49

Figura 21. Relación Vanadio/Vanadio + Níquel vs. Contenido de azufre (%) para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales.	51
Figura 22. Gráfico de valores de V y Ni como herramienta de interpretaciones paleoambientales.....	52
Figura 23. Fracción C ₁₅₊ de la muestra de mene.....	53
Figura 24. Gráfico de Pristano/ <i>n</i> -C ₁₇ vs. Fitano/ <i>n</i> -C ₁₈ para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC.....	54
Figura 25. Patrón de distribución de homohopanos C ₃₁ -C ₃₅	55
Figura 26. Representación gráfica de las relación dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano y los campos de ubicación de acuerdo a la litología y ambiente de sedimentación de la roca fuente.	56
Figura 27. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C ₂₂₋₃ /C ₂₁₋₃ y C ₂₄₋₃ /C ₂₃₋₃ calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.	58
Figura 28. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C _{31R} / C ₃₀ HOP vs. C ₂₆₋₃ /C ₂₅ calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.	58
Figura 29. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C _{35S} / C _{34S} hopano vs. C ₂₉ /C ₃₀ hopano calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.	59
Figura 30. Diagrama ternario mostrando la distribución relativa de los esteranos regulares para determinar fuente de materia orgánica y tipo de litología (Peter <i>et al.</i> , 2005).....	60
Figura 31. Relación entre los diasteranos y el esterano regular C ₂₇ contra la relación entre Ts y Tm como herramienta para determinar ambientes de sedimentación de rocas fuentes	61
Figura 32. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno (4-, 2+3- y 1-MeDBT respectivamente) como indicadores de litología para la muestra de mene del área de Los Menales.	62

Figura 33. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno (4-, 2+3- y 1-MeDBT respectivamente) como indicadores de litología para el crudo del pozo CEI-0004 del área de FRAMOLAC.....	63
Figura 34. Madurez de los crudos de las áreas de FRAMOLAC y mene de Los Menales en función de la comparación de los % C_{29} (20S/20S+20R) vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) en donde las líneas indican los rangos correspondientes al equilibrio térmico para cada relación..	65
Figura 35. Madurez de los crudos de las áreas FRAMOLAC y mene de Los Menales en función de la comparación de los % C_{32} (22S/22S+22R) vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) en donde las líneas indican los rangos correspondientes al equilibrio térmico para cada relación..	65
Figura 36. Gráfico de correlación entre la relación $T_s/(T_s+T_m)$ vs. % C_{32} (22S/22S+22R).....	67
Figura 37. Gráfico de correlación entre la relación $T_s/(T_s+T_m)$ vs. % C_{29} (20S/20S+20R).....	67
Figura 38. Gráfico de correlación entre la relación $T_s/(T_s+T_m)$ vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$).....	68
Figura 39. Gráfico para el cálculo de R_c (Peters <i>et al.</i> , 2005).	70
Figura 40. Relación entre la gravedad API y %S como consecuencia de la biodegradación.	72
Figura 41. Fracción C_{15+} correspondiente a la muestra TOM-0018.	73
Figura 42. Cromatograma de masas m/z 191 de la muestra CEI-0005, área de FRAMOLAC.....	74
Figura 43. Cromatograma de masas m/z 191 de la muestra de mene, área de Los Menales.	74
Figura 44. Comparación fragmentograma ión m/z 191 contra el 177 de la muestra TOM-0013, área de FRAMOLAC.....	75
Figura 45. Fragmentograma de masas m/z 217 correspondiente a la muestra CEI-0004, del área de FRAMOLAC.....	77
Figura 46. Fragmentograma de masas m/z 217 correspondiente a la muestra de mene, área Los Menales.	78

Figura 47. Fragmentograma m/z 128+146 correspondiente a la muestra TOM-0019.	81
Figura 48. Fragmentograma m/z 128+146 correspondiente a la muestra de mene.	81
Figura 50. Fragmentograma m/z 156+170 correspondiente a la muestra TOM-0019.	83
Figura 51. Fragmentograma m/z 156+170 correspondiente a la muestra de mene.	83
Figura 52. Fragmentograma m/z 156 correspondiente a: A) TOM-0019 y B) MENE.	84
Figura 53. Fragmentograma ión m/z 105 correspondiente a la muestra CEI-0005.	85
Figura 54. Fragmentograma ión m/z 105 correspondiente a la muestra de mene...	85
Figura 55. Fragmentograma m/z 170 correspondiente a la muestra TOM-0019.	86
Figura 56. Fragmentograma m/z 170 correspondiente a la muestra de mene.	87
Figura 57. Cromatograma m/z 170+184 correspondiente a la muestra de mene. ...	87
Figura 58. Cromatograma m/z 198 correspondiente a la muestra de la muestra TOM-0019	88
Figura. 59. Cromatograma m/z 198 correspondiente a la muestra de la muestra de mene.....	89
Figura 60 Cromatograma m/z 184 correspondiente a la muestra TOM-0019. 1: 1357TeMN, 2: 1367 TeMN, 3: 1246, 1247, 1467TeMN, 4: 1257 TeMN, 5: 2367 TeMN 6: 1267 TeMN, 7: 1237 TeMN, 8: 1236 TeMN, 9: 1256, 1235.	90
Figura 61. Cromatograma m/z 184 correspondiente a la muestra de la muestra de mene.....	90
Figura 62. Cromatograma m/z 178+192+206 correspondiente a la muestra de la muestra TOM-0019. F= Fenantreno; MF= Metilfenantreno; DMF= Dimetilfenantreno.....	91
Figura 63. Cromatograma m/z 178+192+206 correspondiente a la muestra de la muestra de mene	92
Figura 64. Relación del hopano C_{30} y el terpano tricíclico C_{23-3} con la biodegradación	93
Figura 65. Relación entre el C_{30} hopano y los niveles de biodegradación para las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales	94

Figura 66. Relación entre el terpano tricíclico C_{23-3} y los niveles de biodegradación para las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales.....	95
Figura 67. Distribución de la biodegradación en FRAMOLAC	96
Figura 68. Gráfica de vanadio contra níquel para reconocer familias de crudos. 1=MENE, 2=TOM-0018, 3=TOM-0013, 4=FRA-0008, 5=TOM-0019, 6=CEI-0004, 7= CEI-0005.	97
Figura 69. Relación isotópica $^{13}C/^{12}C$ para las muestras de crudos y la muestra de mene.....	98
Figura 70. Relación entre el nivel de la biodegradación y las relaciones isotópicas de $^{13}C/^{12}C$ para las muestras de crudos y la muestra de mene.....	99
Figura 71. Relación isotópica $^{34}S/^{32}S$ para las muestras de crudos y la muestra de mene.....	101
Figura 72. Relación entre la concentración de azufre y la composición isotópica de azufre para las muestras analizadas.	102
Figura 73. Composición isotópica contra nivel de biodegradación.	103
Figura 74. Figuras de Stiff. Aguas tipo cloruradas sódicas bicarbonatadas.....	107
Figura 75. Figuras de Stiff. Aguas tipo bicarbonatadas sódicas cloruradas.....	107
Figura 76. Diagrama de piper representando las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales	108
Figura 77. Diagrama polar muestra TOM-0013.	109
Figura 78. Diagrama polar para las muestras TOM-0018 y TOM-0019.....	109
Figura 79. Diagrama polar para las muestras CEI-0004 y CEI-0005.....	110
Figura 80. Diagrama polar para las muestras FRA-0008 y MENE.	110
Figura 81. Facies hidrogeoquímicas definidas en función de las concentraciones de Na^+ y Cl^-	111
Figura 82. Correlación de la relación CH_3COO^-/Cl^- vs. K^+/Cl^-	113
Figura 83. Disminución de la solubilidad del Ca^{2+} y Mg^{2+} a elevadas concentraciones de HCO_3^- (Van Voast, 2003).....	114
Figura 84. Disminución de la solubilidad del Ca^{2+} y Mg^{2+} a elevadas concentraciones de HCO_3^- en las aguas de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.....	114

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cambios en las propiedades del crudo por efecto de la biodegradación. ...	15
Tabla 2. Escala de biodegradación de Peter y Moldowan (1993). Tipos de compuestos y origen de biodegradación.	20
Tabla 3. Escala de biodegradación propuesta por Wenger <i>et al.</i> , (2002).	21
Tabla 4. Información del área de estudio.....	32
Tabla 5. Gravedad API y concentración de azufre para crudos del área de FRAMOLAC y muestra de mene del área Los Menales.	46
Tabla 6. Composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales.....	47
Tabla 7. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 217.....	49
Tabla 8. Análisis elemental para muestras de crudo del área de FRAMOLAC y muestra de mene del área Los Menales.....	50
Tabla 9. Parámetros obtenidos de la fracción C_{15+} para los crudos de las áreas de FRAMOLAC.....	52
Tabla 10. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 191.....	55
Tabla 11. Relación Dibenzotiofeno/Fenantreno y. Pristano/fitano para los crudos del área de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.	56
Tabla 12. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 191.....	57
Tabla 13. Relación entre los diasteranos y el esterano regular C_{27} y la relación entre Ts y Tm.....	61
Tabla 14. Porcentaje de la relación de isómeros del homohopano C_{31} (22S) y del esterano C_{29}	64
Tabla 15. Porcentaje de la relación de los isómeros 17 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) y 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts)	66

Tabla 16. Relación entre moretanos (MOR) y hopanos (HOP).....	68
Tabla 17. Madurez de las muestras de crudos de las áreas FRAMOLAC y el mene de Los Menales a partir de la relación metilfenantrenos/fenantrenos y %Rc. ..	69
Tabla 18. Relación TA(I)/TA(I+II) para los crudos de las áreas de La Ceiba y Moporo Tierra.	71
Tabla 19. Relación entre el C ₂₉ 25 norhopano y el C ₂₉ hopano.	77
Tabla 20. Relación entre el Pregnano (C20) y el isómero C29ααα (20R).....	78
Tabla 21. Puntuaciones de MANCO para los crudos de FRAMOLAC y el mene de Los Menales	79
Tabla 22. Valores isotópicos del δ ¹³ C de los crudos provenientes de FRAMOLAC y Los Menales	98
Tabla 23. Valores isotópicos del δ ³⁴ S de los crudos provenientes de FRAMOLAC.	100
Tabla 24. Composición química (mg/L) de las aguas asociadas a las muestras de crudo del Área de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.....	105
Tabla 25. Propiedades del agua asociada al mene de Los Menales y parte de las aguas del área de FRAMOLAC.	106

1 RESUMEN

Con el fin de establecer una correlación entre crudos del área de FRAMOLAC y un mene del área de Los Menales y la relación entre sus aguas asociadas, fueron captadas 6 muestras en cabezal de pozo de crudos y aguas de las área de FRAMOLAC (TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004, CEI-0005 y FRA-0008) y una muestra en superficie que corresponde al de mene del área Los Menales y su agua asociada.

Las muestras de crudo fueron tratadas y analizadas basándose en su composición elemental (vanadio, níquel y azufre), fracción C_{15}^+ , biomarcadores (saturados y aromáticos) y su relación isotópica ($\delta^{13}C$ y $\delta^{34}S$); mientras que las muestras de agua fueron preparadas y preservadas para su posterior análisis, en la cual se determinaron los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y los aniones CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} y CH_3COO^- .

De acuerdo al análisis elemental realizado pudo determinarse que los crudos de FRAMOLAC y la muestra de mene de Los Menales pertenecen a una misma familia, corroborado por las relaciones isotópicas de carbono y azufre. Por otra parte, de acuerdo al análisis de los biomarcadores, la roca fuente es de tipo lutita calcárea depositada en un ambiente de sedimentación marino anóxico la cual generó los crudos en una etapa temprana de madurez, encontrándose dos pulsos de generación, el primero correspondiente a un crudo que fue biodegradado y el segundo a un crudo no biodegradado. Los niveles de biodegradación, establecidos a partir de la escala de Manco, revelan que el mene es el de mayor grado, seguido del FRA-0008 y finalmente en un orden similar por las muestras de los pozos TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004 y CEI-0005. En este sentido, fue planteada una posible dirección de disminución de la biodegradación desde el noreste al suroeste de FRAMOLAC, lo que permitirá optimizar a futuro los esquemas de explotación.

En cuanto a las aguas fueron establecidas dos facies hidrogeoquímicas, una bicarbonatada sódica clorurada (TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, FRA-0008 y MENE) y la otra clorurada sódica bicarbonatada (CEI-0004, CEI-0005). Además de ello, no existe relación entre el agua del mene y las aguas de FRAMOLAC analizadas; por lo tanto, el agua del mene es posible que sea un agua meteórica más reciente que está entrando en la zona de Los Menales.

2 INTRODUCCIÓN

La gran demanda de petróleo a nivel mundial ha exigido a las industrias petroleras a desarrollar nuevos métodos óptimos de exploración y producción. Es por ésta razón, que el estudio interdisciplinario es indispensable para cumplir con los requerimientos energéticos. En este sentido, la geoquímica de exploración y producción son ramas de la geoquímica orgánica que pretenden, a partir del empleo de parámetros geoquímicos, ubicar nuevos prospectos para establecer sistemas petrolíferos y entre otras determinar los efectos derivados de las interacciones fluido-fluido que pueden desarrollarse durante la explotación del petróleo, lo que lleva a realizar una caracterización de los fluidos presentes en los yacimientos (crudo/agua y gas) (Vásquez *et al.*, 2015).

A nivel exploratorio, las correlaciones geoquímicas (crudo-crudo y crudo-roca fuente) juegan un papel importante, ya que estas pueden ser usadas para establecer sistemas petrolíferos, con el fin de mejorar los éxitos exploratorios, localizando nuevas áreas de producción y extendiendo las ya existentes. La correlación crudo-crudo permite definir compartimentalización de yacimientos para mejorar la producción (Hunt, 1996; Peters *et al.*, 2005); así como también, determinar si uno o más crudos se encuentran relacionados a una misma roca fuente, a algunas acumulaciones de petróleo someras o profundas, y entre otras, establecer rutas de migración tanto secundarias como terciarias, las cuales pueden verse representadas en la superficie por los denominados “menes” (Hunt, 1996).

Aunque numerosos menes no están relacionados con acumulaciones de hidrocarburos económicamente importantes, muchos de los grandes campos petroleros han sido descubiertos luego de realizar perforaciones en o adyacentes a los menes. Por lo tanto, un mene puede proveer información respecto a la localización y naturaleza de fuentes de hidrocarburos y rutas de migración; asimismo, la evaluación del origen de un mene es muy importante para entender el

potencial, génesis y calidad de hidrocarburos en la subsuperficie, siendo particularmente, una herramienta muy útil en la exploración petrolera.

De acuerdo a lo antes mencionado, la investigación tiene como objetivo establecer una correlación crudo-crudo entre el mene del área de Los Menales y crudos del área de FRAMOLAC, a partir de la caracterización geoquímica del mene, crudos y de sus aguas asociadas, lo cual permitirá determinar las condiciones paleoambientales de sedimentación de la materia orgánica, los procesos secundarios que actuaron en los crudos tanto en superficie como en el yacimiento (biodegradación), con el propósito de implementar nuevas estrategias de explotación que repercuten en un incremento en la producción.

3 OBJETIVOS

Objetivo general

Establecer una correlación crudo-crudo de un mene del área de los Menales con crudos del Área de FRAMOLAC y la relación entre sus aguas asociadas, Cuenca del Lago de Maracaibo.

Objetivos específicos

1. Determinar la composición SARA; gravedad API; fracción C_{15}^{+} ; concentración de V, Ni y S; biomarcadores (saturados y aromáticos); isótopos de azufre ($^{34}S/^{32}S$) e isótopos de carbono ($^{13}C/^{12}C$); en muestras de crudo del área de FRAMOLAC y un mene del área de Los Menales.
2. Establecer el origen de la materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación, litología de la roca fuente, madurez térmica y el nivel de biodegradación en muestras de crudos del área de FRAMOLAC y un mene del área de Los Menales.
3. Determinar las concentraciones de los cationes (Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y los aniones (CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , Cl^{-} , Br^{-} , SO_4^{2-} y CH_3COO^{-}) en aguas del área de FRAMOLAC; así como también, en el agua asociada al mene del área de Los Menales.
4. Definir el origen de las aguas del área de FRAMOLAC y su relación con el agua asociada al mene del área de Los Menales.

4 MARCO TEÓRICO

4.1 Petróleo

El petróleo es una mezcla compleja natural compuesta predominantemente por moléculas que contienen carbono e hidrógeno, con cantidades importantes de nitrógeno, azufre, oxígeno y concentraciones menores de níquel, vanadio y otros elementos traza. De igual forma puede ocurrir en forma gaseosa, líquida o forma sólida, como gas natural, crudo o como sólidos asfálticos respectivamente (Barker, 1985). Tanto la naturaleza física como la composición química del petróleo van a depender del tipo de materia orgánica que le dio origen en la roca fuente (Barker, 1985)

La formación del petróleo se asocia principalmente a tres etapas (figura 1):

Diagénesis: este término es aplicado durante las etapas tempranas de soterramiento de la materia orgánica bajo condiciones de bajas temperaturas (aproximadamente 50°C) y presiones (500psi). Durante la diagénesis, los sedimentos sufren compactación y consolidación, debido a que las profundidades de soterramiento incrementan junto a la temperatura, con un decrecimiento en el contenido de agua asociada (Killops y Killops, 2005).

Al final de la diagénesis, la materia orgánica sedimentaria está compuesta principalmente por querógeno (figura 1), siendo el querógeno el término usado para designar los constituyentes orgánicos de las rocas sedimentarias que no son solubles en solventes acuosos alcalinos ni en los solventes orgánicos comunes (Tissot y Welte, 1984), a partir del cual son producidos los hidrocarburos al incrementar el soterramiento y calentamiento (Killops y Killops, 2005). Durante la diagénesis se produce principalmente CH₄ de origen biogénico (figura 1).

Catagénesis: esta es la etapa de generación de petróleo. A medida que el material biotransformado (querógeno) es soterrado a mayor profundidad, la porosidad y permeabilidad de la roca fuente disminuyen y la temperatura aumenta (50-150°C), promoviendo la degradación térmica del querógeno conllevando a la generación de bitumen (Tissot & Welte, 1984), el cual es definido como la materia orgánica presente en rocas y que es soluble en solventes orgánicos (Hunt, 1996).

Metagénesis: esta última etapa está caracterizada por una mayor evolución del querógeno sin generación de bitumen, por lo tanto, la materia orgánica sufre nuevamente una transformación originándose un material grafitoso. También suele ser definido como la etapa donde las rocas sedimentarias se convierten en rocas metamórficas, generando metano de origen termogénico (Tissot y Welte, 1984).

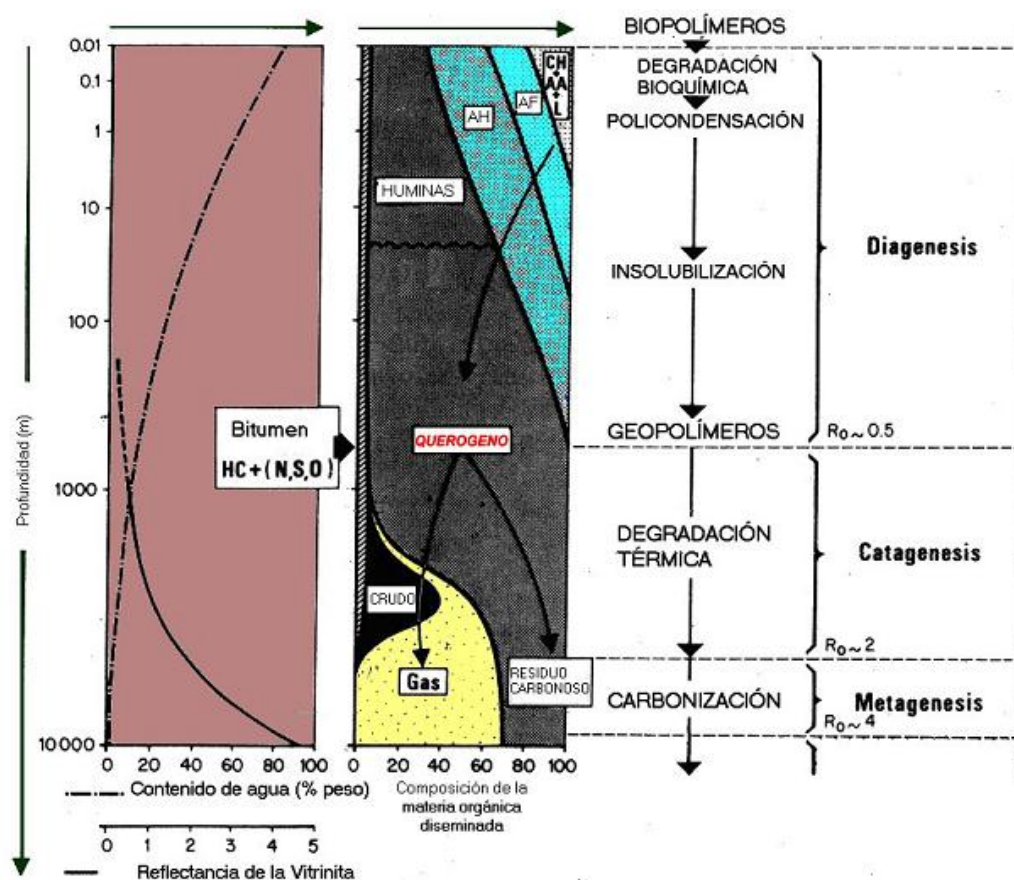


Figura 1. Etapas de transformación de la materia orgánica relacionadas a la formación del petróleo.

4.2 Migración del petróleo

La migración es la sumatoria de los eventos que transcurren desde la generación de los hidrocarburos en la roca fuente hasta la formación de un yacimiento de crudo o gas. La migración comprende los procesos de transporte del bitumen desde la roca fuente hasta su acumulación en la roca yacimiento, en donde es denominado petróleo (crudo y gas) (Escobar, 2008).

En los procesos de migración son distinguidos dos tipos: la migración primaria, la cual es el movimiento del bitumen a través de la roca fuente, y la migración secundaria, cuando el bitumen sale de la roca fuente a través de rocas de alta permeabilidad hasta su acumulación en la trampa conformada por la roca yacimiento y la roca sello (figura 2) (Tissot y Welte, 1984; Hunt, 1996).

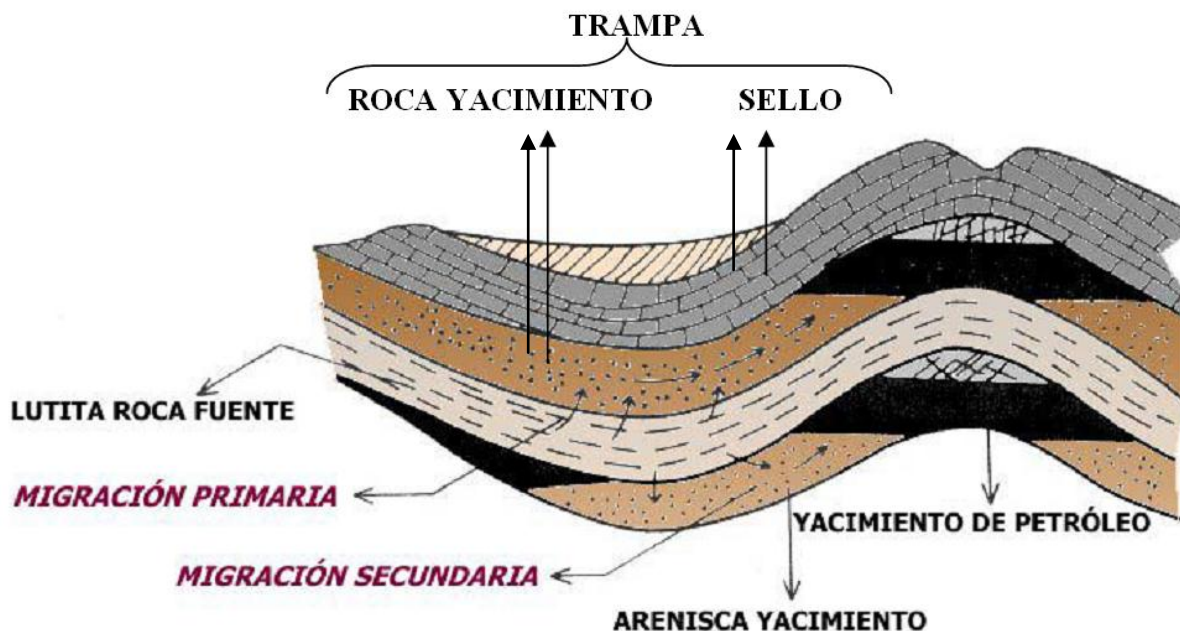


Figura 2. Migración primaria y secundaria (Tissot y Welte, 1984).

4.2.1 Migración primaria

Los mecanismos de migración primaria y los tiempos de expulsión de hidrocarburos han sido debatidos por geólogos petroleros. Los mecanismos propuestos para la migración primaria de hidrocarburos incluyen: solución en agua, difusión a través del agua, gotas dispersas, micelas, migración en fase continua, entre otros (Showalter, 1979).

Basado en lo anterior, el mecanismo de migración primaria más aceptado hoy en día, es aquel donde se forma una fase continua. Según Ungerer (1993 *en* Durand 2003), en este mecanismo, la roca fuente, la cual contiene un querógeno inmaduro, es progresivamente soterrada y expuesta al incremento de la temperatura y la presión geoestática. En primer lugar, el querógeno está en la zona inmadura por lo que aún no hay crudo en los poros de la roca fuente y debido a que la presión en los poros de la roca fuente es mayor que la presión en los poros de rocas adyacentes, el agua contenida en la misma fluye a rocas permeables vecinas, resultando en una disminución en el volumen de la roca fuente (figura 3.1).

Debido a que la profundidad continúa incrementando, comienza la generación de hidrocarburos en la roca fuente, pero no en suficiente cantidad para formar una fase continua teniendo así solamente expulsión de agua (figura 3.2). En una etapa final (figura 3.3), la mayoría del agua ha sido expulsada y el crudo finalmente comienza a formar una fase continua en la roca fuente siendo éste expulsado hacia rocas permeables vecinas.

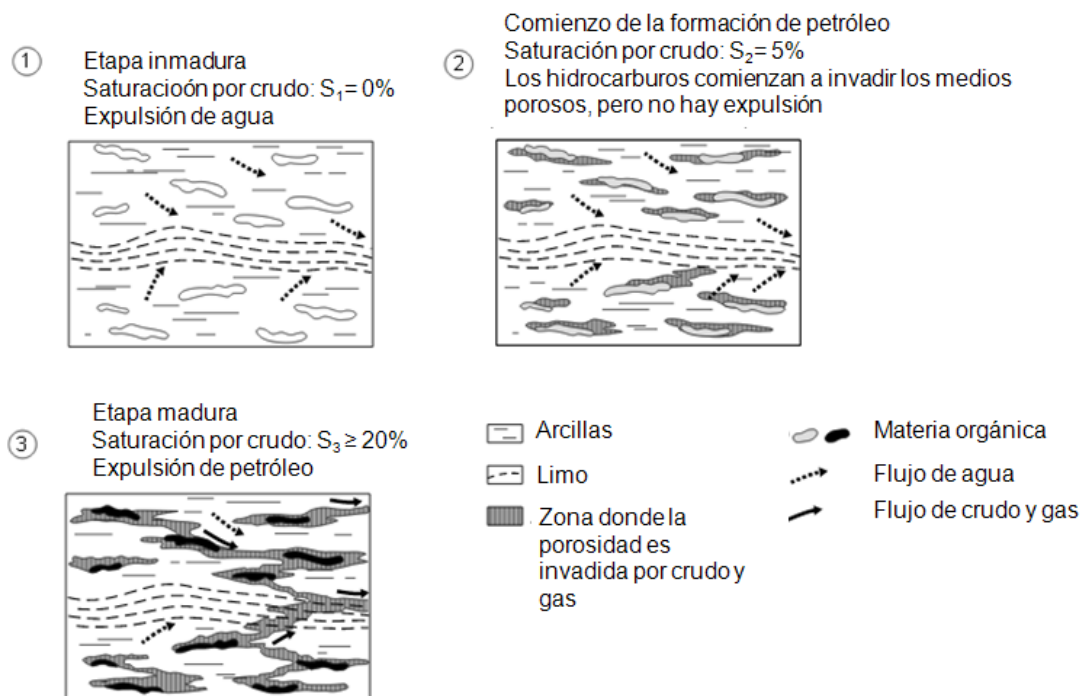


Figura 3. Migración primaria y expulsión de crudo a través de una fase continua 1) etapa inmadura, 2) comienzo de la formación de petróleo y 3) etapa madura (Durand, 2003).

4.2.2 Migración secundaria y terciaria

La migración secundaria es el movimiento del crudo y el gas expulsado de la roca fuente, como una monofase continua de fluido, a través de rocas de grano más grueso, cuyos poros están saturados con agua. La presencia de fracturas en estas, puede en algunos casos facilitar el transporte del petróleo (Escobar, 2008).

La fuerza principal de movimiento en la migración secundaria es la flotabilidad. Esto es debido a que tanto el crudo (gravedad específica $0,7 - 1,0 \text{ g/cm}^3$) y el gas (gravedad específica $< 0,001 \text{ g/cm}^3$) tienen una densidad menor a la de los fluidos acuosos en los poros de los alrededores (gravedad específica $1,0 - 1,2 \text{ g/cm}^3$) y suben por flotabilidad a través de los espacios porosos saturados de agua (Tissot y Welte, 1984).

La migración secundaria termina en acumulaciones de hidrocarburos (yacimientos de petróleo), los cuales pueden ser redistribuidos debido a eventos tectónicos como plegamiento, fallamiento o sobrecorrimento. Cuando ésto ocurre resultando en una nueva acumulación, es denominada como migración terciaria (Tissot y Welte, 1984)

Una vez que los hidrocarburos han sido generados y expulsados de la roca fuente, los procesos de migración secundaria conllevan a la acumulación de éstos en el yacimiento. Las rutas de movimiento de los hidrocarburos pueden ser a través de la roca yacimiento o a través de sistemas de fallas, en donde, para que pueda ocurrir la acumulación, es necesaria una barrera o una trampa que los retenga en los poros del yacimiento, o al menos, no permita su movimiento a través de las vías de escape (Baker Hughes, 1999).

4.2.2.1 Trampa

Una trampa se define como cualquier disposición geométrica de una roca que permite la acumulación de hidrocarburos y retenerlos durante un significativo periodo de tiempo. Para tener una trampa confiable, son necesarias ciertas características en el subsuelo encontrándose dos componentes principales: una roca yacimiento, en la cual se almacenan los hidrocarburos, y un sello (o conjunto de sellos) que evita la migración de los hidrocarburos fuera de la trampa (figura 2) (Biddle y Wielchowsky, 1980).

4.2.2.2 Roca yacimiento

Es aquella roca de porosidad y permeabilidad adecuada, la cual provee el espacio en el cual son almacenados los hidrocarburos (figura 2). (Biddle y Wielchowsky, 1980). Dentro de las rocas yacimientos más comunes se encuentran

las de origen siliciclástico entre las que destacan las areniscas (cuarzoareniscas, arcosas, grauwas); sin embargo, las rocas carbonáticas también pueden acumular hidrocarburos debido a la formación de porosidades secundarias (Hunt, 1996).

4.2.2.3 Sello

El sello es una roca de baja permeabilidad la cual impide que los hidrocarburos migren fuera del yacimiento hacia otras rocas permeables o la superficie, siendo así, un componente crítico de la trampa (figura 2) (Biddle y Wielchowsky, 1980). Ejemplos típicos de sellos son lutitas, calizas cementadas, cherts, anhidrita y halita (Swarbrick y Gluyas, 2004).

4.3 Procesos de alteración del petróleo

Numerosos factores pueden afectar la composición del crudo una vez que se encuentra en el yacimiento cambiando la calidad del mismo. Además, estas alteraciones dificultan realizar correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. Entre los procesos de alteración del petróleo se pueden encontrar los presentados a continuación (Killops y Killops, 2005).

4.3.1 Desasfaltación

La desasfaltación se refiere al proceso que lleva a la precipitación de asfaltenos en crudos en el yacimiento. Esto puede ocurrir debido a la insolubilidad de los asfaltenos en hidrocarburos de bajo peso molecular, por lo que la infiltración tanto de gas o de un crudo liviano al yacimiento, incluso durante la migración, puede resultar en la precipitación de asfaltenos (Killops y Killops, 2005) pudiendo llegar a

generarse zonas altamente enriquecidas en asfaltenos, denominadas *Tar Mats*, los cuales cumplen el papel de barreras o sellos orgánicos situados en discontinuidades geológicas o en reservorios de gas condensado o crudos livianos (Min y Jun, 1999).

4.3.2 Lavado por agua

El lavado por agua puede ocurrir en el yacimiento cuando hay una infiltración de aguas meteóricas. Este proceso también puede originarse durante la migración secundaria, particularmente donde se encuentran en contracorriente a fluidos hidrodinámicos. El efecto que tiene el lavado por agua, es la remoción de la mayoría de los componentes solubles del crudo en el agua (Killops y Killops, 2005).

4.3.3 Alteración térmica

Una vez que el crudo se encuentra en el yacimiento, éste puede ser sometido de nuevo a una evolución térmica, la cual va a depender de la profundidad del yacimiento y de la historia geotérmica subsecuente (Killops y Killops, 2005). Debido al incremento de la temperatura con la profundidad ocurre un aumento en los hidrocarburos de bajo peso molecular a expensas del craqueo térmico de los constituyentes más pesados (figura 4).

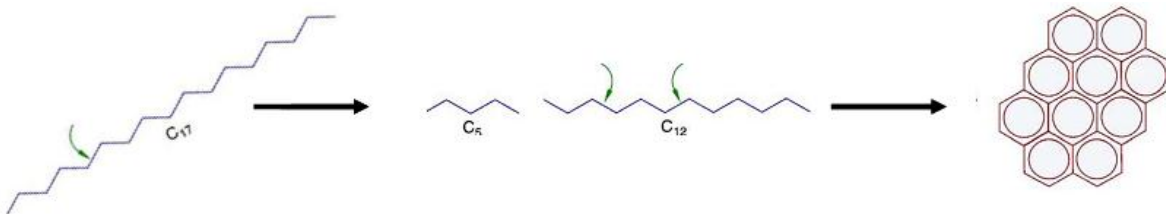


Figura 4. Alteración térmica.

4.3.4 Fraccionamiento evaporativo

Cuando las fases de crudo y gas se encuentran juntas en el yacimiento, cada componente se distribuirá así mismo en estas dos fases de acuerdo a su constante de equilibrio liquido-vapor. Para un hidrocarburo en particular, esta constante es afectada por todos los componentes presentes en cada fase. Si el crudo y gas comienzan a separarse por una fuga en el sello del yacimiento, los componentes restantes tenderán a formar un nuevo equilibrio de partición entre las dos fases (gas y líquido), resultando en un fraccionamiento evaporativo (Killops y Killops, 2005).

4.3.5 Biodegradación

La biodegradación es el proceso por el cual los crudos son alterados por las bacterias. Éste proceso controlado por la actividad biológica es selectivo, en el cual los organismos utilizan algunos tipos de compuestos como fuente de energía bajo condiciones aeróbicas (López, 2013). La biodegradación por organismos aeróbicos o anaeróbicos da como resultado la remoción parcial o total de *n*-alcanos, de los alcanos ramificados de estructura sencilla, cicloalcanos con bajo número de anillos y algunos aromáticos sencillos (López, 2013).

La biodegradación del petróleo requiere condiciones adecuadas que puedan soportar la vida microbial. Cuando estas condiciones son ideales, grandes volúmenes de crudo pueden ser degradados en un tiempo relativamente corto en comparación a procesos geológicos y geoquímicos. Para que la biodegradación del petróleo ocurra, debe cumplirse las siguientes condiciones (Peters *et al*, 2005):

- Debe haber un contacto entre el agua y el petróleo.
- La roca debe ser lo suficientemente porosa y permeable para permitir la difusión de nutrientes y la movilidad de las bacterias.

- Las temperaturas deben permanecer dentro de los límites que soportan la vida microbial (~80°C).
- Microorganismos capaces de degradar los hidrocarburos presentes.
- La salinidad del agua de formación debe ser generalmente menor a ~100-150 ‰.

Los microorganismos alteran todas las fracciones del petróleo desde la fracción gaseosa hasta el crudo. Como resultado, los crudos biodegradados son pesados (10 a 22 API) a extrapesados (<10 API), pobres en hidrocarburos saturados y enriquecidos en azufre (S) y compuestos NSO (nitrógeno, azufre y oxígeno) (Tabla 1) (López, 2013).

Tabla 1. Cambios en las propiedades del crudo por efecto de la biodegradación.

Disminuye	Aumenta
Gravedad API	Viscosidad
Hidrocarburos saturados (<i>n</i> -alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos y esteranos)	Azufre
Hidrocarburos aromáticos (esteranos mono y triaromáticos, fenantreno, metilfenantreno)	Resinas y asfaltenos

(Tomado de López, 2013)

4.4 Mene

Durante la acumulación de petróleo es necesario contar con una roca fuente generadora, una roca yacimiento donde puedan migrar y almacenarse los hidrocarburos; así como también, una roca sello que impida el movimiento de los fluidos desde el yacimiento; sin embargo, cuando el sello no es eficiente o no se ha

formado la trampa en el momento de la generación de hidrocarburos, es favorecido el paso de los hidrocarburos a la superficie. Basado en lo anterior, un mene puede ser definido como la presencia de hidrocarburos en la superficie (figura 5) como consecuencia de la ausencia de una trampa que los retenga (Hunt, 1996).

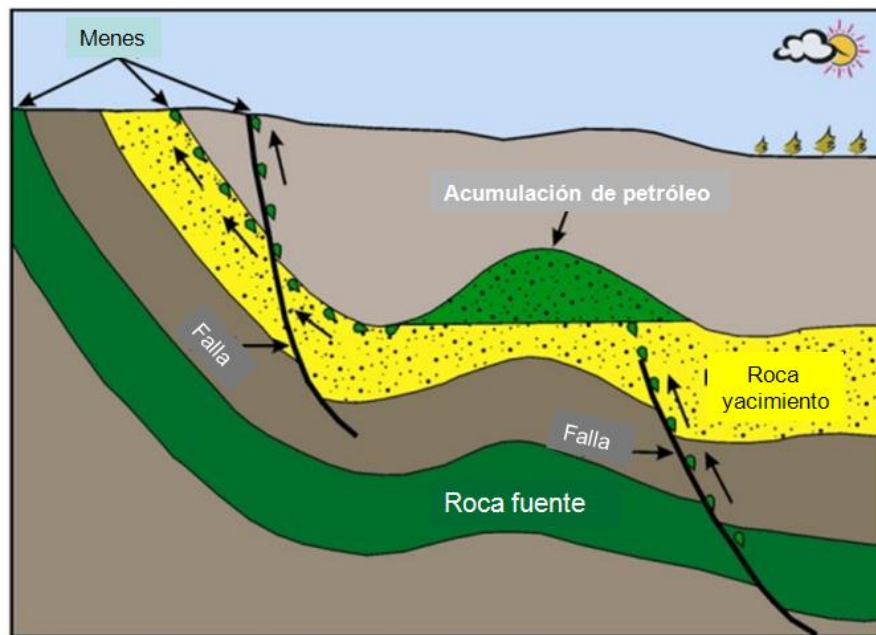


Figura 5. Representación esquemática de un mene.

Muchos menes representan migración terciaria, debido a: (1) la inclinación de un estrato, (2) cambios en la profundidad de soterramiento, o (3) desarrollo de nuevas rutas de escape a la superficie, como fracturas o sistemas de fallas (Hunt, 1996).

4.4.1 Clasificación de los menes

Los menes pueden clasificarse operacionalmente en tres grupos: (1) menes activos que pueden ser de gas, crudo ligero, crudo pesado, o montículos de asfalto pegajoso; (2) menes inactivos o muertos, los cuales son generalmente asfaltitas o pirobitúmenes no conectados a ningún material líquido; y (3) los falsos menes

denominados como aquellos materiales que pueden tener apariencia de un mene activo o inactivo pero no están de ninguna manera relacionados a una acumulación de hidrocarburos en la subsuperficie (Hunt, 1996).

Los menes activos son importantes en zonas exploratorias. Estos deben ser analizados de acuerdo al tipo de materia orgánica, contenido de *n*-parafinas, asfaltenos, relación atómica H/C, y contenido de oxígeno, entre otros. A partir de estos datos se puede indicar el grado de biodegradación del mene y la probabilidad de que provenga de un yacimiento de petróleo actual. Otros análisis detallados, como los de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa, ayudan en la correlación entre el mene y crudos conocidos o extractos de rocas fuente en el área (bitúmenes) (Hunt, 1996).

4.5 Biomarcadores

Los biomarcadores son moléculas orgánicas cuyas estructuras pueden ser relacionadas con su precursor orgánico hallado en organismos, los cuales corresponden a plantas superiores, fitoplancton, zooplancton, restos de animales, algas y bacterias (Peters *et al.*, 2005).

La estructura orgánica de un biomarcador es lo suficientemente estable para permanecer con pocos cambios durante las etapas de maduración de la materia orgánica (diagénesis y catagénesis) (Peters *et al.*, 2005). Los biomarcadores son empleados para establecer:

- Origen de la materia orgánica.
- Condiciones paleoambientales de sedimentación de la materia orgánica.
- Madurez térmica de la materia orgánica.
- Edad de la roca fuente.
- Biodegradación.
- Migración.

4.5.1 Biomarcadores saturados

Los biomarcadores en la fracción de hidrocarburos saturados de crudos y bitúmenes incluyen los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), terpanos y esteranos. Estos compuestos son utilizados como indicadores de la fuente de la materia orgánica, litología, condiciones paleoambientales de sedimentación, madurez térmica de la roca fuente y biodegradación (López, 2013).

4.5.2 Biomarcadores y marcadores aromáticos

Corresponden a hidrocarburos aromáticos presentes en crudos y bitúmenes que pueden ser empleados como indicadores del tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación, litología y madurez de la roca fuente. No todos los hidrocarburos aromáticos son biomarcadores ya que no pueden ser asociado a su precursor biológico; por lo tanto, suelen denominarse como marcadores aromáticos (fenantreno, metilfenantrenos, metilnaftalenos, dibenzotiofenos y sus homólogos metilados). Por el contrario, los biomarcadores aromáticos que pueden relacionarse a su precursor biológico son los esteroides monoaromáticos y triaromáticos, provenientes de la deshidrogenación y aromatización de los esteranos o por alteración diagenética de esteroides insaturados o polisaturados (López, 2013).

4.5.3 Aplicación de los biomarcadores en crudos biodegradados

El uso de los biomarcadores en estudios de biodegradación se basa en su susceptibilidad a la alteración por biodegradación o su resistencia a este proceso (Moldowan *et al.*, 1995). El orden de alteración de los componentes puede variar de acuerdo al tipo de biodegradación (aeróbica o anaeróbica), tipos de bacterias y su capacidad para alterar los diferentes componentes del crudo (Wenger *et al.*, 2002).

4.5.3.1 Escala de biodegradación

Las escalas de biodegradación son empleadas para determinar el nivel de biodegradación del petróleo basándose en la comparación de las cantidades relativas de diferentes compuestos debido a las diferencias en la susceptibilidad a ser biodegradado (Peters *et al.*, 2005). Según Peters *et al.* (2005), el concepto de escala fue propuesto inicialmente por Alexander *et al.* (1987 en Peter *et al.*, 2005) y posteriormente modificado por Moldowan *et al.* (1992 en Peter *et al.*, 2005).

4.5.3.1.1 Escala de Peter y Moldowan

Peter y Moldowan (1993) desarrollaron un esquema de clasificación quasi-sistemático (tabla 2) para determinar el nivel de biodegradación de un crudo en una escala del 1 (menos alterado) al 10 (más alterado) usando la ausencia o presencia de varios biomarcadores debido a que presentan diferencias en cuanto la susceptibilidad a la biodegradación (Larter *et al.*, 2012).

En la biodegradación ligera solo están alterados los *n*-alcanos de baja masa molecular ($<n\text{-C}_{25}$), la moderada indica la pérdida completa de *n*-alcanos. A altos niveles de biodegradación, los isoprenoides acíclicos y naftenos (baja masa molecular) están alterados, al igual que los esteranos C_{27} a C_{29} . La biodegradación severa implica la pérdida de las cadenas alifáticas de los esteranos aromáticos de C_{26} a C_{29} y la demetilación de naftenos de cinco anillos (C_{27} a C_{29} hopanos) (López, 2013).

En esta escala, los términos asignados a los rangos de la escala son: “ligero”= 1-3, “moderado”= 4-5, “fuerte”= 6-7, “muy fuerte”= 8-9 y “severo”=10 (Peters *et al.*, 2005).

Tabla 2. Escala de biodegradación de Peter y Moldowan (1993). Tipos de compuestos y origen de biodegradación.

Nivel		Grado de biodegradación
Ligera	1	<i>n</i> -alcanos de baja masa molecular.
	2	<i>n</i> -alcanos de baja y alta masa molecular.
	3	No se observan <i>n</i> -alcanos.
Moderada	4	No se observan <i>n</i> -alcanos, sin alteración de los isoprenoides acíclicos.
Fuerte	5	No se observan los isoprenoides acíclicos.
	6	Esteranos degradados parcialmente.
	(6)	Terpanos pentacíclicos alterados, presencia de 25-norhopano.
	7	Esteranos degradados, diasteranos no alterados.
Muy fuerte	8	Esteranos degradados, terpanos pentacíclicos degradados parcialmente, ausencia de 25-norhopano.
	9	Terpanos pentacíclicos alterados, alteración de los diasteranos.
Severo	10	Alteración de los esteranos aromáticos (cadenas alifáticas para C ₂₆ -C ₂₉).

Tomado de López (2013).

4.5.3.1.2 Escala de Wenger

Wenger *et al.*, (2002) propuso que el nivel de biodegradación en crudos debe ser descrito usando terminos que enfoquen los cambios ocurridos en los biomarcadores posterior a la alteración, siendo éstos: “muy leve”, “leve”, “leve a moderado”, y “moderadamente biodegradado” basado en el grado de alteración de los *n*-alcanos. Los crudos donde solamente los *n*-alcanos están ausentes son clasificados con un nivel fuerte de biodegradación, mientras que aquellos con los biomarcadores (saturados y aromáticos) alterados, son caracterizados como severamente biodegradados (tabla 3).

Tabla 3. Escala de biodegradación propuesta por Wenger *et al.*, (2002).

		Nivel de biodegradación				
		Muy ligero	Ligero	Moderado	Fuerte	Severo
C₁-C₅ gases	Metano					
	Etano			=====		=====
	Propano	=====				=====
	<i>Iso</i> -butano			=====		=====
	<i>n</i> -butano		=====			=====
	Pentanos		=====			=====
C₆-C₁₅ HCs	<i>n</i> -alcanos	=====			=====	=====
	<i>iso</i> -alcanos		=====		=====	=====
	isoprenoides		=====		=====	=====
	Aromáticos BTEX		=====		=====	=====
	Alquil-ciclohexano			=====		=====
	<i>n</i> -alcanos, <i>iso</i> -alcanos	=====			=====	=====
C₁₅-C₃₅ HCs	isoprenoides			=====		=====
	Naftalenos (C ₁₀ ⁺)			=====		=====
	Fenantrenos, DBT's			=====		=====
	Crisenos				=====	=====
C₁₅-C₃₅ biomarcadores	Esteranos regulares				=====	=====
	C ₃₀ -C ₃₅ hopanos					=====
	C ₂₇ -C ₂₉ hopanos					=====
	Ester. triaromáticos					=====
	Ester. monoaromáticos					=====
	Gammacerano					=====
	Oleanano					=====
	C ₂₁ -C ₂₂ esteranos					=====
	Terpanos tricíclicos					=====
	Diasteranos					=====
	Diahopanos					=====
	25-norhopanos					=====
	Seco-hopanos					=====

Tomado de Wenger *et al.*, (2002).

Esta escala es expresada en rangos o secuencias y no en valores numéricos, es decir, los números son etiquetas convenientes que no tienen ninguna importancia cuantitativa (Peters *et al.*, 2005). Por ejemplo, la escala solo utiliza dos categorías (“fuerte” y “severo”) para describir todas las etapas de biodegradación en el rango de 4-10 pertenecientes a la escala de Peter y Moldowan (1993).

4.5.3.1.3 Escala de Manco

La escala de Manco, es una escala de mayor resolución en comparación a la de Peter y Moldowan (1993) y Wenger *et al.*(2002), la cual busca resolver las

limitaciones de las escalas anteriormente publicadas. Esta escala se encuentra en los rangos de 4-8 en la de Peter y Moldowan (1993) y es muy útil para describir la extensión de la biodegradación de crudos pesados o bitúmenes en arenas a nivel global (Larter *et al.*, 2012).

Este método es diferente a los explicados anteriormente en tres maneras: (1) se identifican y utilizan ocho clases de compuestos de diferentes reactividad característicos de crudos pesados y de bitúmenes; (2) la extensión de la alteración de las diferentes clases de compuestos es utilizada de una manera semicuantitativa y (3) la extensión de la alteración en una clase de compuesto y entre las clases de compuestos ha sido combinada en un algoritmo (Larter *et al.*, 2012).

La escala de Manco se encuentra en el rango de número Manco (0-1000), el cual está definido para crudos pesados y yacimientos de arenas bituminosas relacionado a un nivel de biodegradación de 4-8 en la escala de Peter y Moldowan (1993). El valor máximo de 1000 es arbitrario pero sirve para permitir la resolución de diferentes sutiles niveles de biodegradación y provee valores absolutos fuera del rango de las escalas ya existentes, evitando así cualquier confusión (Larter *et al.*, 2012).

Para la escala de Manco las ocho clases de compuestos consisten de hidrocarburos aromáticos de 1-, 2- y 3- anillos (alquil toluenos, naftaleno + metil naftalenos, C₂-, C₃-, y C₄-naftalenos, C₀₋₂ fenantrenos), metildibenzotiofenos y esteranos (Larter *et al.*, 2012).

4.6 Correlación geoquímica

Las correlaciones son la comparación geoquímica entre crudos y extractos de rocas fuente, o entre muestras de crudos, con el propósito de establecer si están genéticamente relacionados (Peter y Moldowan, 1993).

La correlación geoquímica puede ser usada para establecer sistemas petrolíferos con el fin de mejorar los éxitos exploratorios definiendo la roca fuente que dio origen a crudos que han recorrido cortas o largas distancias hasta su acumulación; así como también permite definir compartimentalización de yacimientos para optimizar la producción (Peters *et al*, 2005).

Por otra parte, también se puede emplear para determinar el origen de un crudo derramado con más de una posible roca fuente o productos refinados que han sido desplazados a causa de aguas subterráneas o corrientes oceánicas. Como ejemplo se tienen: menes naturales, tuberías, tanques y plataformas de producción (Peters *et al*, 2005).

Los biomarcadores son una herramienta geoquímica útil en la industria petrolera dado que reducen significativamente los riesgos asociados con la exploración. La contribución más significativa de la geoquímica a la eficiencia de exploración es que ésta puede ser usada para mostrar relaciones genéticas a través de crudos y rocas fuente. La geoquímica también puede incrementar los éxitos de exploración tomando en cuenta muchas de las variables que controlan los volúmenes de petróleo disponibles por entrampamiento (carga), incluyendo calidad y riqueza de la roca fuente, madurez térmica, y los tiempos de generación-migración-acumulación relativa a la formación de la trampa (Peters *et al*, 2005).

4.6.1 Correlación crudo-roca fuente

Las correlaciones crudo-roca fuente están basadas en el concepto de que ciertos parámetros composicionales del crudo que migró no difieren significativamente de aquel bitumen remanente en la roca fuente. Esta similitud puede abarcar propiedades tales como la composición isotópica, hasta relaciones individuales de componentes, como por ejemplo la relación pristano/fitano (Peters *et al*, 2005).

Las correlaciones crudo-roca fuente detalladas proveen importante información sobre el origen y posibles rutas de migración de los crudos que puedan conducir a exploraciones adicionales (Peters *et al*, 2005). Las correlaciones entre crudos en base a sus biomarcadores, y con su roca fuente, mejoran el entendimiento de las relaciones de yacimiento, rutas de migración del petróleo, y posibles nuevas obras de exploración (Peters *et al*, 2005).

Los biomarcadores en menes o muestras de crudo pueden ser usados indirectamente para predecir calidad de la roca fuente, incluso cuando no se dispone de una muestra de roca fuente para una comparación directa (Peters *et al*, 2005).

4.6.2 Correlación crudo-crudo

La correlación entre crudos permite establecer si los mismos están relacionados genéticamente, es decir, si provienen de la misma roca fuente, con el propósito de definir el sistema petrolífero (Hunt, 1996). Entre las herramientas utilizadas para efectuar una correlación entre crudos se encuentra: (1) biomarcadores, (2) elementos traza y (3) análisis isotópico (Hunt, 1996).

Para el caso específico de los biomarcadores, la interpretación está basada usualmente en múltiples parámetros individuales, que se vuelven importantes solamente cuando ellos concuerdan con (Peters *et al*, 2005.b):

- Otros parámetros de biomarcadores.
- Otros parámetros geoquímicos,
- Escenarios geológicos razonables.

Las correlaciones crudo-crudo requieren parámetros que (1) distingan crudos de diferentes fuentes y (2) sean resistentes a procesos secundarios (biodegradación y madurez térmica) como lo es por ejemplo la relación de vanadio y níquel (V/Ni) (Peters *et al*, 2005).

4.7 Aguas de formación

El agua de formación es aquella agua que se encuentra asociada a los yacimientos de petróleo; la misma se encuentra ocupando los poros y fracturas en las rocas sedimentarias justo antes de que el pozo sea perforado. Éste término es ampliamente usado en la industria petrolera, sin embargo, no tiene ningún significado genético o de edad (Kharaka y Hanor, 2007).

4.7.1 Origen del agua de formación

El agua de formación puede ser clasificada de acuerdo a su origen en:

Agua meteórica: es el agua que ha estado en contacto con la atmósfera. Generalmente está asociada al agua derivada de la lluvia y otros cuerpos de aguas superficiales que percolan en las rocas desplazando el agua contenida en éstas, las cuales pueden ser connatas, meteóricas, o de cualquier otro origen. El agua meteórica en cuencas sedimentarias es generalmente recargada en altas elevaciones a través de los márgenes de la cuenca. El tiempo del último contacto con la atmósfera es intencionalmente omitido en la definición, pero puede ser especificado para mejorar la definición. Por ejemplo: “agua meteórica reciente”, “agua meteórica pleistocena”, o “agua meteórica terciaria” (Kharaka y Carothers, 1996 en Kharaka y Hanor, 2007).

Agua connata: a diferencia del agua meteórica, son aguas que no han estado en contacto con la atmósfera posteriormente a su acumulación en los sedimentos. Éstas han sido atrapadas durante la acumulación de los sedimentos en la cuenca sedimentaria, por lo que la edad de las mismas es igual a la de la roca circundante. Esta agua es expulsada luego de la consolidación, pero si la roca final es muy porosa, puede quedar algo de agua (Custodio y Llamas, 1976).

4.7.2 Sistema de clasificación del agua de formación

Una de las maneras de clasificar las aguas es a partir de los sólidos totales disueltos (STD), el cual es igual a la cantidad total de sólidos (mg/L) remanentes en el agua cuando esta es evaporada (Drever, 1988). Este parámetro está representado por la sumatoria de las especies mayoritarias presentes en el agua Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y SiO_2 . En función del valor obtenido para las especies antes mencionadas, las aguas se pueden clasificar de la siguiente manera (Kharaka y Hanor, 2007):

- **Salmueras:** aguas con salinidad mayor al promedio de la del agua de mar (35000 mg/L) y valores de STD mayores a 100000 mg/L.
- **Salinas:** valores de STD que oscilan entre 10000 y 35000mg/L.
- **Salobres:** valores de STD que oscilan entre 1000 y 10000mg/L.
- **Dulces:** valores de STD menores a 1000mg/L.

El manejo y estudio de los análisis químicos de las aguas puede simplificarse con el empleo de gráficos y diagramas, en especial cuando se trata de hacer comparaciones entre diferentes muestras de aguas, bien sea de un mismo lugar en épocas diferentes o distintos lugares. Para esto, existen herramientas de la hidrogeoquímica que permiten representar la composición iónica de un agua para así compararla con otras. Entre estas herramientas se pueden encontrar el diagrama de Piper y las figuras de Stiff (Custodio y Llamas, 1976), los cuales se desarrollarán a continuación.

4.7.2.1 Diagrama de Piper

Los diagramas de Piper son ideales para representar tres componentes. Cada uno de los vértices de un triángulo equilátero (figura 6) representa uno de los componentes puros. Para utilizar este diagrama, es necesario que los iones estén reducidos a porcentaje %. A cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión. Los iones representados en este diagrama, son usualmente carbonato ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), sulfato (SO_4^{2-}), cloruro y nitrato ($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) y como cationes sodio y potasio ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

El diagrama de Piper se utiliza, como se observa en la figura 6, con dos diagramas separados para representar aniones y los cationes y con un campo central romboidal donde se representan los aniones y cationes.

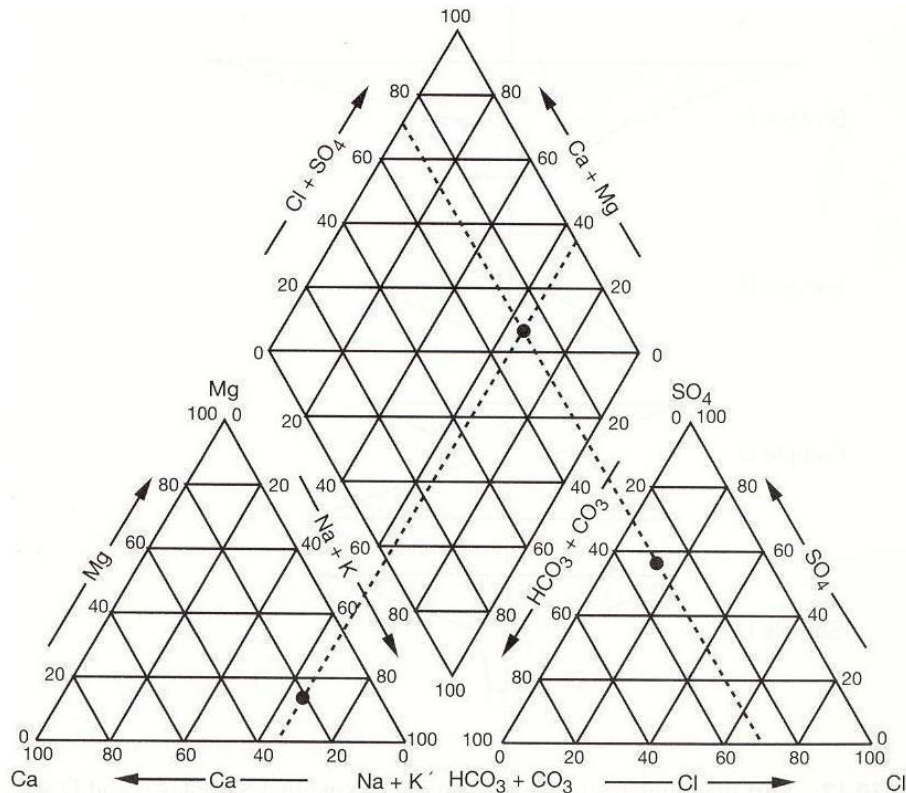


Figura 6. Diagrama de Piper, indicando el modo de obtener el punto representativo en el diagrama romboidal.

4.7.2.2 Figuras de Stiff

Las figuras de Stiff permiten clasificar las aguas de acuerdo a su origen en: meteóricas, marinas o mezcla de estas, de acuerdo a la forma que adquieren y a la abundancia de las especies determinadas (Custodio y Llamas, 1976). La gráfica resultante está compuesta de tres ejes horizontales, donde cada uno une un catión y un anión, dispuestos de la siguiente forma: cationes ubicados al lado izquierdo del costado y aniones ubicados al lado derecho, donde el ión Na^+ confronta al Cl^- , el Ca^{2+} confronta al HCO_3^- y el Mg^{2+} confronta al SO_4^{2-} (figura 7). De esto resulta una figura cuya forma indica las proporciones relativas, en meq/L, de los diferentes iones, mientras el tamaño indica la concentración total en la que están presentes los mismos (Custodio y Llamas, 1976).

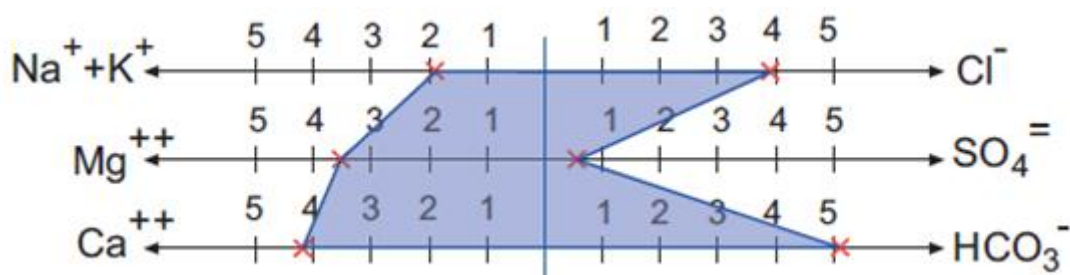


Figura 7. Figura de Stiff. de un análisis con: $\text{Ca}^{2+}=4,2\text{meq/L}$; $\text{Mg}^{2+}=4,2\text{meq/L}$, $\text{Na}^+ + \text{K}^+=1,9\text{meq/L}$, $\text{Cl}^-= 3,9\text{meq/L}$, $\text{HCO}_3^-= 5,1\text{meq/L}$, $\text{SO}_4^{2-}=0,6\text{meq/L}$.

5 ANTECEDENTES

López *et al.*, (1995) realizaron un estudio de correlación utilizando la relación V/Ni en las fracciones de maltenos y asfaltenos para 15 muestras de crudo de los campos Mara y Mara Oeste de la Cuenca de Maracaibo, cuenca occidental de Venezuela. En este estudio determinaron para las muestras las concentraciones de vanadio, níquel y azufre, considerando los gráficos V vs. Ni, V/Ni vs. S, y también una caracterización de los biomarcadores saturados (esteranos y hopanos). Los resultados obtenidos fueron comparados con un trabajo previo realizado por López *et al.*, (1991), quienes definieron los mismos parámetros para el crudo total y la fracción de asfaltenos. Estos resultados permitieron asociar genéticamente los crudos de los campos Mara y Mara Oeste, concluyendo que las diferencias composicionales observadas entre la concentración de S, V y Ni, gravedad API y la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), puede ser consecuencia de cambios subsecuentes en el yacimiento, como los causados por la biodegradación, aunque ésta última no afecta las relaciones tales como la V/Ni.

López *et al.* (1998) efectuaron un estudio geoquímico de 33 muestras de crudos pertenecientes a siete campos: La Victoria (4 muestras), Guafita (13 muestras), Caipe (4 muestras), Silvestre (6 muestras), Sinco (2 muestras), Silvan (3 muestras) y Palmita (1 muestra) en la sub-cuenca de Barinas, Venezuela. Los análisis realizados a los crudos fueron: biomarcadores, composición SARA y determinación de elementos traza (S, V y Ni). A partir de los resultados obtenidos, los autores lograron clasificar los crudos en: parafínicos-nafténicos (La Victoria y Guafita) a aromáticos-nafténicos (Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita), concluyendo a partir de los parámetros elementales y los obtenidos mediante biomarcadores, un origen marino (materia orgánica de tipo algal y bacterial) para los crudos con una contribución variable de materia orgánica terrestre, en donde, los parámetros geoquímicos indicaron un mayor aporte terrestre para los crudos de los campos La Victoria y Guafita, sugiriendo una facies litológica más siliciclástica

sedimentada en un ambiente disódico. Por el contrario, los campos Caipe, Silvestre, Sinco, Silvan y Palmita fueron generados por una litofacies rica en carbonatos sedimentada en un ambiente reductor.

Grobas y Escobar (2012) realizaron un estudio de la evolución geoquímica de crudos en el campo de Franquera, y yacimientos cercanos, al sureste de la región del lago de Maracaibo, basándose en el análisis de biomarcadores e isótopos con el fin de identificar la roca fuente generadora de éstos crudos, condiciones paleoambientales de sedimentación y madurez térmica de los mismos, concluyendo que existe correlación entre los crudos, los cuales fueron generados por una misma roca fuente madura, depositada en un ambiente reductor característico de la Formación La Luna. Por otra parte, los autores pudieron observar mezcla de crudos entre un crudo biodegradado y un crudo no biodegradado, infiriendo que se trata de dos pulsos de generación de la misma roca fuente, el primer pulso que sufrió biodegradación correspondiente a una facie carbonática, y el segundo pulso relacionado a una facie más siliciclástica.

Angulo (2015) realizó un estudio del origen y evolución de aguas subterráneas asociadas a yacimientos petroleros en la subcuenca suroriental del lago de Maracaibo, específicamente de las aguas asociadas a hidrocarburos contenidas en los yacimientos del área de Franquera, Moporo y La Ceiba. En dicho estudio se realizó la determinación de pH, conductividad y de los elementos Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , B^{3+} , Si^{4+} , Al^{4+} , P^{5+} , Cu^{2+} , Rb^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , La, Ce, Pr, Nd y Eu^{2+} y los aniones CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , HCOO^- y $(\text{COO})_2^{2-}$ y la determinación isotópica de ^{18}O y D, en donde a partir de los resultados, la autora pudo determinar que se encontraba frente a dos tipos de agua, bicarbonatada sódica (19 pozos) y clorurada sódica (26 pozos) con la presencia de una zona de mezcla (16 pozos), con un 82% de las muestras correspondientes según la cantidad de sustancias totales disueltas (SDT) a muestras salobres, mientras el 18% restantes a salinas. Concluyendo a partir de las relaciones Na^+/Cl^- y Br^-/Cl^- que se encontraba en presencia de agua de mar diluida, y junto al análisis isotópico, concentración de

acetato y potasio, y sólidos totales disueltos, sugirieron dos tipos de aguas de mar diluidas, una con interacción con el medio poroso y el fluido orgánico (Moporo Tierra, Moporo Lago y Franquera) y otra con evidencia solo de interacción con el medio poroso (La Ceiba).

Vásquez *et al.* (2015) elaboraron un modelo estático geoquímico en el Área Sur Lago, Trujillo, ubicada al sureste de la cuenca del Lago de Maracaibo, específicamente en los yacimientos del Eoceno B de los campos Franquera, Moporo y La Ceiba, en donde fue realizada una caracterización geoquímica, la cual incluyó el origen de los crudos, la compatimentalización de yacimientos, nivel de biodegradación, análisis de fluido residual, análisis hidrogeoquímico, análisis de gases y lodo de perforación. Para ello, fueron captadas muestras de rocas, crudos, aguas, gases e inclusive lodo de perforación. Los resultados en rocas revelan que no existen problemas de presencia de fluido no móvil, en el caso de los crudos, estos son de origen marino producidos en condiciones del ambiente de sedimentación anóxico a partir de una roca fuente tipo lutita-calcárea con una madurez entre inicio de la ventana y pico de generación. Igualmente, los crudos corresponden a una mezcla y han sido sujetos a lavado por aguas y biodegradación. En el caso de las aguas, son propuestas dos facies hidrogeoquímicas: cloruradas y bicarbonatadas. Las mismas son una mezcla de aguas meteóricas con agua de mar. En referencia a los gases, es posible que la fuente de H_2S haya sido durante la maduración del querógeno sin descartar el aporte de las bacterias sulfato-reductoras. Asimismo, es demostrada la influencia del lodo base aceite en los parámetros de pirólisis obtenidos por la técnica de pirólisis Rock-Eval 6 “modo yacimiento”.

6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA

El área de estudio incluye el área de FRAMOLAC (figura 8 y 9) y el mene de Los Menales con coordenadas U.T.M norte: 1.074.068 y este: 307.561 y (figura 10), ambos situados al sureste de la Cuenca del Lago de Maracaibo , siendo éste último comprendido por los yacimientos del Eoceno B de la Fm. Misoa de las regiones Lago y Tierra (áreas de Moporo, Franquera y La Ceiba) sobre una extensión areal de 620 km² (tabla 4).

Tabla 4. Información del área de estudio

Área	Pozo	Intervalo de Profundidad (pies)	Unidad
Moporo Tierra	TOM-0013	17156-17740	B4
	TOM-0018	17252-17569	B4
	TOM-0019	15593-15827	B1
La Ceiba	CEI-0004	18157-18670	B4
	CEI-0005	17707-17760	B4
Franquera	FRA-0008	16920-16992	B4
Los Menales	MENE	Superficie	SUP

SUP: Superficie

6.1 MUESTREO

El muestreo de crudo de FRAMOLAC fue realizado en seis (6) pozos pertenecientes a las áreas de: Franquera, Moporo Tierra y La Ceiba. Las muestras fueron captadas en cabezal de pozo en envases de un (1) galón.

En cuanto al mene del área de Los Menales, fue muestreado el fluido en superficie utilizando envases de vidrio (figura 11).

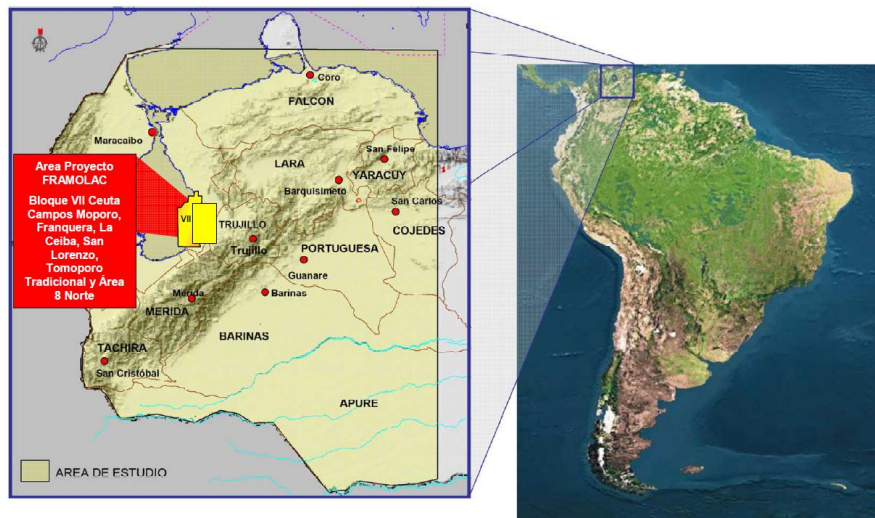


Figura 8. Ubicación del área de estudio.

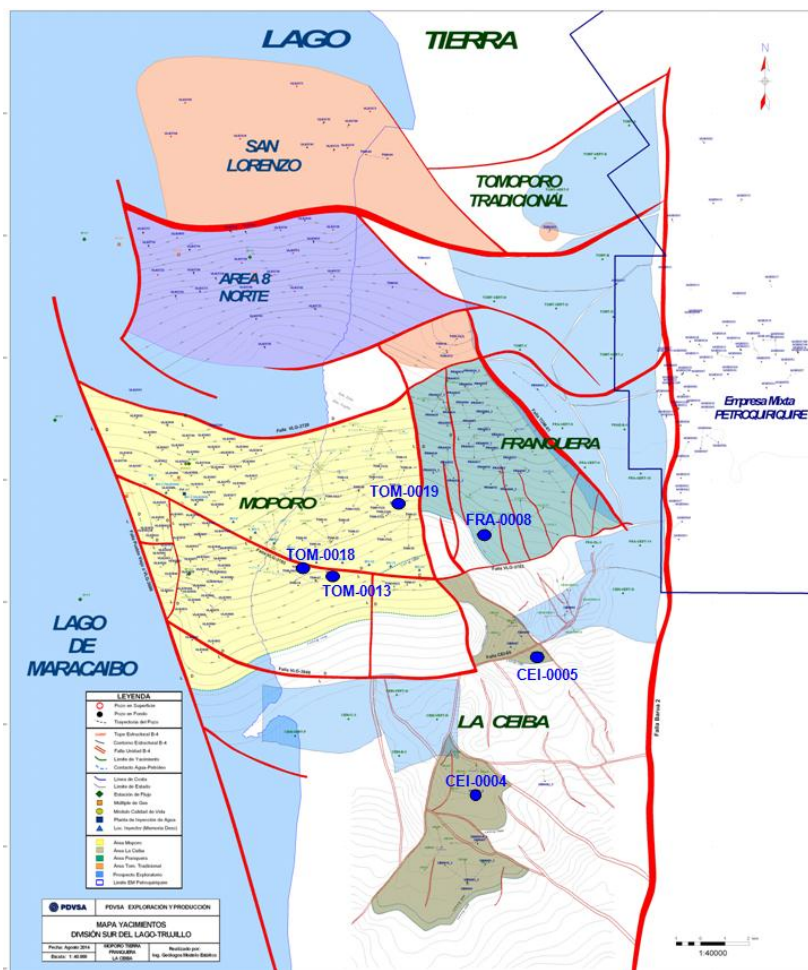


Figura 9. Mapa de ubicación de los pozos muestreados del Área de FRAMOLAC

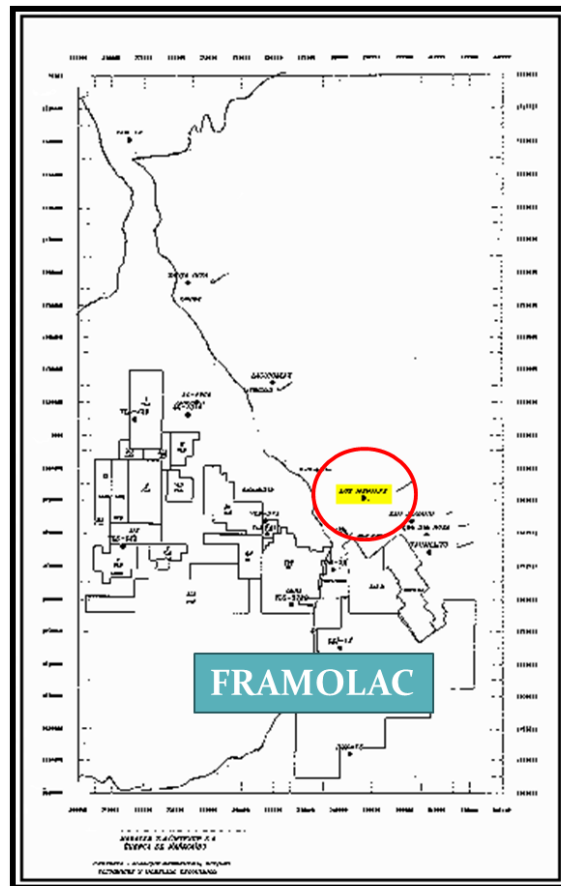


Figura 10. Ubicación del área de Los Menales.



Figura11. Captación de la muestra de mene del Área de Los Menales.

6.2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

6.2.1 Deshidratación de crudo

Las seis (6) muestras de crudo fueron deshidratadas por destilación bajo la norma ASTM-D4006. Éste método consiste en calentar las muestras bajo condiciones de reflujo con un solvente inmiscible en agua el cual se co-destila con el agua de la muestra. El solvente condensado y el agua están constantemente separándose en una trampa. El agua cae en la sección graduada de la trampa y el solvente retorna al matraz de destilación.

Por otra parte, la deshidratación de la muestra de mene fue realizada con el uso de un agente secante, sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4). El procedimiento consistió en agregar en un vial diclorometano y crudo en una relación 1:4. Seguido, fue agregado sulfato de magnesio a la muestra con agitación. Usando papel de filtro (figura 12).



Figura 12. Montaje para filtrar crudo deshidratado por gravedad.

6.2.2 Gravedad API

La medida de la gravedad API para la muestra de mene fue llevada a cabo en el equipo *Anton Paar Density Meter 4500M*. Para ello, la muestra fue trasvasada a un tubo de vidrio el cual se introdujo en un carrusel con capacidad para 50 muestras. Posteriormente fue inyectada automáticamente en el equipo para llenar un tubo oscilante en forma de “U”.

El método del tubo en forma de “U” oscilante se usa para medir la densidad verdadera de los líquidos. Una vez la muestra dispuesta en el tubo en forma de “U”, ésta se excita electrónicamente para que oscile a su frecuencia característica, la cual cambia según la densidad de la muestra. La medición precisa de la frecuencia propia y un ajuste adecuado, permitió determinar la densidad de la muestra. Debido a la fuerte influencia de la temperatura en la densidad, la celda de medición debe ser termoregulada con mucha exactitud.

6.2.3 Análisis elemental de las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y muestra de mene de Los Menales (V, Ni y S)

La determinación de los elementos vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) fue llevada a cabo empleando un equipo de fluorescencia de rayos X marca S4 EXPLORER (figura 13) de Bruker AXS, bajo una atmósfera de helio con una velocidad de rotación de la muestra dentro de la cámara de 0,5 rev/s y un tiempo de análisis de aproximadamente ocho minutos veinte segundos para los elementos vanadio y níquel y dos minutos catorce segundos para azufre.



Figura 13. Equipo de fluorescencia de rayos X marca S4 EXPLORER.

Previo al análisis las muestras fueron pesadas (aproximadamente 7g) en una balanza de bolsillo (figura 14) marca KERN CM 320 IN, envasadas en cápsulas plásticas de 37 mm (figura 15) y protegidas con una película plástica de mylar de 3,6 micrones, colocadas en un porta muestra el cual fue llevado a la cámara de análisis del espectrómetro mediante un brazo automático, donde fueron irradiadas por un haz de rayos X policromático provenientes de un tubo de Rodio (Rh).



Figura 14. Balanza de bolsillo marca KERN CM 320 IN.



Figura 19. Envase de plástico y portamuestra que es llevado al equipo para el análisis de la muestra.

6.2.4 Análisis de la composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) de las muestras de crudo y mene

a) Desasfaltación

La desasfaltación se llevó a cabo bajo la norma Covenin N° 886-82, cuyo procedimiento consistió en pesar 1,0g de crudo previamente deshidratado sin presencia de sedimentos. Luego fue añadido *n*-heptano en una relación 40:1, se agitó y se dejó reposar por 8 horas. Una vez transcurridas las 8 horas, la muestra se filtró en papel de celulosa (filtro número 5) para separar los asfaltenos. Posteriormente los asfaltenos precipitados y recuperados se lavaron con *n*-heptano en un equipo soxhlet para eliminar restos de maltenos.

Una vez eliminados los maltenos, el papel de filtro fue colocado nuevamente en el sistema Soxhlet. Luego los asfaltenos fueron lavados con diclorometano donde exceso de solvente fue rotaevaporado. Finalmente las muestras de asfaltenos se transfirieron a viales de 1 mL en reposo por 24 h para así pesarlos y obtener por diferencia de peso la concentración de los mismos.

b) Cromatografía líquida en columna (HPLC).

Este análisis fue realizado bajo la norma AE-0266,99. El equipo utilizado fue un HPLC, marca Agilent Technologies, modelo 1200, con dos detectores, uno para el índice de refracción y otro para la luz ultra violeta, con una columna externa de vidrio, Marca Omnifit (longitud 1,0 m, diámetro interno 1,0 cm y 20 cm como pre-columna, rellena con silica gel 60, teniendo como fase móvil *n*-hexano grado analítico).

El análisis consistió en pesar 0,1g de maltenos en un vial de 20 mL, los cuales fueron diluidos con *n*-hexano grado analítico para posteriormente inyectarlos en el equipo. Realizada la inyección, los hidrocarburos saturados fueron los primeros en eluir en un tiempo de aproximadamente 11 min, a un flujo de 9,0 mL/min con *n*-hexano, luego eluyeron los hidrocarburos aromáticos con *n*-hexano en contraflujo en un tiempo de 35 min, y finalmente, las resinas eluyeron con una mezcla de diclorometano-metanol-acetona (80:10:10). Todas las fracciones (saturados, aromáticos y resinas) se rotaevaporaron en un rotaevaporador marca Büchi a 200mbar de vacío y a una temperatura de 40°C. Por último, las fracciones se pesaron para así expresarlos en porcentaje con respecto al crudo total.

6.2.5 Cromatografía de gases C₁₅⁺

Este análisis se realizó siguiendo la norma ASTM D-5442. El equipo utilizado fue un cromatógrafo Marca Hewlett Packard, modelo 6890, con una columna Marca J & W HP-1 (longitud 12 m, diámetro interno 0,200 mm y diámetro de la película de relleno 0,330 µm) y un detector FID. Para el análisis se tomó una alícuota de

hidrocarburos saturados, la cual fue diluida con diclorometano en un vial de 5 mL, sellado y colocado en el carrusel para muestras para así comenzar la corrida en el equipo.

6.2.6 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos saturados.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo marca Hewlett Packard, Modelo 6890N con una columna marca J & W DB-Waxet (longitud 30 m, diámetro interno 0,320 mm y diámetro de la película de relleno 1,00 μm), acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies, Modelo 5975B. El análisis consistió en recolectar una alícuota de hidrocarburos saturados la cual se diluyó con diclorometano en un vial de 1 mL.

6.2.7 Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de la fracción de hidrocarburos aromáticos

El equipo utilizado en este caso fue un cromatógrafo Marca Agilent Technologies, Modelo 7890A, con una columna Marca J & W DB-5 (longitud 60 m, diámetro interno 0,250 mm y diámetro de la película de relleno 0,250 μm), acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies, modelo 5975B.

Para este análisis se tomó una alícuota de la fracción de hidrocarburos aromáticos, la cual fue diluida con diclorometano en un vial de 1 mL, posteriormente fue colocada en el carrusel para muestras con el propósito de llevar a cabo el análisis por cromatografía de gases acoplada a masa, con un detector cuadrupolo.

6.2.8 Análisis elemental acoplado a espectrometría de masas de relaciones isotópica (EA-IRMS)

La instrumentación usada en este análisis fue un espectrómetro de masa de relaciones isotópica (IRMS) de Thermo Scientific modelo DELTA V plus, acoplado a un analizador elemental marca Thermo Scientific modelo FlashEA 1112.

6.2.8.1 Análisis isotópico del ^{13}C vía flujo continuo

La acetanilida y sacarosa se utilizaron como patrones internos, los cuales están calibrados con los patrones internacionales NBS-16, NBS-17, NBS-18, NBS-22 y USG-24 que a su vez están referenciados a la escala internacional para el carbono que es la (VPDB), procedente de los carbonatos de origen marino que se encuentra en la formación de Peedee en Carolina del Sur, EE.UU.

La introducción de las muestras en el IRMS fue vía flujo continuo mediante el uso del analizador elemental (EA). Las muestras y los patrones fueron pesados en cápsulas de estaño que posteriormente se colocaron en el automuestreador del analizador elemental (EA) en donde caen en un reactor de combustión a 900°C, que posee una zona de oxidación (CoO_4/Ag y CuO) generándose unos productos que son conducidos al reactor de reducción (cobre metálico) a 680°C, la mezcla de gases que emerge del reactor (N_2 , SO_2 , CO_2 y H_2O), son transportados a una trampa de agua de perclorato de magnesio para adsorber toda el agua, de manera que fluyan hacia la columna cromatográfica a 45°C el N_2 , SO_2 y CO_2 , los cuales son separados e introducidos al espectrómetro a través de la interface (Conflo III) para finalmente ser analizadas las relaciones isotópicas del Carbono en forma de CO_2 en el IRMS.

6.2.8.2 Análisis isotópico del ^{34}S vía flujo continuo

Se utilizaron el PSO_1 y PSR_1 como patrones internos, los cuales están calibrados con el patrón internacional NBS-127 que a su vez está referenciado a la escala internacional para el azufre (CDT), que es el mineral Triolita (FeS) que se utiliza desde 1960 su relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ como referencia internacional presente en un meteorito del cañón del diablo en E.E.U.U.

La técnica analítica utilizada para la introducción de los crudos fue por la vía de flujo continuo EA-IRMS, donde las muestras fueron pesadas en cápsulas de estaño en base a su porcentaje de azufre mezclándola en una relación 1:1 con el V_2O_5 como agente oxidante para facilitar la reacción de combustión. Posteriormente las cápsulas se colocó en un automuestreador, las cuales caen en un reactor de combustión a 1000°C , que posee una zona de oxidación (WO_3) y una de reducción (cobre metálico), los productos generados del reactor (N_2 , SO_2 , CO_2 y H_2O), son transportados a una trampa de agua de perclorato de magnesio para adsorber toda el agua de manera que fluyan hacia la columna cromatográfica a 90°C el N_2 , SO_2 y CO_2 son separados e introducidos al espectrómetro a través de la interface (Conflo III) para finalmente ser analizadas las relaciones isotópicas del azufre en forma de SO_2 en el IRMS.

6.2.9 Determinación del pH y análisis de cationes y aniones en el agua asociada a las 6 muestras de crudo y a la muestra de mene

A las aguas de FRAMOLAC y del mene de Los Menales se les determinó el pH utilizando el multiparámetro portátil HQ40d (figura 16). Para garantizar la calidad de los resultados, el equipo fue calibrado previo a cada medida, empleando soluciones estándar de pH 4, 7 y 10 (figura 15).

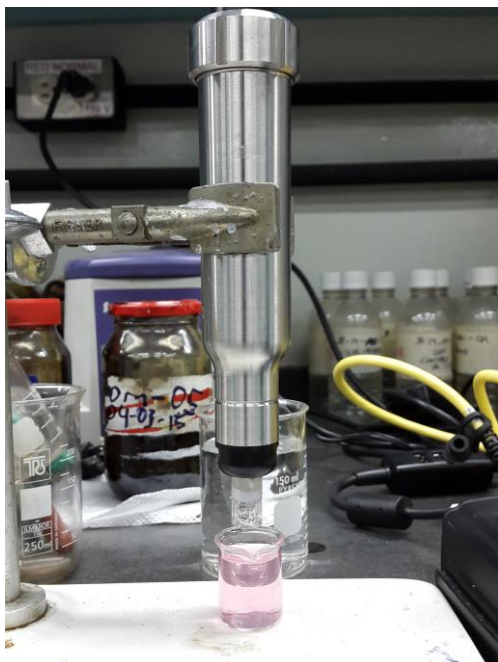


Figura 16. Electrodo de pH y soluciones estándar marca HACH.

Para el análisis de los cationes mayoritarios Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y elementos minoritarios como Fe^{2+} fue empleada la técnica analítica de espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP) bajo la norma ISO 11885 en un equipo modelo Activa, marca Horiba Jobin Yvon.

En el caso de los aniones, los elementos determinados fueron Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , CH_3COO^- y COO^- mediante la técnica de cromatografía de intercambio iónico (CII) siguiendo la norma ASTM D4327-11 en un equipo modelo ICS-3000, marca Dionex.

Por otra parte, la concentración de HCO_3^- , fue determinada mediante una titulación, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2,8N como agente titulante y fenolftaleína y verde de bromocresol marca HACH como indicador en un equipo marca Titronic Basic (figura 17) donde mediante cálculos químicos fue determinada la concentración de HCO_3^- y CO_3^{2-} .

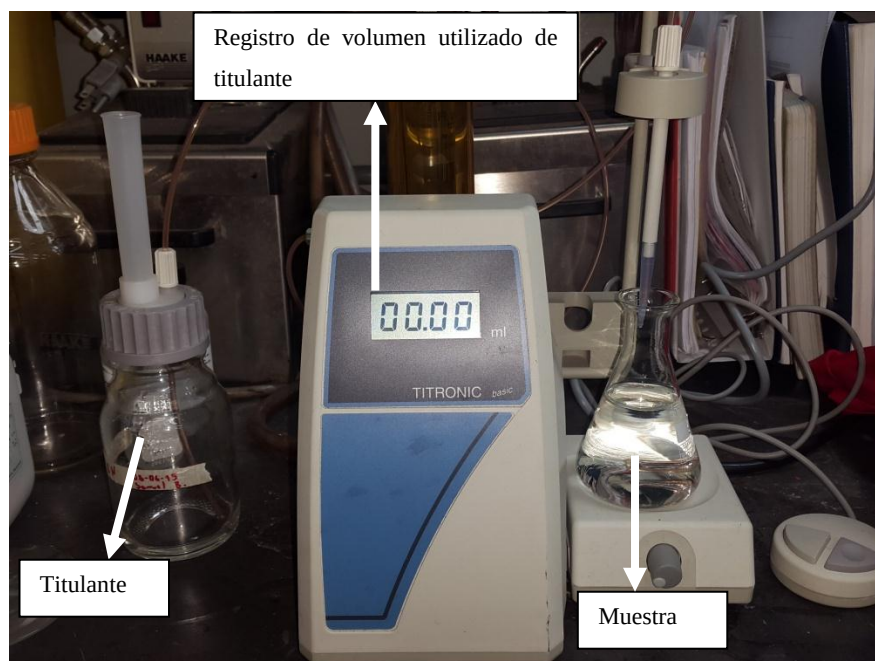


Figura 17. Titulador automático Titronic Basic.

7 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en el estudio realizado a las diferentes muestras de crudos y aguas pertenecientes al área de FRAMOLAC y a la muestra de mene del área de Los Menales.

El análisis de los biomarcadores fue realizado tanto en la fracción de hidrocarburos saturados como en la de los hidrocarburos aromáticos de los crudos muestreados en el área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales, cuyos iones elucidados fueron los siguientes:

Fracción saturada: m/z 99, 191 y 217

Fracción aromática: m/z 105, 128, 142, 156, 170, 178, 192, 198, 206 y 231

La primera parte está comprendida por la clasificación general de los crudos basándose en su gravedad API y la distribución SARA, el análisis de la fracción C_{15+} , de los biomarcadores saturados y aromáticos y el análisis elemental (vanadio, níquel y azufre) con la finalidad de proponer el origen de los crudos, condiciones paleoambientales de sedimentación, madurez y niveles de alteración (biodegradación)

La segunda parte comprende la discusión de las concentraciones de vanadio y níquel con el fin de proponer la existencia de una o más familias genéticas según la relación V/Ni, con el propósito de establecer, o no, junto al análisis isotópico la correlación entre los crudos pertenecientes a las diferentes áreas de estudio.

Por último, la tercera parte consta de la caracterización geoquímica inorgánica de las aguas de formación asociadas a los diferentes pozos muestreados para el área de FRAMOLAC y el agua asociada al mene del área de Los Menales, para así, a partir de diferentes herramientas hidrogeoquímicas como lo son el diagrama de Piper y las figuras de Stiff, determinar el origen de éstas, y ver si guardan algún tipo de relación entre ellas.

7.1 Clasificación de los crudos

En función de la gravedad API, los crudos del área de FRAMOLAC se pueden clasificar de crudos medianos (TOM-0013, TOM-0019 y FRA-0008) a crudos pesados (TOM-0018, CEI-0004 y CEI-0005); mientras que la muestra de mene como un crudo extrapesado ($API < 10$) (tabla 5).

Tabla 5. Gravedad API y concentración de azufre para crudos del área de FRAMOLAC y muestra de mene del área Los Menales.

Área	Pozo	Gravedad API	%S
Moporo Tierra	TOM-0013	20,5	2,1
	TOM-0018	19,6	2,0
	TOM-0019	20,8	2,3
La Ceiba	CEI-0004	18,5	2,5
	CEI-0005	12,9	2,6
Franquera	FRA-0008	20,4	2,2
Los Menales	MENE	8,4	2,3

Por otra parte, en cuanto a la composición SARA de las muestras de crudo del área de FRAMOLAC éstos se clasifican como crudos normales de carácter aromático según lo propuesto por Tissot y Welte (1984) (tabla 6, figura 18). Sin embargo, la muestra del mene, posee una concentración de saturados de 20,76% y aromáticos 33,97% mientras que las resinas más asfaltenos representan un valor de 45,24%, caracterizándose por ser un crudo asfáltico, ubicado en la zona de crudos inmaduros o alterados por biodegradación (figura 18) (Tissot y Welte, 1984).

Tabla 6. Composición SARA (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos) para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales.

Área	Pozo	%Saturados	%Aromáticos	%Resinas	%Asfaltenos	% Res + Asf
Moporo Tierra	TOM-0013	35,89	35,89	21,94	6,28	28,22
	TOM-0018	35,93	37,33	21,76	4,98	26,74
	TOM-0019	32,37	37,36	25,32	4,95	30,27
La Ceiba	CEI-0004	33,56	38,35	23,48	4,61	27,51
	CEI-0005	34,54	37,95	24,16	3,35	27,51
Franquera	FRA-0008	34,55	35,98	25,22	4,24	29,49
Los Menales	MENE	20,79	33,97	31,42	13,82	45,24

Res. + Asf: Resinas + asfaltenos

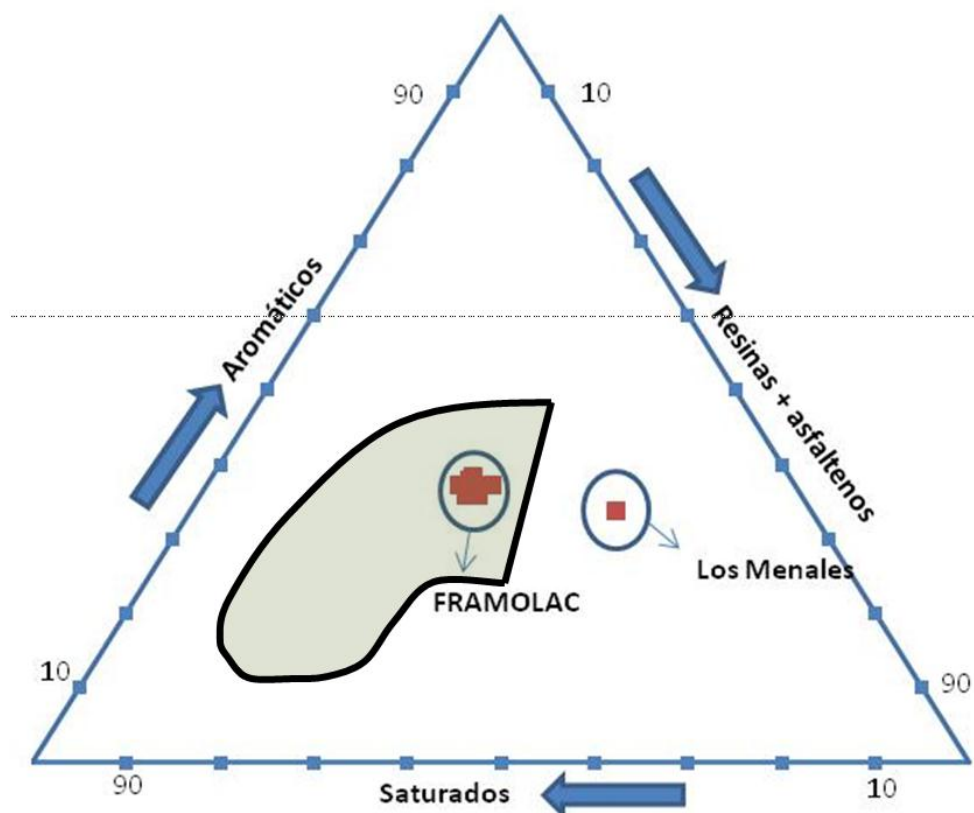


Figura 18. Composición SARA de los crudos pertenecientes al área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales (Tissot y Welte, 1984).

7.2 Origen de los crudos

La fracción C_{15}^+ contiene la fracción saturada del crudo, incluyendo los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) y otros biomarcadores entre los que destacan los esteranos y los terpanos, determinados por cromatografía de gases de crudo total. Basado en su distribución puede establecerse el tipo de materia orgánica de la cual son originados los crudos. En éste sentido la figura 19 muestra una distribución unimodal con mayor abundancia de los *n*-alcanos de bajo peso molecular, sugiriendo una materia orgánica de tipo sapropélica para todos los crudos del área de FRAMOLAC (anexo 1) (Peters *et al*; 2005).

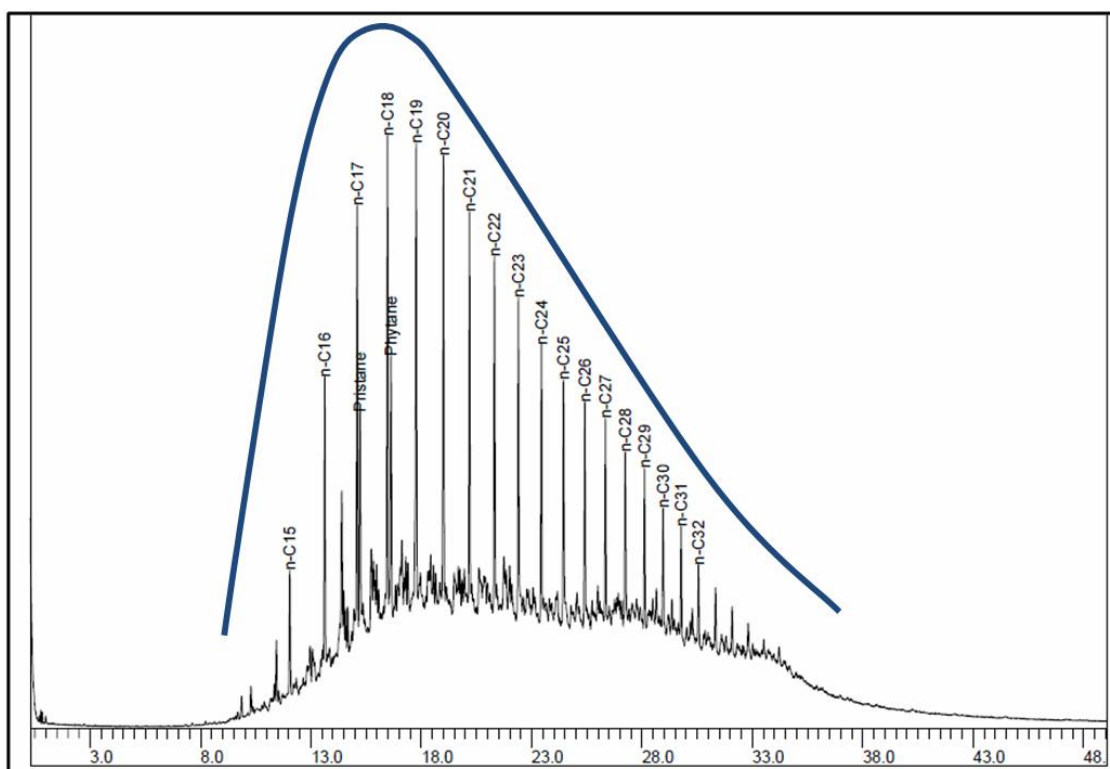


Figura 19. Fracción C_{15}^+ de la muestra TOM-0013

Por otro lado, de acuerdo a la distribución de los terpanos (m/z 191) la alta proporción del terpano tricíclico C_{23-3} en comparación al terpano tetracíclico C_{24-4} (anexo 2) y en base la predominancia del esterano C_{27} sobre el C_{28} y el C_{29} (fragmentograma m/z 217) (tabla 7, figura 20), es establecida una materia orgánica

de origen sapropélico, corroborando lo obtenido a partir de la fracción C_{15}^+ , dado que los estanos de 27 y 28 átomos de carbono (C_{27} y C_{28}) son abundantes en algas rojas, verdes y en el zooplancton, mientras que el de 29 átomos de carbono (C_{29}) lo es en materia orgánica de origen terrestre (a excepción de las algas marrones donde este puede encontrarse) (Peters *et al.*, 2005).

Tabla 7. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 217.

Área	Pozo	% C_{27}	% C_{28}	% C_{29}	D/E
Moporo Tierra	TOM-0013	41	29	30	0,15
	TOM-0018	41	29	30	0,15
	TOM-0019	41	29	30	0,18
La Ceiba	CEI-0004	39	30	31	0,20
	CEI-0005	40	29	31	0,20
Franquera	FRA-0008	41	29	31	0,24
Los Menales	MENE	40	29	31	0,34

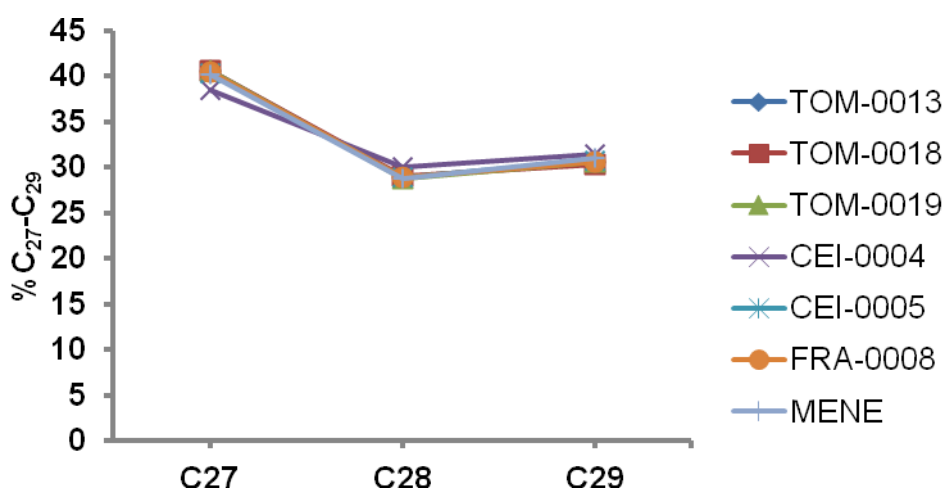


Figura 20. Distribución de esteranos regulares.

A partir de los resultados obtenidos por el análisis de la fracción C_{15}^+ y los biomarcadores saturados (terpanos y esteranos) se pudo obtener que la materia

orgánica a partir de la cual se generaron los crudos del área de FRAMOLAC y el mene del área de Los Menales es del tipo sapropélica.

7.3 Condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca fuente

De acuerdo a las relaciones de vanadio y níquel y el contenido de azufre (tabla 8), fue realizado el diagrama propuesto por Lewan (1984), el cual muestra diferentes regímenes de Eh y pH de condiciones de sedimentación de rocas fuente.

Tabla 8. Análisis elemental para muestras de crudo del área de FRAMOLAC y muestra de mene del área Los Menales.

Área	Pozo	V (ppm)	Ni (ppm)	%S	V/Ni	V/V+Ni
Moporo Tierra	TOM-0013	292,0	38,0	2,1	7,7	0,9
	TOM-0018	253,5	33,5	2	7,6	0,9
	TOM-0019	316,5	41,0	2,3	7,7	0,9
La Ceiba	CEI-0004	348,0	46,0	2,5	7,6	0,9
	CEI-0005	356,5	46,5	2,6	7,7	0,9
Franquera	FRA-0008	310,0	41,0	2,2	7,6	0,9
Los Menales	MENE	177,0	20,0	2,3	8,9	0,9

En la figura 21, tanto las muestras de FRAMOLAC como la muestra de mene, se encuentran en el régimen III, el cual representa condiciones anóxicas euxínicas, en las que todo el sulfato en el sistema marino ha sido reducido gracias a las bacterias sulfato-reductoras. Según Lewan (1984), dentro de este régimen el ión vanadil o cationes trivalente de vanadio están disponibles al igual que cationes de níquel pero siendo éstos últimos obstaculizados por la presencia de iones sulfuro. Los crudos expulsados de una roca fuente depositada bajo ese régimen, presentan altas relaciones V/Ni ($> 0,5$) y alto contenido de azufre (>1 porcentaje en peso) (Lewan, 1984).

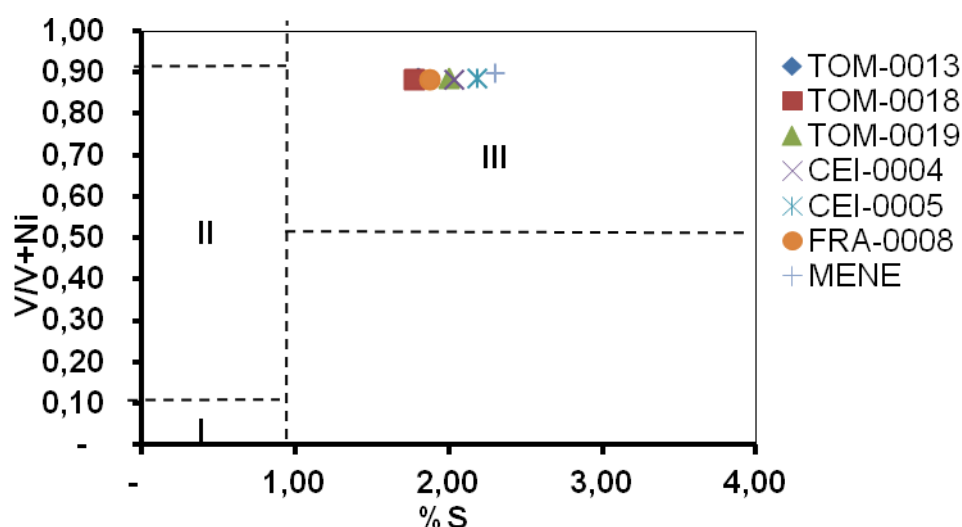


Figura 21. Relación Vanadio/Vanadio + Níquel vs. Contenido de azufre (%) para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales.

Se debe enfatizar, que las relaciones entre las concentraciones de vanadio y níquel no son afectadas como resultado de la maduración térmica, migración, o procesos de alteración en el yacimiento, sin embargo, estos procesos si pueden influir en la concentración de azufre en el crudo. Basado en lo anteriormente expuesto, las interpretaciones basadas en el diagrama de Lewan (1984), no aplican para crudos biodegradados.

Debido a la limitante del diagrama de Lewan (1984) para su uso en crudos biodegradados, se realizó el diagrama propuesto por Galarraga *et al.* (2008), el cual puede ser aplicado para muestras de mene y bitúmenes, además de muestras de crudos medianos no alterados (figura 22).

De acuerdo a éste diagrama, la materia orgánica que generó tanto a los crudos del área de FRAMOLAC como el mene, es de origen sapropélico asociado a un ambiente marino y pertenece a una roca fuente del tipo lutita calcárea depositada bajo condiciones anóxicas.

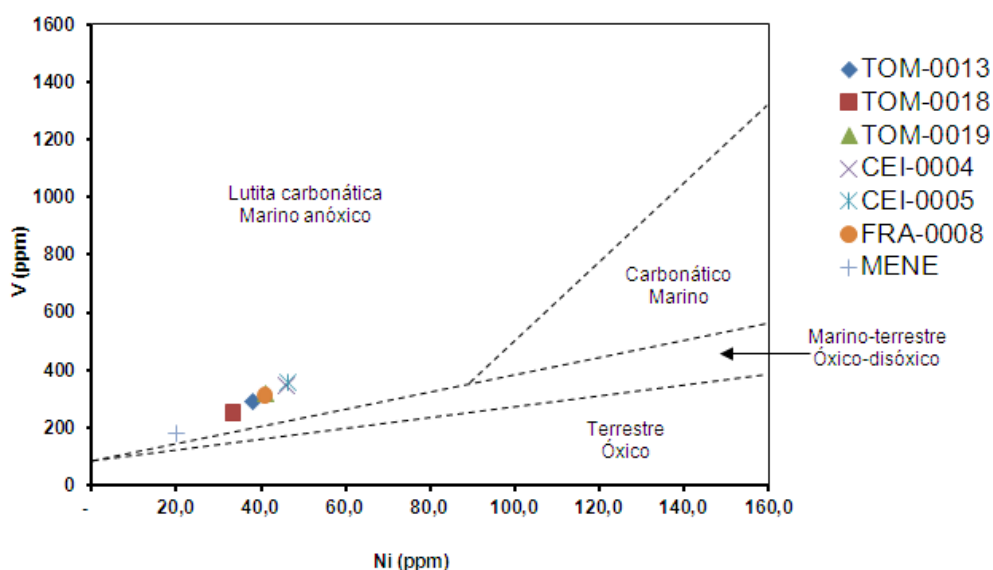


Figura 22. Gráfico de valores de V y Ni como herramienta de interpretaciones paleoambientales.

La tabla 9 expresa los resultados de la fracción C_{15}^{+} de los crudos pertenecientes al área de FRAMOLAC, cuya relación pristano/fitano es menor a 1, indicando que los crudos fueron generados a partir de una roca fuente depositada en condiciones anóxicas, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por el análisis elemental.

Tabla 9. Parámetros obtenidos de la fracción C_{15}^{+} para los crudos de las áreas de FRAMOLAC

Área	Pozo	n-C ₁₇ *	P*	n-C ₁₈ *	F*	P/F	P/n-C ₁₇	F/n-C ₁₈
Moporo Tierra	TOM-0013	8,17	4,71	8,74	6,05	0,78	0,58	0,69
	TOM-0018	8,17	4,71	8,74	6,05	0,78	0,58	0,69
	TOM-0019	8,50	4,66	8,55	6,2	0,75	0,55	0,72
La Ceiba	CEI-0004	7,49	4,54	8,50	5,26	0,86	0,61	0,62
	CEI-0005	8,11	4,20	8,48	5,42	0,77	0,52	0,64
Franquera	FRA-0008	9,53	5,65	8,93	6,42	0,88	0,59	0,72
Los Menales	MENE	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*Resultados expresados en % en peso; P=pristano; F=Fitano ND: No determinado

En el anexo 1 puede apreciarse la fracción C_{15}^{+} de las diferentes muestras de crudo del área de FRAMOLAC y de la muestra de mene de Los Menales.

En el caso de la muestra de mene, es notado un levantamiento de la línea base con ausencia de los *n*-alcanos e isoprenoides (figura 23), también definida como *UCM* (**U**nresolved **C**omplex **M**ixture), la cual no es resuelta por la columna cromatográfica producto de la biodegradación, lo que dificulta realizar inferencias acerca de las condiciones ambientales de sedimentación; así como también, establecer el tipo de materia orgánica de la muestra analizada.

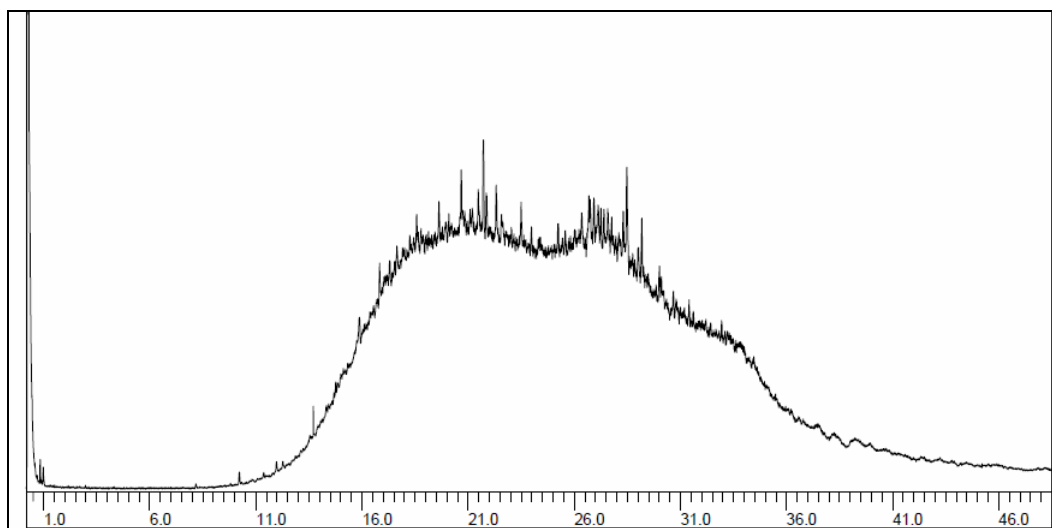


Figura 23. Fracción C_{15}^{+} de la muestra de mene

Por otra parte, un diagrama compuesto por relaciones entre pristano/*n*- C_{17} y fitano/*n*- C_{18} también permite inferir condiciones paleoambientales de sedimentación de la roca fuente y además, la madurez a la cual fueron expulsados estos crudos. En la figura 24 se puede observar el diagrama de pristano/*n*- C_{17} y fitano/*n*- C_{18} perteneciente a las muestras de crudos analizadas, indicando que provienen de una materia orgánica de tipo marina (querógeno tipo II) y una roca fuente madura, depositada bajo condiciones anóxicas.

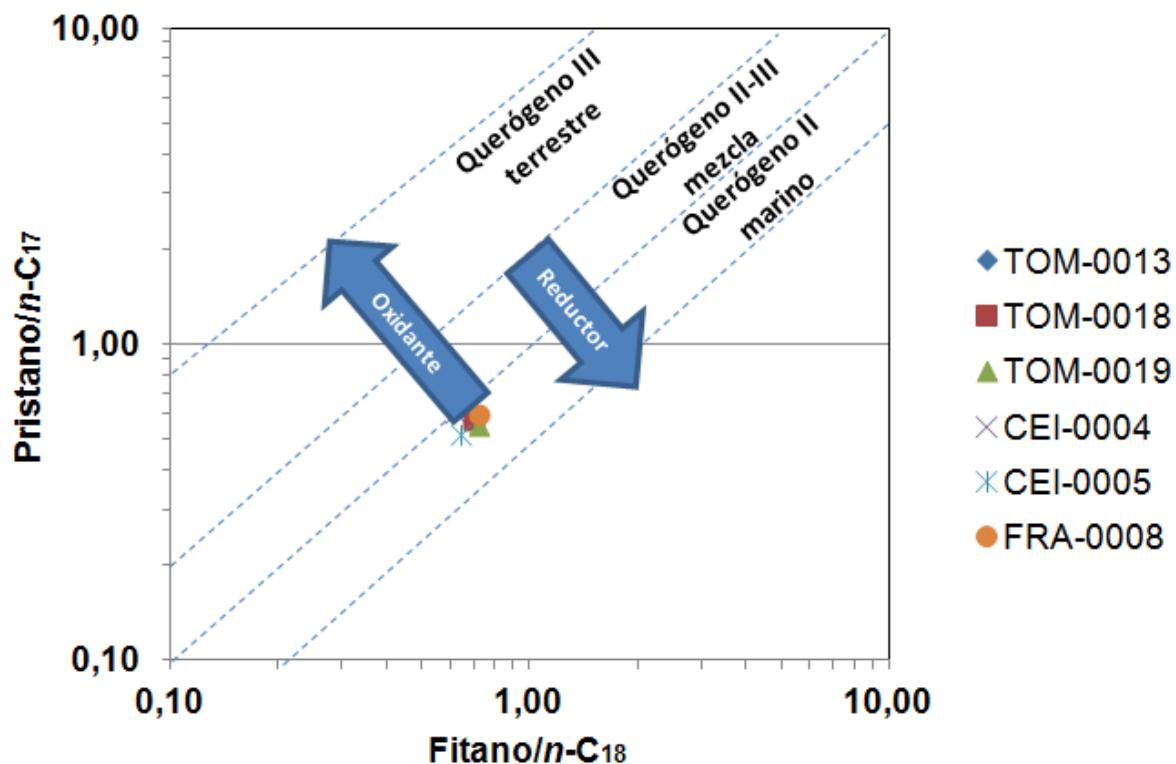


Figura 24. Gráfico de Pristano/ n -C₁₇ vs. Fitano/ n -C₁₈ para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC.

Asimismo basado en el índice de homohopanos (tabla 10), se puede determinar las condiciones redox de sedimentación de la roca fuente. En este mismo sentido, los resultados en las muestras de crudo y la muestra de mene, indican que hay una predominancia en el homohopano C₃₅ con respecto al C₃₄, lo cual es asociado a condiciones reductoras anóxicas o anóxicas euxínicas, que podrían relacionarse a ambientes marinos carbonáticos o evaporíticos (López, 2013).

Además, de acuerdo a la distribución de homohopanos correspondiente a las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales, puede establecerse un mismo origen (figura 25).

Tabla 10. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 191

Área	Pozo	%C ₃₁ (S + R)	%C ₃₂ (S + R)	%C ₃₃ (S + R)	%C ₃₄ (S + R)	%C ₃₅ (S + R)	IH
Moporo Tierra	TOM-0013	40,96	21,32	23,13	8,64	8,72	1,02
	TOM-0018	41,00	21,22	18,92	8,68	10,18	1,19
	TOM-0019	41,42	21,05	18,06	9,17	10,30	1,10
La Ceiba	CEI-0004	39,62	22,59	19,63	8,80	9,34	1,04
	CEI-0005	40,24	27,57	26,11	11,98	12,97	1,04
Franquera	FRA-0008	42,71	22,26	16,30	9,10	9,64	1,08
Los Menales	MENE	37,59	22,07	20,31	9,66	10,37	1,08

*Índice de homohopanos IH= $(C_{35}S/C_{34}S) \cdot 100$

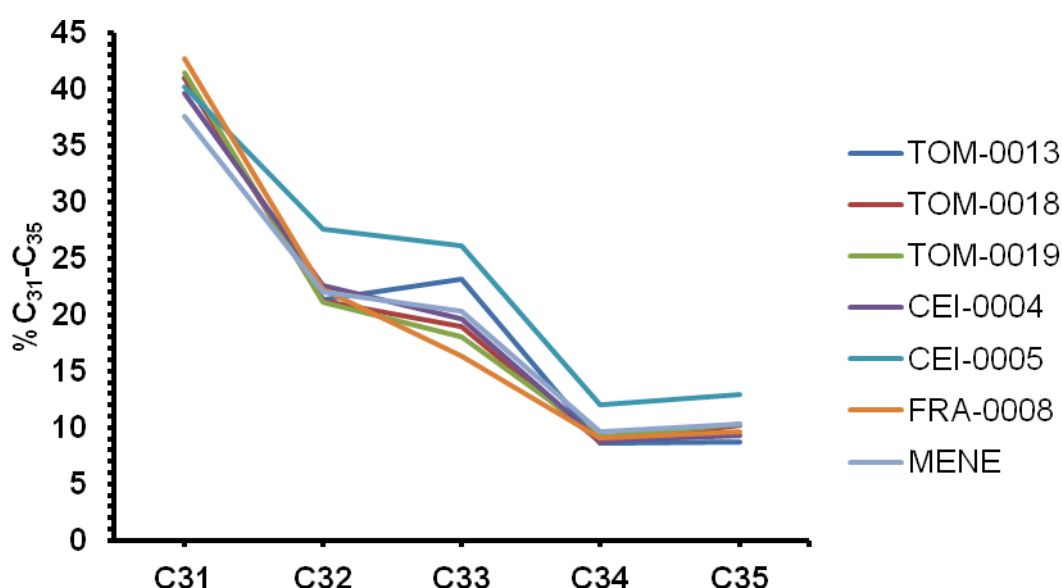


Figura 25. Patrón de distribución de homohopanos C₃₁-C₃₅

Otra herramienta para tanto ambiente de sedimentación de rocas fuente como su litología es la relación entre los marcadores aromáticos dibenzotiofeno y fenantreno junto a los isoprenoides acíclicos pristano y fitano (tabla 11), los cuales corresponden a la fracción de hidrocarburos saturados. Estas relaciones se utilizan de manera gráfica (figura 26), donde puede observarse que el ambiente de sedimentación de la roca fuente corresponde a un ambiente marino rico en sulfato asociado a una litología carbonática o una mezcla (Hughes *et al.*, 1995).

Tabla 11. Relación Dibenzotiofeno/Fenantreno y. Pristano/Fitano para los crudos del área de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.

Área	Pozo	DBT	Fenantreno	DBT/FEN	P/F
Moporo Tierra	TOM-0013	405.347.000	472.917.000	0,86	0,78
	TOM-0018	299.292.000	354.749.000	0,84	0,78
	TOM-0019	173.662.000	228.418.000	0,76	0,75
La Ceiba	CEI-0004	108.978.000	154.476.000	0,71	0,86
	CEI-0005	111.741.000	164.842.000	0,68	0,77
Franquera	FRA-0008	162.980.000	226.169.000	0,72	0,88
Los Menales	MENE	ND	ND	ND	ND

DBT= Dibenzotiofeno; FEN= Fenantreno; P/F=Pristano/fitano; ND=No determinado

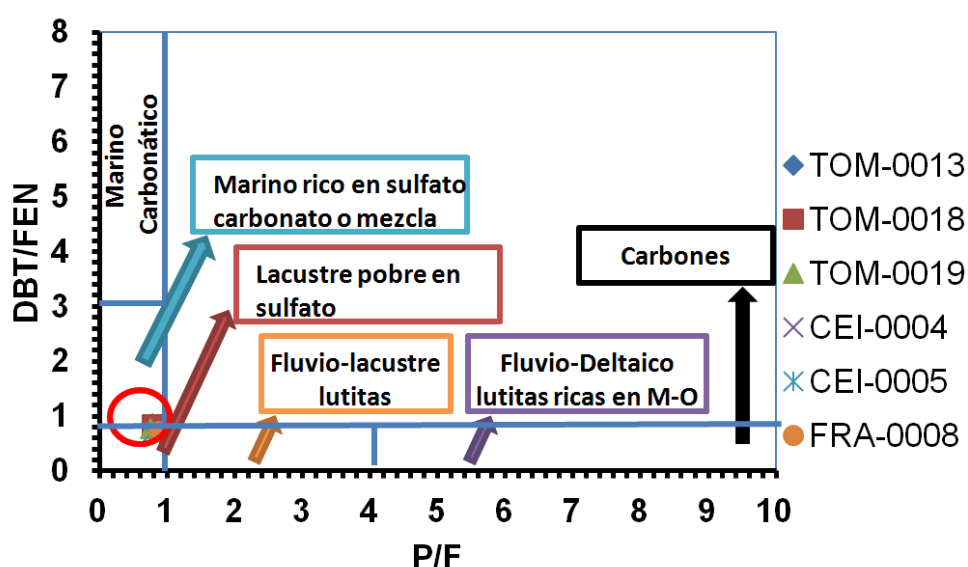


Figura 26. Representación gráfica de las relación dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano y los campos de ubicación de acuerdo a la litología y ambiente de sedimentación de la roca fuente.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el análisis elemental, fracción C_{15}^{+} , biomarcadores saturados y marcadores aromáticos, se pudo determinar que las condiciones paleoambientales de sedimentación fueron reductoras en un ambiente de tipo marino.

7.4 Litología de la roca fuente

A partir de las relaciones obtenidas del ión m/z 191 (tabla 12) para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y para la muestra de mene del área de Los Menales, puede determinarse gráficamente el tipo de roca fuente generadora de los crudos y el mene (Peters *et al.*, 2005).

Tabla 12. Resultados de las relaciones geoquímicas determinadas a partir del ión m/z 191.

Área	Pozo	C_{24-3}/C_{23-3}	C_{22-3}/C_{21-3}	C_{26-3}/C_{25-3}	$C_{31}R/C_{30} \text{ HOP}$	$C_{29}/C_{30} \text{ HOP}$	$C_{35}S/C_{34}S$
Moporo Tierra	TOM-0013	0,52	0,49	0,40	0,37	0,67	1,02
	TOM-0018	0,53	0,46	0,40	0,38	0,68	1,19
	TOM-0019	0,52	0,46	0,39	0,39	0,67	1,10
La Ceiba	CEI-0004	0,54	0,49	0,41	0,36	0,70	1,04
	CEI-0005	0,54	0,49	0,39	0,37	0,68	1,04
Franquera	FRA-0008	0,51	0,44	0,31	0,35	0,70	1,08
Los Menales	MENE	0,56	0,42	0,41	0,32	1,36	1,08

De acuerdo al diagrama C_{22-3}/C_{21-3} vs. C_{24-3}/C_{23-3} (figura 27), es notado que tanto las muestras de crudo del área de FRAMOLAC como la muestra de mene de Los Menales, fueron generadas por una roca fuente de tipo marga.

Además, el gráfico $C_{31}R/C_{30} \text{ HOP}$ vs. C_{26-3}/C_{25-3} (figura 28), permite diferenciar crudos de origen lacustre de crudos de origen marino, ya que en contraste de los crudos lacustres, los crudos carbonáticos generalmente muestran una baja relación C_{26-3}/C_{25-3} ($<1,1$) y una alta relación $C_{31}R/C_{30} \text{ HOP}$ ($>0,3$) (Peters *et al.*, 2005, López, 2014). Para las muestras de crudos analizadas del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales, ambas relaciones corresponden a los intervalos que indican un origen marino con una posible roca fuente carbonática, de acuerdo a los estudios realizados por Peters *et al.* (2005) con más de 500 crudos de diferentes orígenes.

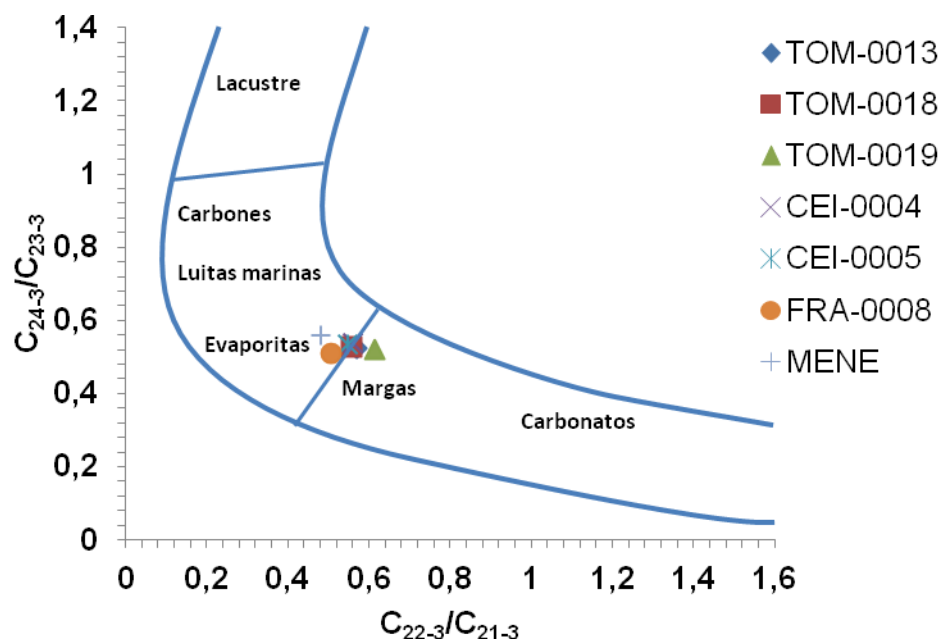


Figura 27. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} y C_{24-3}/C_{23-3} calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.

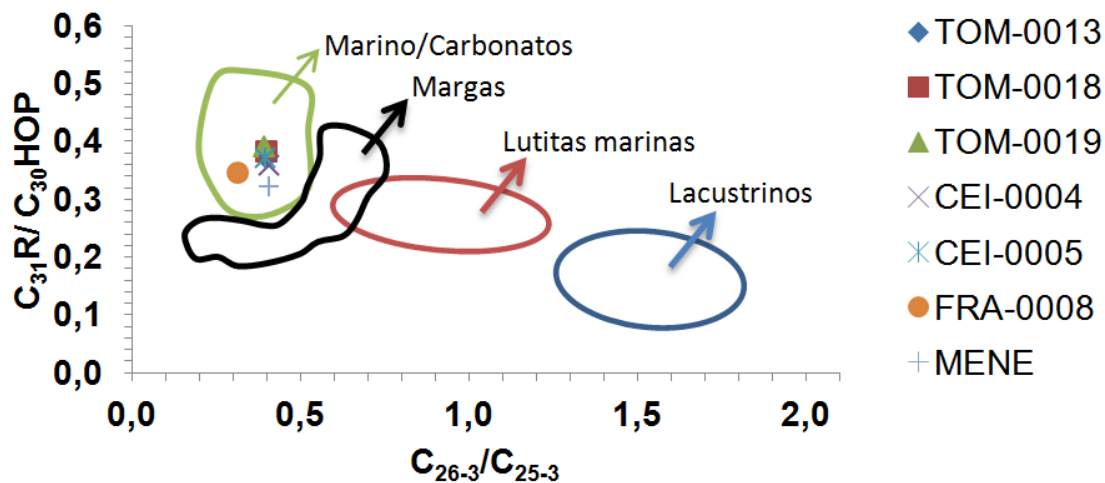


Figura 28. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones C_{31R}/C_{30HOP} vs. C_{26-3}/C_{25-3} calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.

Otro gráfico es el C_{35S}/C_{34S} hopano vs. C_{29}/C_{30} hopano (figura 29), a partir del cual se puede interpretar de acuerdo a Peters *et al.* (2005) que las muestras han sido originadas por una roca fuente de tipo carbonática depositada en ambiente marino anóxico. El punto correspondiente a la muestra de mene se encuentra

desfasado referente a las muestras de crudo del área de FRAMOLAC debido a que su relación C_{29}/C_{30} hopano es influenciada por los procesos post-genéticos (lavado por agua y/o biodegradación), ya que el hopano C_{30} es más sensible a la alteración que el C_{29} , aumentado así la relación y por ende desplazándolo más a la derecha en el gráfico.

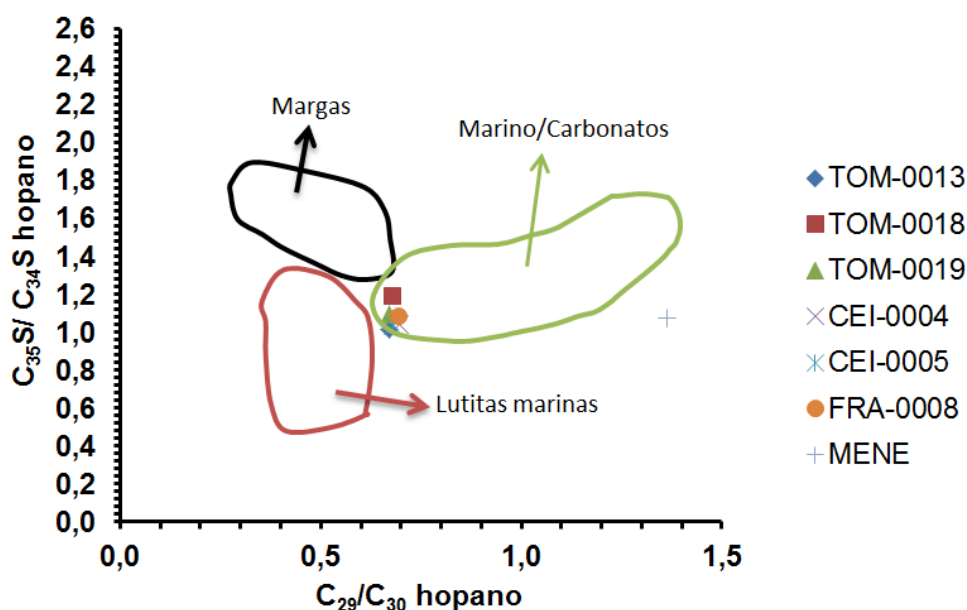


Figura 29. Identificación de la litología de la roca fuente basada en las relaciones $C_{35}S/C_{34}S$ hopano vs. C_{29}/C_{30} hopano calculadas para las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales.

De igual manera, el diagrama ternario propuesto por Huang y Meinschein (1979) en Peters *et al.* (2005) el cual permite observar a partir de los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} (figura 30) diferencias en los ambientes de sedimentación de rocas fuentes para determinar relaciones entre crudos y/o bitúmenes y distinguir grupos de crudos de diferentes rocas fuentes o diferentes facies orgánicas de una misma roca fuente, permitió comprobar que las muestras forman un mismo grupo de crudo y que de acuerdo a la información obtenida a partir de los cromatogramas m/z 191 y el análisis elemental, posiblemente provienen de un ambiente marino y una litología de tipo lutita marina.

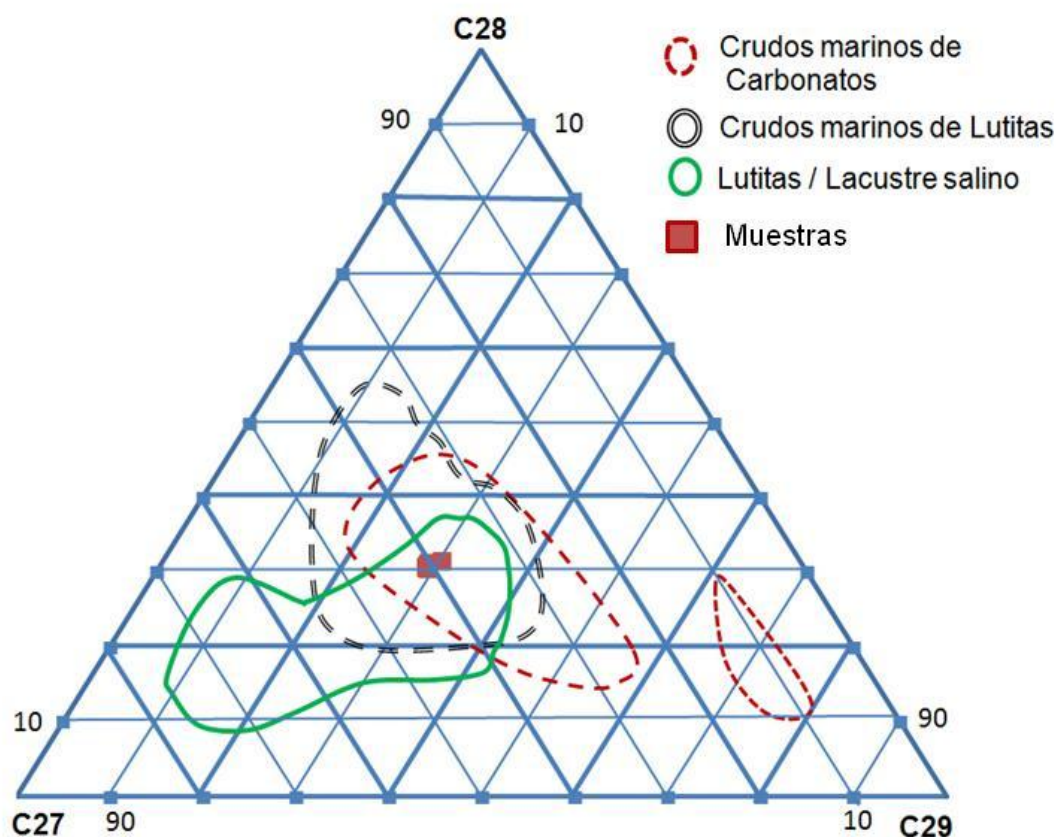


Figura 30. Diagrama ternario mostrando la distribución relativa de los esteranos regulares para determinar fuente de materia orgánica y tipo de litología (Peter *et al.*, 2005).

El gráfico de relación entre los diasteranos y el esterano regular C_{27} en función de la relación entre T_s y T_m (tabla 13) también puede ser utilizado para determinar litología y ambientes de sedimentación de las rocas fuente (Moldowan *et al.*, 1994b **en** Peters *et al.*, 2005). En la figura 31, puede observarse que de acuerdo a este diagrama, las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales han sido generadas por una roca fuente de tipo lutita calcárea depositada en un ambiente anóxico.

Tabla 13. Relación entre los diasteranos y el esterano regular C_{27} y la relación entre Ts y Tm

Área	Pozo	Dia/(Dia + Reg) C_{27}	Ts/(Ts+Tm)
Moporo Tierra	TOM-0013	0,39	0,32
	TOM-0018	0,40	0,32
	TOM-0019	0,43	0,31
La Ceiba	CEI-0004	0,47	0,32
	CEI-0005	0,47	0,33
Franquera	FRA-0008	0,53	0,32
Los Menales	MENE	0,61	0,34

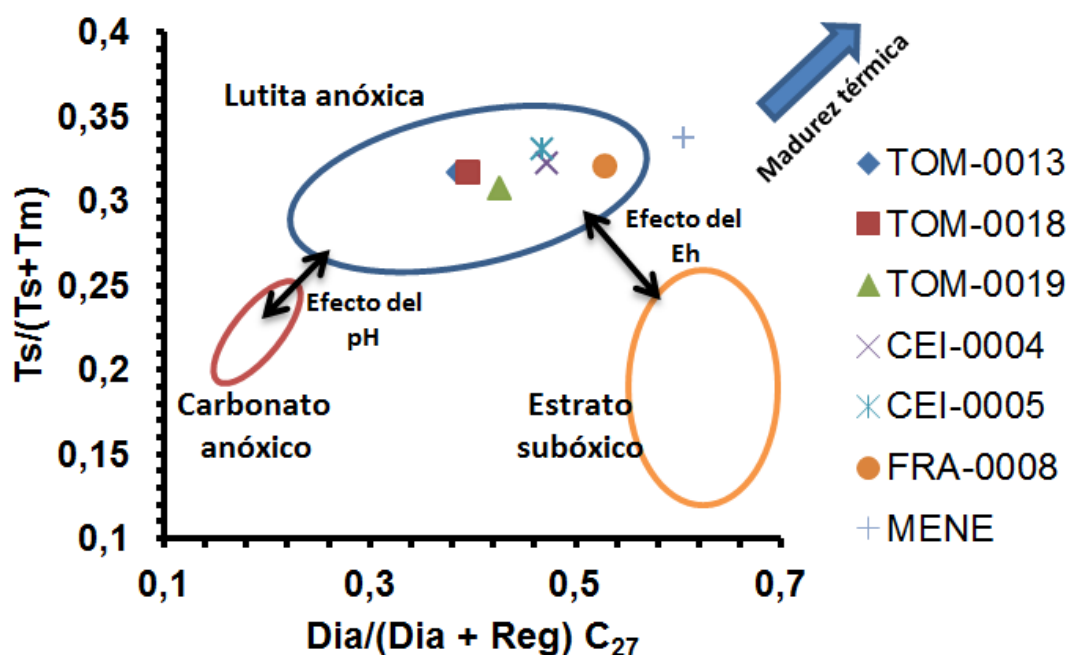


Figura 31. Relación entre los diasteranos y el esterano regular C_{27} contra la relación entre Ts y Tm como herramienta para determinar ambientes de sedimentación de rocas fuentes

La distribución de los metildibenzotiofenos (m/z 198) es usada también como indicador de litología, basado en los compuestos 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT), 2-+3-dimetil-dibenzotiofeno (2+3-MDBT) y 1-metil-dibenzotiofeno (1-MDBT). En rocas fuente de litología carbonáticas, el patrón de distribución corresponde a: 4-metil > 2-+3-metil < 1-metil (patrón en V) y para litologías siliciclásticas, corresponde a 4-metil > 2-+3-metil > 1-metil (patrón en forma de escalera) (López, 2013).

El uso de los isómeros del DBT como indicador de litología debe realizarse solo cuando se comparan crudos de igual madurez. Para crudos generados por rocas que sobrepasaron la etapa de catagénesis, el patrón refleja la mayor estabilidad térmica de 4-MDTB respecto al 1-MDTB y siempre corresponderá a un patrón en forma de escalera.

Por otra parte, en crudos muy biodegradados pueden generarse un patrón de distribución en “V” por un aumento relativo de la señal del 1-MDTB con respecto al 4 y 2+3-MDBT, debido a que éste es más resistente a los procesos de biodegradación (Bao y Zhu, 2009). Esto último, parece estar afectando la distribución de los MDTB correspondientes al mene (figura 32), infiriendo que su patrón real de distribución es en escalera, como las muestras de crudo del área de FRAMOLAC (figura 33) indicando una litología siliciclástica.

Los patrones de distribución de los isómeros metildibenzotiofeno de las demás muestras se pueden ver en el anexo 4.

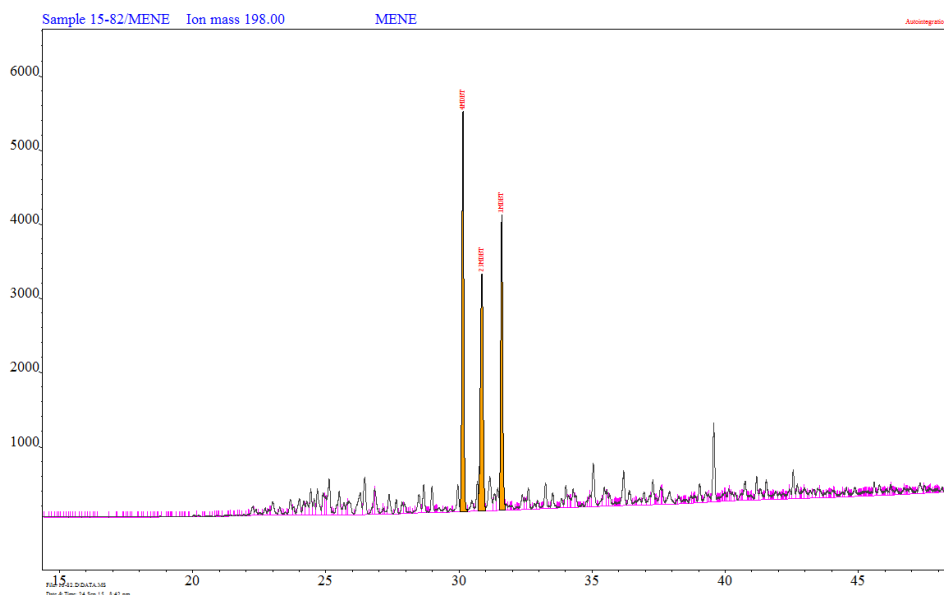


Figura 32. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno (4-, 2+3- y 1-MeDBT respectivamente) como indicadores de litología para la muestra de mene del área de Los Menales.

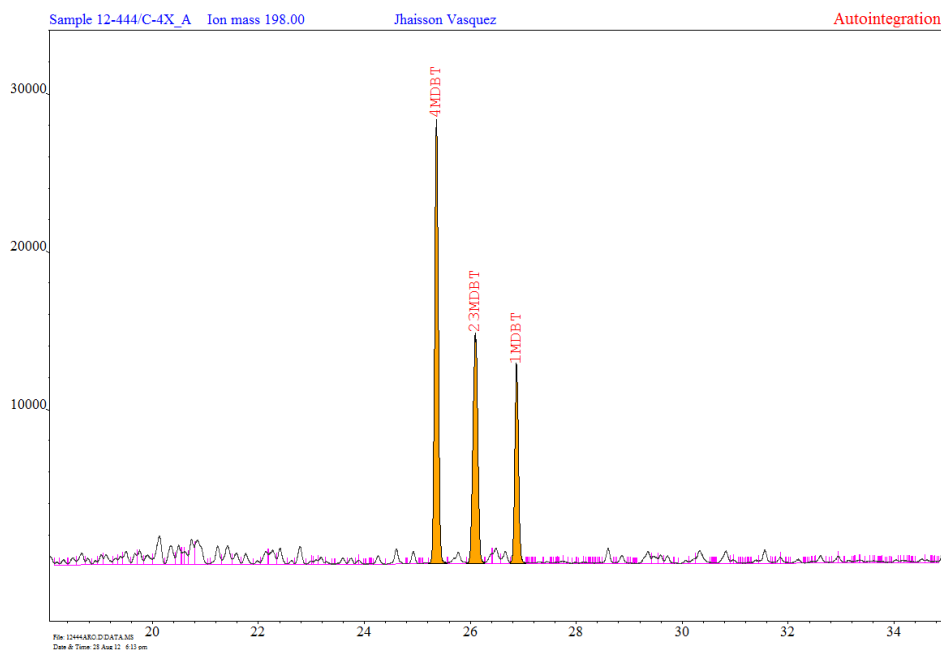


Figura 33. Patrón de distribución de los isómeros metil-dibenzotiofeno (4-, 2+3- y 1-MeDBT respectivamente) como indicadores de litología para el crudo del pozo CEI-0004 del área de FRAMOLAC.

De acuerdo a los gráficos y diagramas realizados se obtuvieron litologías con carácter tanto carbonático como siliciclástico, y en algunos casos se obtuvieron litologías de tipo marga y lutita calcárea. El hecho de que para todas las muestras se encontraran variantes en cuanto a la litología dependiendo del parámetro utilizado, es debido a que la roca fuente que generó los crudos tanto del área de FRAMOLAC como el mene del área de Los Menales está constituida por una mezcla entre material siliciclástico y carbonático, siendo para este caso, del tipo lutita calcárea.

7.4.1 Madurez térmica

7.4.1.1 Isomerización de los terpanos $C_{32}(22S/22S+22R)$ y esteranos ($C_{29}20S/20S+20R$ y $C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$)

La isomerización de los terpanos $C_{32}(22S)$ ocurre en etapas tempranas de maduración, alcanzándose el equilibrio entre 57 y 60%. De igual forma, los isómeros del C_{29} ($20S/20S+20R$) de los esteranos el equilibrio se consigue entre 52% y 55%

mientras que para los C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$) es logrado en el intervalo de los 67% y 71% (Peters *et al.*, 2005; Vásquez *et al.*, 2015). La tabla 14 reporta los valores del porcentaje de la relación de los isómeros de los homohopanos y esteranos para los crudos del área de FRAMOLAC y del mene del área de Los Menales, en donde se puede observar que la relación de los isómeros de los homohopanos C_{32} (%22S) se encuentra entre 56,30 y 59,09% (cerca o en el equilibrio), indicando que los crudos han alcanzado una madurez temprana o posiblemente una madurez mayor. Por otra parte, los porcentajes obtenidos para los isómeros C_{29} (% $\beta\beta$) señalan que no han llegado al equilibrio por lo que se puede inferir que la madurez no alcanzó el pico máximo de generación en referencia a la ventana de generación de petróleo, mientras que C_{29} (%20S) se encuentra por encima del 55%, debido a una posible biodegradación parcial de los esteranos, donde es removido selectivamente el isómero $\alpha\alpha\alpha$ R por las bacterias (Peters *et al.*, 2005) provocando así un aumento en la relación obtenida.

Tabla 14. Porcentaje de la relación de isómeros del homohopano C_{31} (22S) y del esterano C_{29} .

Área	Pozo	C_{32} (%22S)	C_{29} (%20S)	C_{29} (% $\beta\beta$)
Moporo Tierra	TOM-0013	57,06	62,40	45,95
	TOM-0018	56,30	61,63	45,62
	TOM-0019	57,44	61,63	45,07
La Ceiba	CEI-0004	56,55	62,36	43,68
	CEI-0005	58,24	62,33	45,84
Franquera	FRA-0008	58,78	64,06	45,11
Los Menales	Mene	59,09	62,36	46,88

En las figuras 34 y 35 se puede observar la madurez de los crudos del área de FRAMOLAC y el mene del área de Los Menales en función de la comparación de los C_{29} (20S/20S+20R) y C_{32} (22S/22S+22R) con respecto al C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$), evidenciando muestras maduras que se encuentran en la etapa de inicio de la ventana y pico de generación.

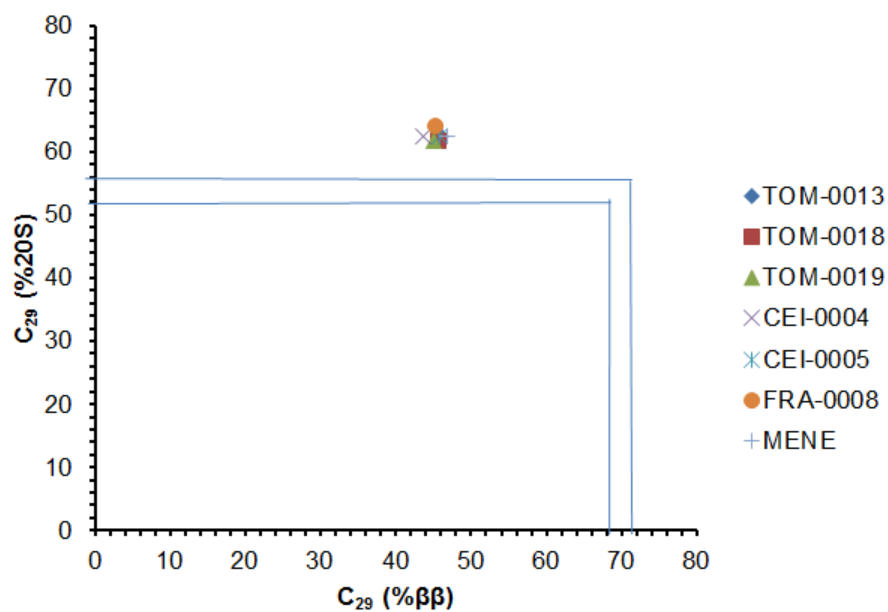


Figura 34. Madurez de los crudos de las áreas de FRAMOLAC y mene de Los Menales en función de la comparación de los % C_{29} (20S/20S+20R) vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) en donde las líneas indican los rangos correspondientes al equilibrio térmico para cada relación..

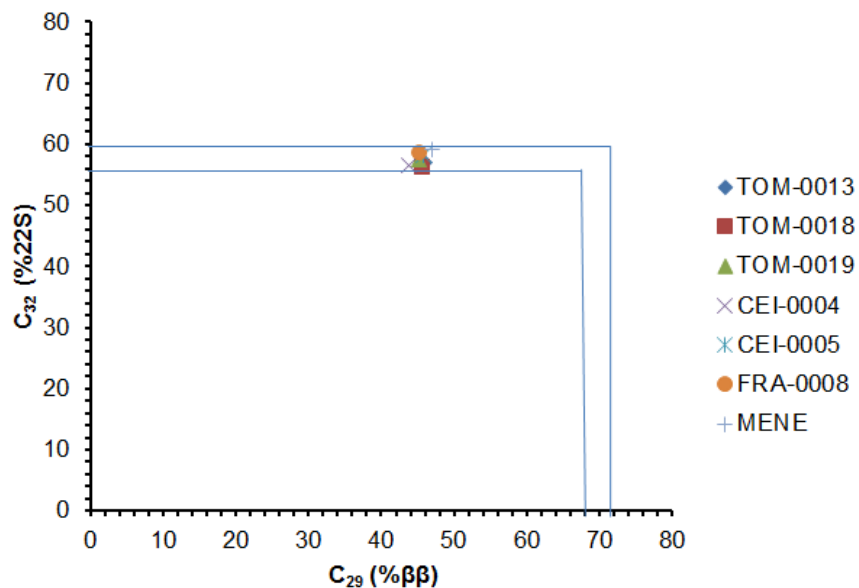


Figura 35. Madurez de los crudos de las áreas FRAMOLAC y mene de Los Menales en función de la comparación de los % C_{32} (22S/22S+22R) vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$) en donde las líneas indican los rangos correspondientes al equilibrio térmico para cada relación..

7.4.1.2 Relación $Ts/(Ts+Tm)$

Esta relación es utilizada como un indicador de madurez en los intervalos de inmaduro a sobremaduro y depende de la litología de la roca fuente, de la materia orgánica y la madurez (López, 2013). Una vez determinada, se puede utilizar esta relación para comparar la madurez entre los crudos analizados. La tabla 15 reporta los valores de la relación $Ts/(Ts+Tm)$, los cuales se encuentran entre un 0,31 y 0,33 señalando una madurez similar tanto para los crudos como para el mene.

Tabla 15. Porcentaje de la relación de los isómeros 17 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) y 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts)

Área	Pozo	Ts	Tm	$Ts/(Ts+Tm)$
Moporo tierra	TOM-0013	10.497.000	22.680.000	0,31
	TOM-0018	6.331.000	13.669.000	0,31
	TOM-0019	7.542.000	16.964.000	0,30
La Ceiba	CEI-0004	13.591.000	28.572.000	0,32
	CEI-0005	10.794.000	21.869.000	0,33
Franquera	FRA-0008	2.947.000	6.238.000	0,32
Los Menales	MENE	8.274.000	16.279.000	0,33

Comparando gráficamente $Ts/Ts+Tm$ con respecto a C_{31} ($22S/22S+22R$) (figura 36), a C_{29} ($20S/20S+20R$) (figura 37) y a C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+ \alpha\alpha\alpha$) (figura 38) se observa la agrupación de los crudos de las áreas de FRAMOLAC y el mene del área Los Menales en una misma zona, demostrando una madurez similar la cuál a partir de los parámetros y relaciones calculadas se pudo determinar que corresponde a una etapa temprana de madurez asociada al inicio de ventana de generación de petróleo.

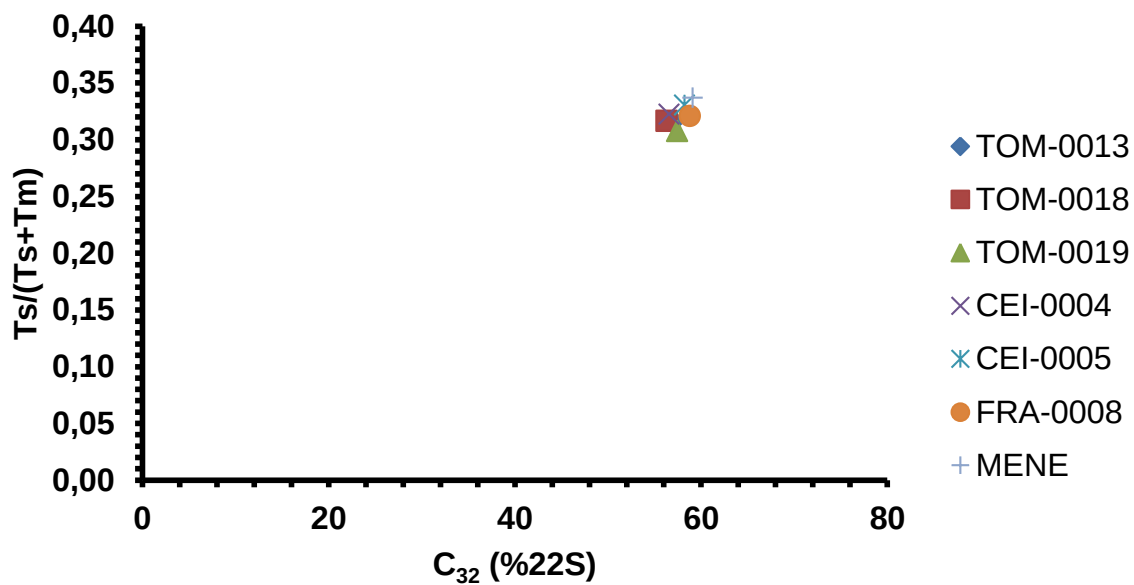


Figura 36. Gráfico de correlación entre la relación $Ts/(Ts+Tm)$ vs. $\% C_{32}(22S/22S+22R)$.

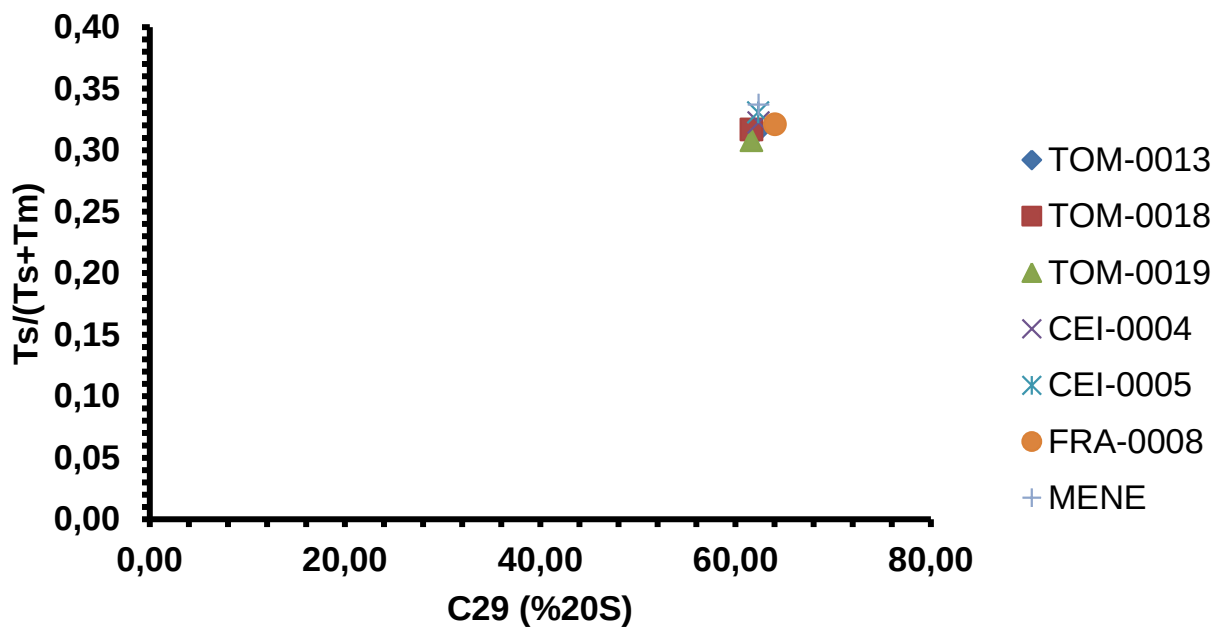


Figura 37. Gráfico de correlación entre la relación $Ts/(Ts+Tm)$ vs. $\% C_{29}(20S/20S+20R)$.

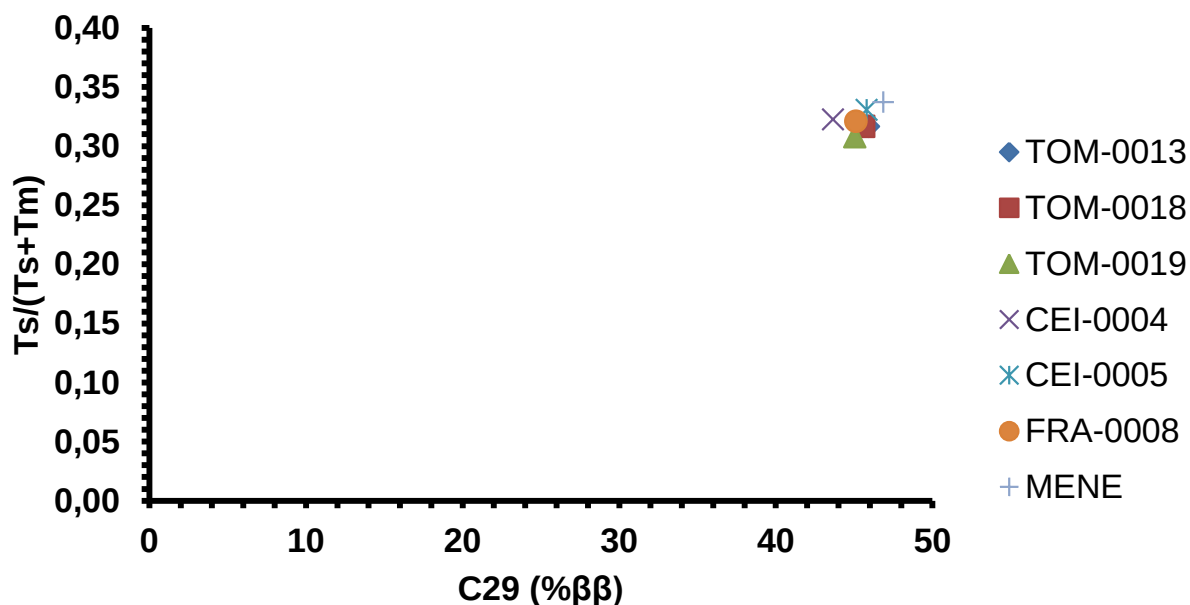


Figura 38. Gráfico de correlación entre la relación $T_s/(T_s+T_m)$ vs. % C_{29} ($\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha$).

7.4.1.3 Relación Moretano/Hopano

Los 17β , $21\alpha(H)$ -moretanos son térmicamente menos estables que los 17 , $21\alpha(H)$ -hopanos; bajo estas circunstancias, valores de la relación moretano/hopano cercana a 0,8 están asociados a una roca fuente inmadura; en tanto, valores menores a 0,15 es característico de una roca fuente madura (Peters *et al.*, 2005). Partiendo de esta premisa, los crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales son maduros, ya que su relación moretano/hopano es menor a 0,15 (tabla 16).

Tabla 16. Relación entre moretanos (MOR) y hopanos (HOP).

Área	Pozo	Moretano	Hopano	MOR/HOP
Moporo Tierra	TOM-0013	8.701.000	81.486.000	0,11
	TOM-0018	4.910.000	50.104.000	0,10
	TOM-0019	6.217.000	62.960.000	0,10
La Ceiba	CEI-0004	10.017.000	104.972.000	0,10
	CE-0005	7.840.000	78.282.000	0,10
Franquera	FRA-0008	2.021.000	19.987.000	0,10
Los Menales	MENE	3.916.000	30.255.000	0,13

7.4.1.4 Índices Metilfenantrenos

La relación metilfenantrenos (marcadores aromáticos) es otro parámetro indicador de madurez. El 2-metilfenantreno (2MeF) y el 3- metilfenantreno (3MeF) son térmicamente más estables que el 1-metilfenantreno (1MeF) y el 9-metilfenantreno (9MeF) respectivamente. Basado en lo anterior fue determinado el índice metilfenantreno-1 (MeF-1) (tabla 17), el cual permite de manera directa hallar un valor de reflectancia de vitrinita calculada (%Rc), para los casos en que la relación metilfenantreno 1 (IMeF) sea menor a 2,2%, en función de la siguiente ecuación (figura 39)(Peters *et al.*, 2005):

$$\%Rc = 0,60MeF-1 + 0,40$$

Tabla 17. Madurez de las muestras de crudos de las áreas FRAMOLAC y el mene de Los Menales a partir de la relación metilfenantrenos/fenantrenos y %Rc.

Área	Pozo	MeF -1	MeF-2	MeF -3	IMeF-1	%Rc
Moporo tierra	TOM-0013	0,74	0,84	0,49	$1,56 \times 10^{-7}$	0,84
	TOM-0018	0,73	0,83	0,48	$2,04 \times 10^{-7}$	0,84
	TOM-0019	0,73	0,82	0,49	$3,20 \times 10^{-7}$	0,84
La Ceiba	CEI-0004	0,76	0,88	0,50	$4,90 \times 10^{-7}$	0,85
	CEI-0005	0,75	0,85	0,50	$4,56 \times 10^{-7}$	0,85
Franquera	FRA-0008	0,78	0,88	0,56	$3,44 \times 10^{-7}$	0,87
Los menales	MENE	0,83	0,73	0,55	$1,65 \times 10^{-5}$	0,90

MeF: Índice metilfenantreno; IMeF: Relación 1-metilfenantreno

%Rc: Reflectancia de vitrinita calculada

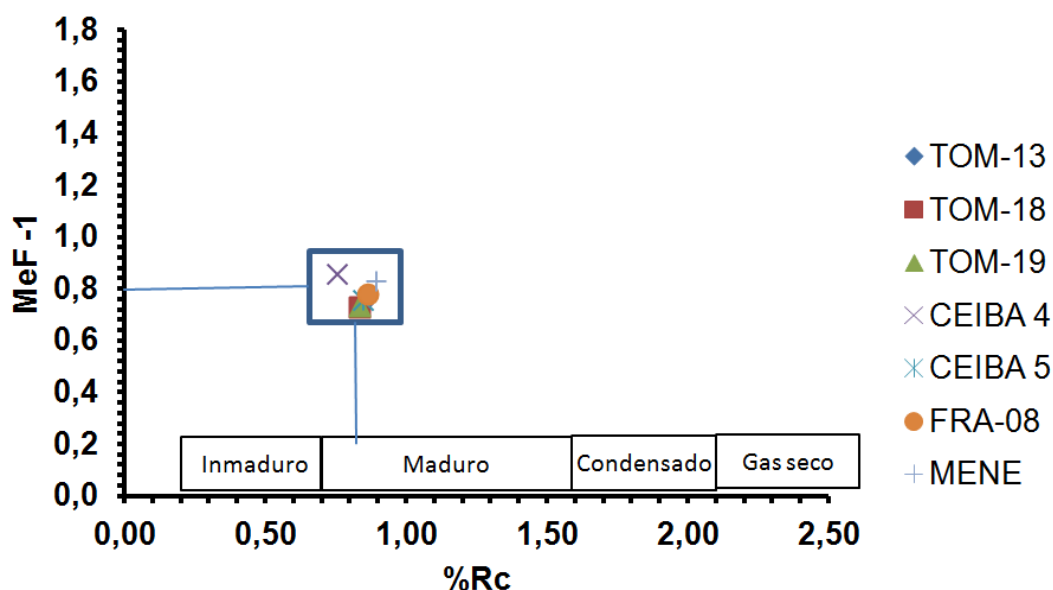


Figura 39. Gráfico para el cálculo de Rc (Peters *et al.*, 2005).

7.4.1.5 Esteroides triaromáticos

Otra relación empleada para evaluar madurez térmica es la relación de los esteroides triaromáticos. Esto debido a que con el avance de la madurez térmica, ocurre la pérdida de la cadena alifática de los esteranos triaromáticos de 26, 27 y 28 átomos de carbono (TAII) para producir esteranos triaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono (TAI). Como consecuencia, con el avance de la madurez, aumenta la concentración de los TAI con respecto a los TAII, pudiendo así determinar la madurez de los crudos (López, 2013). Es importante acotar que de acuerdo a la literatura, los TA permanecen inalterados en crudos biodegradados, por lo que es una herramienta importante para determinar madurez específicamente para muestras biodegradadas como lo son las muestras de menes. En la tabla 18 se puede observar la relación calculada para cada una de las muestras, notando similitud para todos los crudos indicando que presentan una madurez similar, además se puede observar una baja conversión del grupo II de los esteroides triaromáticos (TAII) a esteroides monoaromáticos (TAI); por lo tanto los crudos crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área Los Menales han alcanzado una madurez temprana.

Tabla 18. Relación $TA(I)/TA(I+II)$ para los crudos de las áreas de La Ceiba y Moporo Tierra.

Área	Pozo	TASI	TASII	$TASI/(TASI + TASII)$
Moporo Tierra	TOM-0013	5.458.8000	296.254.000	0,16
	TOM-0018	3.679.4000	192.431.000	0,16
	TOM-0019	2.429.6000	141.096.000	0,15
La Ceiba	CEI-0004	1.712.0000	100.454.000	0,15
	CEI-0005	104149000	524812000,00	0,17
Franquera	FRA-0008	198218000	1011442000,00	0,16
Los Menales	MENE	5.326.000	27.229.000	0,16

En función de todos los parámetros utilizados para evaluar madurez térmica, se pudo determinar que los crudos de las áreas de FRAMOLAC y el mene de Los Menales se encuentran en una etapa de madurez correspondiente al inicio de la ventana de generación de petróleo.

7.4.2 Biodegradación

El nivel de biodegradación alcanzado para las muestras analizadas fue evaluado de acuerdo a las escalas de biodegradación propuestas por Peter y Moldowan (1984) y por Larter *et al.* (2012).

7.4.2.1 Gravedad API y contenido de azufre

El contenido de azufre para todas las muestras se encuentra entre 2,0-2,6% (tabla 5). En la figura 40 se puede observar que la gravedad API disminuye con el incremento del contenido de azufre. Esta correlación es típicamente observada en crudos que se encuentran alterados (Hunt, 1996), debido a que los procesos de biodegradación, disminuyen el contenido en las fracciones livianas (hidrocarburos saturados y aromáticos) en el crudo incrementando relativamente las fracciones

pesadas (resinas y asfaltenos), resultando también en una disminución de la gravedad API y a su vez un aumento del contenido de azufre.

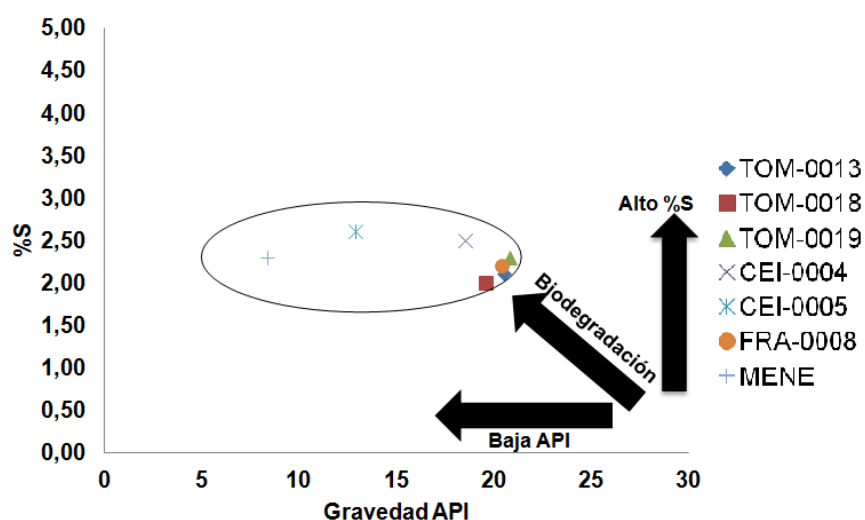


Figura 40. Relación entre la gravedad API y %S como consecuencia de la biodegradación.

7.4.2.2 Escala de Peters y Moldowan (PM)

La fracción C_{15}^{+} analizada mediante FID de los crudos del área de FRAMOLAC muestran una posible biodegradación debido a un levantamiento de la línea base y la presencia de la mezcla de compuestos no resuelta *UCM* (por sus siglas en inglés Unresolved Complex Mixture), la cual es un producto de compuestos que no han sido diferenciado por la técnica de cromatografía de gases; sin embargo, los *n*-alcanos se pueden observar con una buena intensidad, lo que es indicativo de una probable mezcla de crudos entre uno biodegradado y uno no biodegradado (Peters *et al.*, 2005; Vásquez *et al.*, 2015) (figura 41).

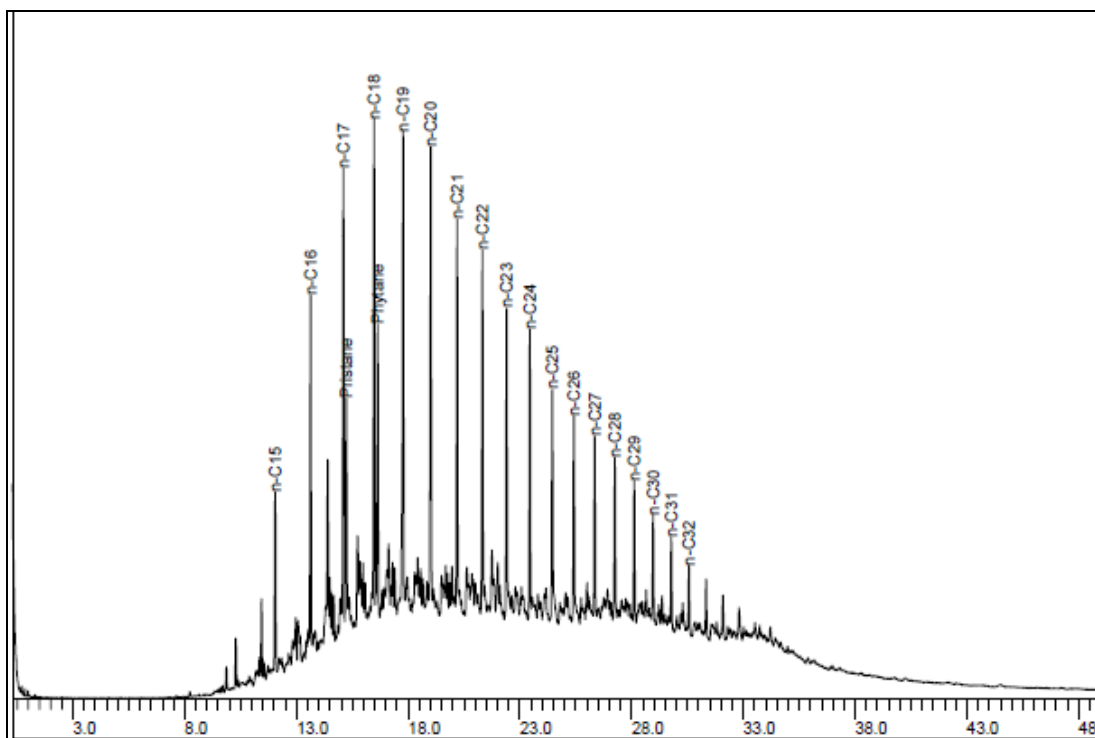


Figura 41. Fracción C₁₅₊ correspondiente a la muestra TOM-0018.

Para la muestra de mene del área Los Menales, también se observa el levantamiento de la línea base, la presencia de la mezcla de compuestos no resuelta *UCM*; y además, la pérdida total de todos los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) (figura 23).

Para el caso de los terpanos vistos en el ión *m/z* 191 (figura 42) de los crudos del área de FRAMOLAC, exceptuando la muestra FRA-0008, es notada una degradación moderada de los hopanos C₂₉, C₃₀ y de los homohopanos C₃₁-C₃₅ con abundancia del terpano tricíclicos C₂₃₋₃.

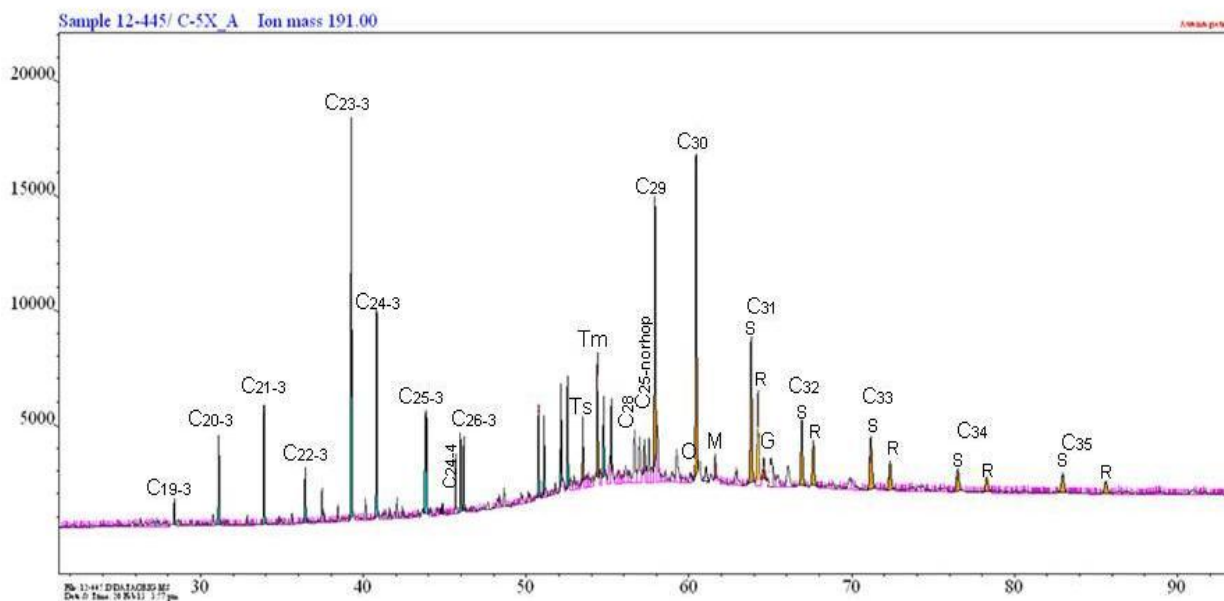


Figura 42. Cromatograma de masas m/z 191 de la muestra CEI-0005, área de FRAMOLAC.

Para la muestra FRA-0008 y la muestra de mene, se puede observar una biodegradación más avanzada de los terpanos en donde los picos del C_{29} y C_{30} son menores que las del terpano tricíclico C_{23-3} y para el caso específico del mene, el C_{30} hopano es menos intenso que el pico correspondiente al C_{29} hopano (figura 43), mientras que el terpano tricíclico C_{23-3} es más abundante que los antes mencionados.

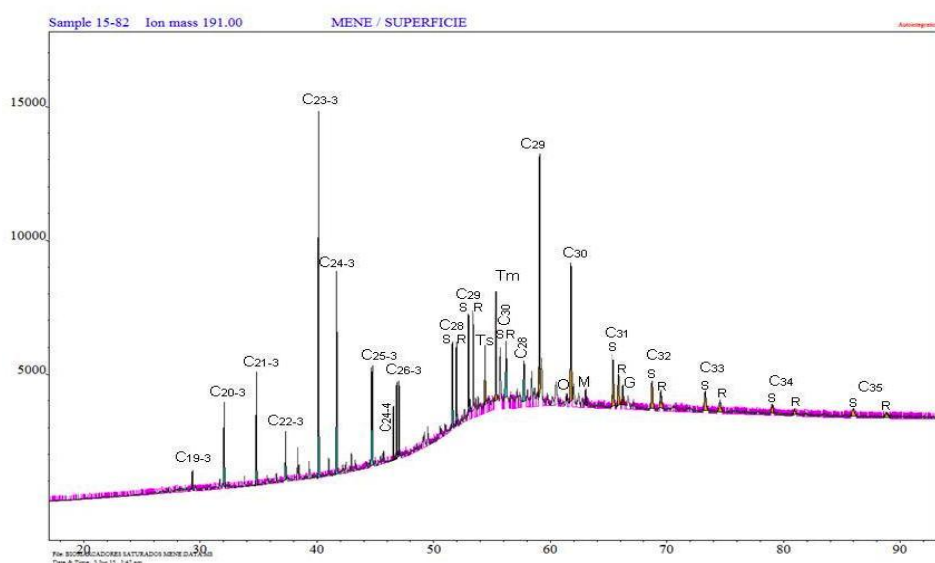


Figura 43. Cromatograma de masas m/z 191 de la muestra de mene, área de Los Menales.

Por otra parte la biodegradación de los terpanos incluye la presencia del C₂₉ 25-norhopano visto en el ión m/z 177 y 191, el cual es producto de la remoción bacteriana del grupo metilo en la posición C-10 de los hopanos regulares. Con la pérdida del grupo metilo (CH₃) y la adición de un átomo de hidrógeno el fragmento de m/z 191 corresponde ahora a un fragmento de m/z 177, observándose una disminución en el tiempo de retención y peso molecular del compuesto (figura 44) (López, 2013). A pesar de notar la presencia del C₂₉ 25-norhopano en el ión m/z 177, no se observa un desplazamiento de los homohopanos, esto debido posiblemente a que los procesos de biodegradación no alcanzaron el nivel suficiente para que esto ocurriera, o también pudo haber sido debido a que hay una mezcla de crudo entre un crudo biodegradado (primer pulso) y uno no biodegradado (segundo pulso) corroborado por la presencia de C₂₉ 25-norhopano y una buena distribución de *n*-alcanos, en donde posiblemente el segundo pulso caracterizado por un crudo no biodegradado está controlando la mezcla.

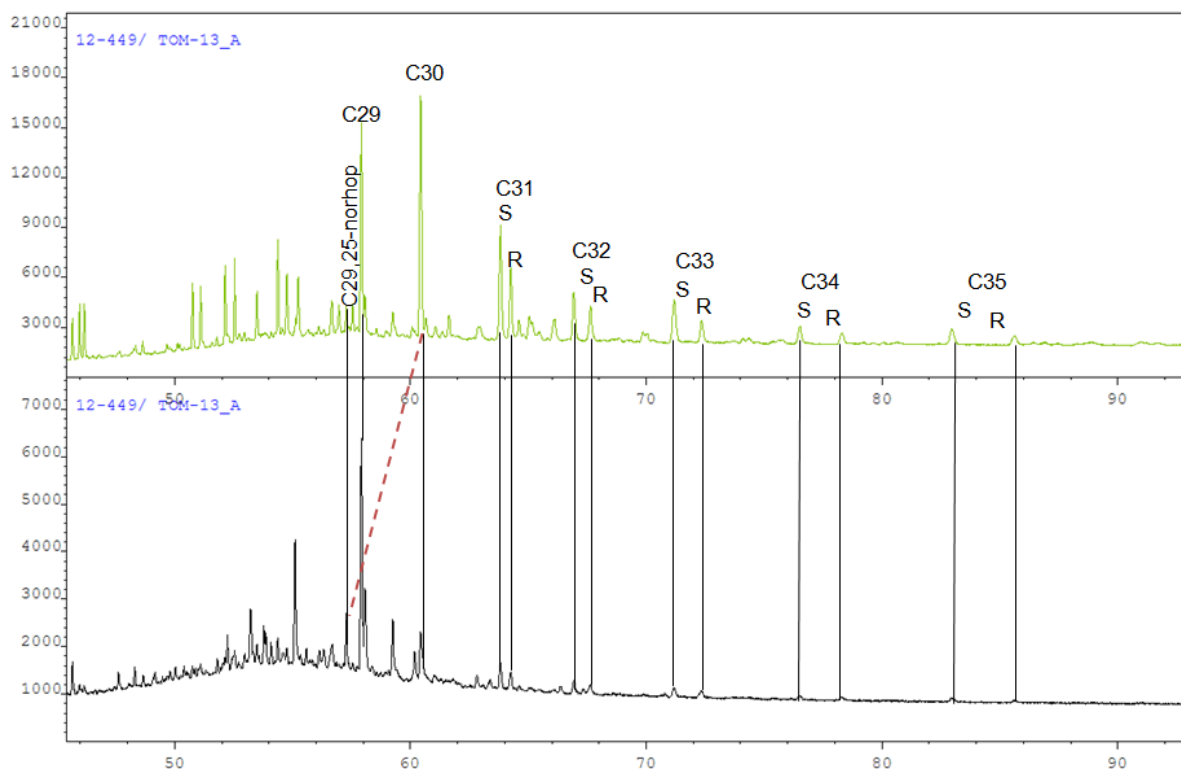


Figura 44. Comparación fragmentograma ión m/z 191 contra el 177 de la muestra TOM-0013, área de FRAMOLAC.

De acuerdo a la evolución de la cuenca del Lago de Maracaibo, es posible reconocer que ambos pulsos fueron generados a partir de la misma roca fuente (Talukdar y Marcano, 1994), en donde el primer pulso de generación, de edad Eoceno, generó los crudos cuyos yacimientos fueron sometidos a la acción bacteriana debido a que se encontraba a bajas profundidades, lo que permitió la entrada de aguas meteóricas y bacterias responsables de la biodegradación (Grobas y Escobar, 2012; Vásquez *et al.*, 2015). Posterior a esto, un basculamiento de la cuenca desde el Mioceno temprano al actual (21-0Ma), provocó un hundimiento de las unidades productoras promoviendo un segundo pulso de generación de la roca fuente en el Mioceno tardío al Holoceno (10-0 Ma), resultando en una mezcla de estos crudos no biodegradados con crudos biodegradados del primer pulso (Parnaud *et al.*, 1994).

La magnitud de los dos pulsos de generación puede ser evaluada a partir de relaciones entre los hopanos y los hopanos demetilados. Basado en lo anterior, Volkman *et al.* (1983) sugiere utilizar la relación entre el C₂₉ 25-norhopano y el C₂₉ hopano en el fragmentograma de masas m/z 191 en donde valores superiores a 1 son indicativos de que las cantidades de crudo acumuladas en el primer pulso de generación fueron mayores que las del segundo pulso. De acuerdo a esto, los resultados de la relación C₂₉25-norhopano/C₂₉ hopano para todas las muestras analizadas (tabla 19) muestran valores menores a la unidad, sugiriendo que el segundo pulso (no biodegradado) fue mayor que el primer pulso de generación (biodegradado). Es necesario considerar, que este cálculo tiende a subestimar la magnitud de la primera fase de acumulación de crudos, dado que presupone que todos los hopanos están completamente convertidos en hopanos demetilados (Volkman *et al.*, 1983).

Tabla 19. Relación entre el C₂₉25 norhopano y el C₂₉hopano.

Área	Pozo	C ₂₉ - 25norhopano	C ₂₉ hopano	C ₂₉ 25/C ₂₉
Moporo tierra	TOM-0013	6.332.000	54.673.000	0,12
	TOM-0018	4.331.000	34.125.000	0,13
	TOM-0019	4.827.000	42.143.000	0,11
La Ceiba	CEI-0004	11.410.000	73.019.000	0,16
	CEI-0005	6.465.000	53.194.000	0,12
Franquera	FRA-0008	1.673.000	13.921.000	0,12
Los Menales	MENE	5.415.000	41.273.000	0,13

En cuanto al fragmentograma de masas ión m/z 217, en el caso de las muestras TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004 y CEI-0005, se puede ver la alteración de los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉ con preservación de los compuestos pregnano (C₂₀), homopregnano (C₂₁) y diasteranos (figura 45), los cuales son más resistentes a la biodegradación en comparación a los esteranos regulares (López, 2013)

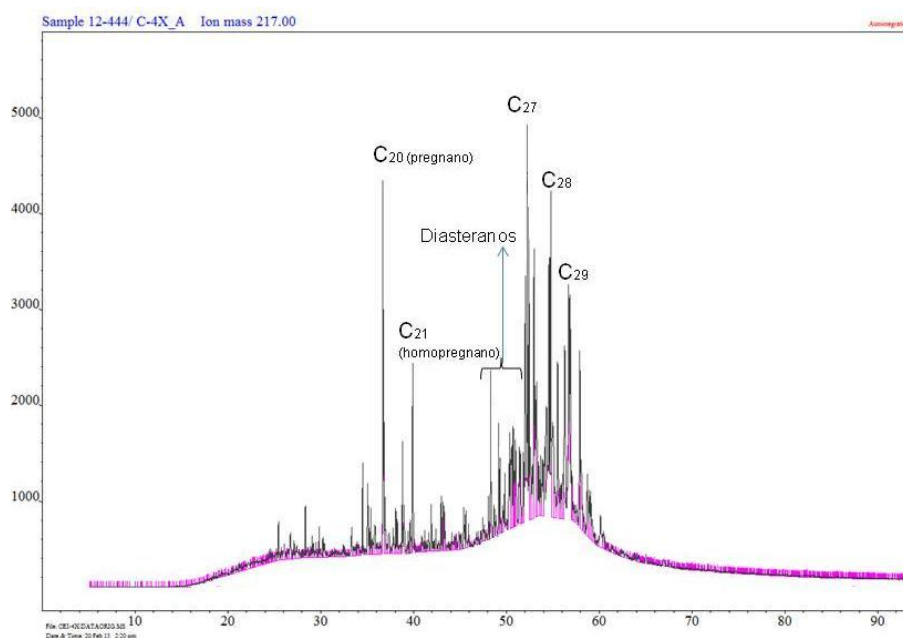


Figura 45. Fragmentograma de masas m/z 217 correspondiente a la muestra CEI-0004, del área de FRAMOLAC.

Para la muestra FRA-008 del área de FRAMOLAC y la muestra de mene de Los Menales también se puede observar la alteración de los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉

con preservación de los compuestos pregnano (C_{20}), homopregnano (C_{21}), y diasteranos pero a diferencia de las demás muestras, las señales correspondientes a los esteranos C_{27} , C_{28} y C_{29} son menores a las señales del pregnano (C_{20}) por lo que la biodegradación ha sido mayor para el FRA-0008 y el mene (figura 46).

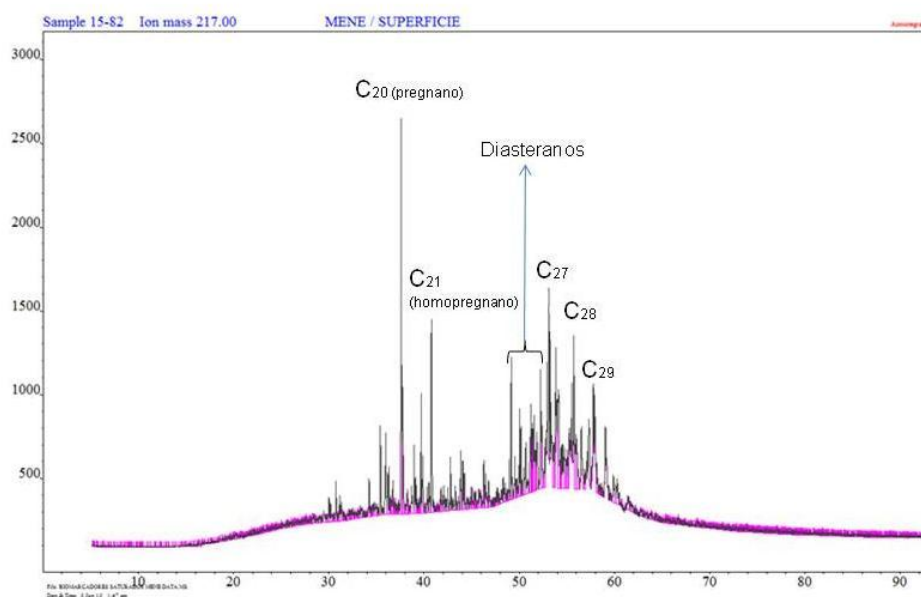


Figura 46. Fragmentograma de masas m/z 217 correspondiente a la muestra de mene, área Los Menales.

De acuerdo a esto, fue llevado a cabo la relación pregnano (C_{20}) y esteroano C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ (20R) (tabla 20), cuyos valores son superiores a 0,5, indicando la alteración parcial de los esteranos regulares (Liao *et al.*, 2006).

Tabla 20. Relación entre el Pregnano (C_{20}) y el isómero $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (20R).

Área	Pozo	Pregnano/ $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ (20R)
Moporo Tierra	TOM-0013	0,56
	TOM-0018	0,56
	TOM-0019	0,58
La Ceiba	CEI-0004	0,60
	CEI-0005	0,62
Franquera	FRA-0008	0,72
Los Menales	MENE	0,82

De acuerdo a lo antes explicado, se puede decir que los crudos pertenecientes al área de FRAMOLAC, excepto el FRA-008, muestran un nivel de biodegradación de 6 con presencia de C₂₉25-norhopano en la escala de biodegradación de Peter y Moldowan (1993). En el caso de la muestra FRA-008 y la muestra de mene, presentan un nivel más alto (nivel 7) ya que poseen una biodegradación severa de los esteranos.

7.4.2.3 Escala de MANCO

Para emplear la escala de MANCO los crudos fueron caracterizados de acuerdo a la preservación de los siguientes compuestos: alquiltoluenos (alquil-tol), naftaleno y metilnaftalenos (N+MN), dimetilnaftalenos (C₂N), trimetilnaftalenos (C₃N) y tetrametilnaftalenos (C₄N), fenantrenos (C₀₋₂ P) y esteranos (Est.) (tabla 21) (Larter *et al.*, 2012; López, 2014).

Tabla 21. Puntuaciones de MANCO para los crudos de FRAMOLAC y el mene de Los Menales

Area	Pozo	Compuesto								MN2
		N + MN	C ₂ N	Alquil-tol	Ester.	C ₃ N	MDBT	C ₄ -N	C ₀₋₂ P	
Moporo tierra	TOM-0013	2	2	1	1	0	0	0	0	396
	TOM-0018	3	2	1	1	0	0	0	0	396
	TOM-0019	2	2	1	1	0	0	0	0	396
La Ceiba	CEI-0004	2	2	1	1	0	0	0	0	396
	CEI-0005	3	2	1	1	0	0	0	0	396
Franquera	FRA-0008	3	2	2	2	0	0	0	0	447
Los menales	MENE	3	3	4	3	3	2	2	2	947

MN2= Nivel de biodegradación (Número MANCO 2)

La distribución de los compuestos antes mencionados es la misma para las siguientes muestras de crudo pertenecientes al área de FRAMOLAC (TOM-0013, TOM-0019 y CEI-0004) (tabla 21) difiriendo de las del TOM-0018, y CEI-0005 en la distribución de los N+MN y en la del FRA-0008 en la distribución de los N+MN y los esteranos. Para el caso del crudo del FRA-0008, los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₂₉

muestran una disminución cuando es comparado con las señales del pregnano y homopregnano; por lo tanto, su número de Manco varía 53 unidades con respecto a las demás muestras de FRAMOLAC.

Por otra parte, la muestra de mene presenta un puntaje mayor, dado al mayor grado de biodegradación de casi todos los compuestos, exceptuando la degradación de los N+NM y de los esteranos, los cuales presentan en la escala de MANCO la misma puntuación de tres (3) que los N+MN de las muestras de TOM-0019, CEI-0005, FRA-0008 y de los esteranos de la muestra del FRA-0008 (tabla 21).

En cuanto a los naftalenos y la serie de los alquilnaftalenos observados en los iones m/z 128 + 142, 170 y 184, ha sido demostrado que para crudos no biodegradados la abundancia relativa de estos compuestos decrece desde C_0N (naftaleno) hasta C_4N (tetrametilnaftaleno), donde los procesos de biodegradación los alteran en éste mismo orden $C_0N > C_1N > C_2N > C_3N > C_4N$, debido a que las bacterias tienen una preferencia en degradar aquellos homólogos aromáticos que contengan un menor número de carbonos en la cadena lateral (Bao y Zhu, 2009). Por otra parte, también ha sido evidenciado que aquellos naftalenos con sustituyentes en posiciones β - son más susceptibles a la biodegradación que aquellos son sustituyentes en posiciones α - (Volkman *et al.*, 1984; van Aarssen *et al.*, 1999).

Para todas las muestras analizadas pudo observarse la ausencia total del naftaleno, reconociéndose los metilnaftalenos (figura 46). La no presencia del naftaleno puede deberse a la alta susceptibilidad de éste a los procesos de biodegradación, el cual es removido del crudo antes de los isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) (Volkman *et al.*, 1984). De acuerdo a esto, la variación en la puntuación asignada para los N+MN estuvo basada principalmente en las señales de los metilnaftalenos.

La señal de distribución de los metilnaftalenos en crudos no alterados corresponde a 2-metilnaftaleno > 1-metilnaftaleno. Asimismo, en los fragmentogramas analizados para todas las muestras, el 2-metilnaftaleno presenta

una señal menor que la del 1-metilnaftaleno asociado a los procesos de biodegradación, debido a que el 2-metilnaftaleno es más susceptible. (Volkman *et al.*, 1984). Tomando en cuenta estos criterios, fue asignado un valor de clase dos (2) a los crudos cuyas señales de metilnaftalenos eran relativamente altas (TOM-0013, TOM-0019 y CEI-0004) (figura 47) y un valor de clase de 3 a los crudos donde las señales de los metilfenantrenos eran relativamente bajas pero que aún podían identificarse (TOM-0018, CEI-0005, FRA-008 y MENE) (figura 48). En el anexo 6 son mostrados el resto de los fragmentogramas.

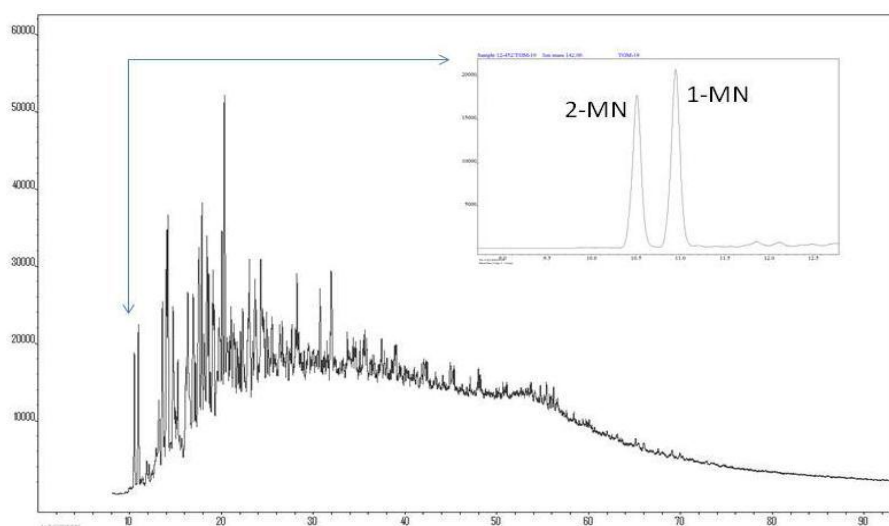


Figura 47. Fragmentograma m/z 128+146 correspondiente a la muestra TOM-0019.

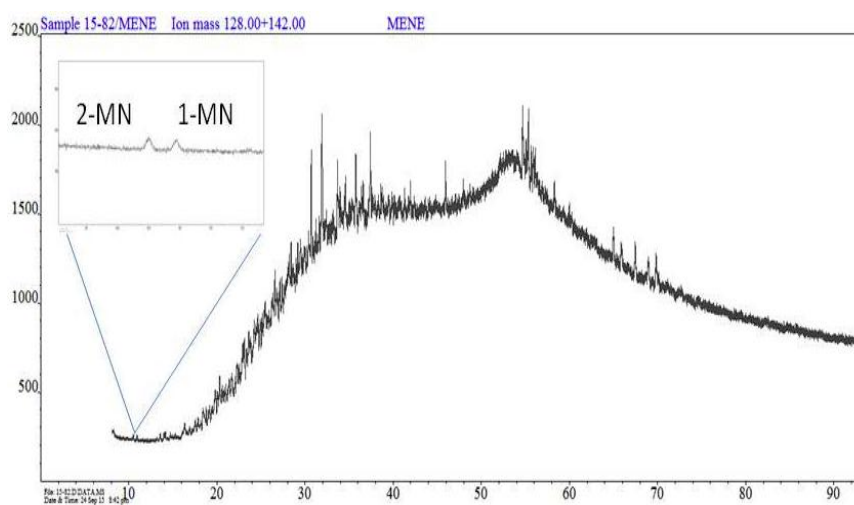


Figura 48. Fragmentograma m/z 128+146 correspondiente a la muestra de mene.

Con respecto a los dimetilnaftalenos, los cuales son compuestos menos resistentes a la biodegradación (ión m/z 156) (figura 49), sus isómeros metilados presentan una mayor susceptibilidad con sustituyentes en posiciones $\alpha\beta$ (1,2-; 1,3-; 1,6- y 1,7-) y $\beta\beta$ (2,3-; 2,6- y 2,7-), a pesar que son los más estables térmicamente. Por otro lado, los isómeros metilados más resistentes a la biodegradación y a su vez menos estables térmicamente, son aquellos con los sustituyentes en posiciones $\alpha\alpha$ (1,4-; 1,5- y 1,8-) (Volkman *et al.*, 1984; van Aarssen *et al.*, 1999).

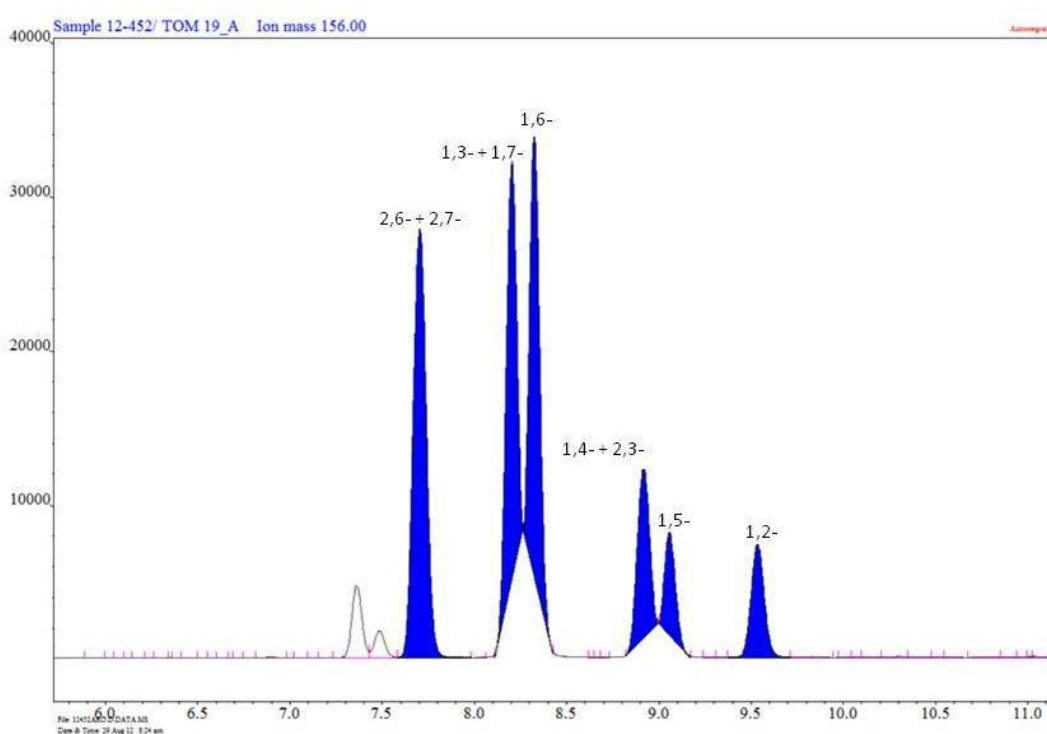


Figura 49. Fragmentograma m/z 156 correspondiente a la muestra TOM-0019.

En la figura 49, no existe un patrón característico de biodegradación de acuerdo a lo antes explicado, aunque la disminución de las señales correspondientes a los isómeros menos estables es apreciable; sin embargo, teniendo en cuenta que el patrón de distribución del naftaleno y la serie de los alquilnaftalenos decrece desde C_0N hasta C_4N , fue determinada la suma de los iones m/z 156 + 170 (figura 50) en donde es observada una disminución de las señales representativas de los dimetilnaftalenos con respecto a la señal de los trimetilnaftalenos ($C_2N < C_3N$); por lo tanto, fue asignado un valor de clase dos (2) a

los C_2N , lo cual indica una biodegradación moderada de éstos compuestos en el crudo.

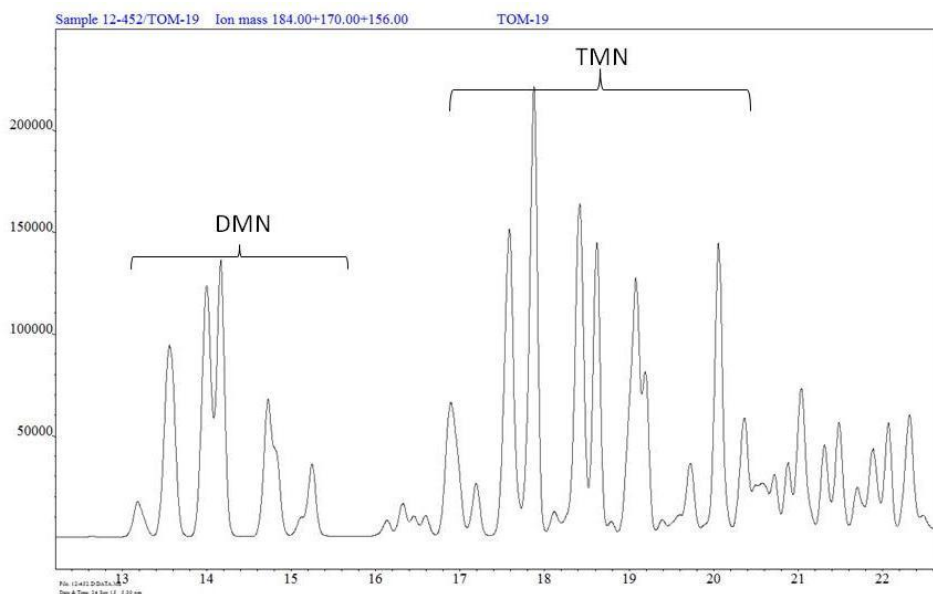


Figura 50. Fragmentograma m/z 156+170 correspondiente a la muestra TOM-0019.

En el caso de la muestra de mene, la misma presenta el mismo patrón de distribución que las muestras de crudo del área de FRAMOLAC, con una baja abundancia en referencia a los trimetilnaftalenos (figura 51).

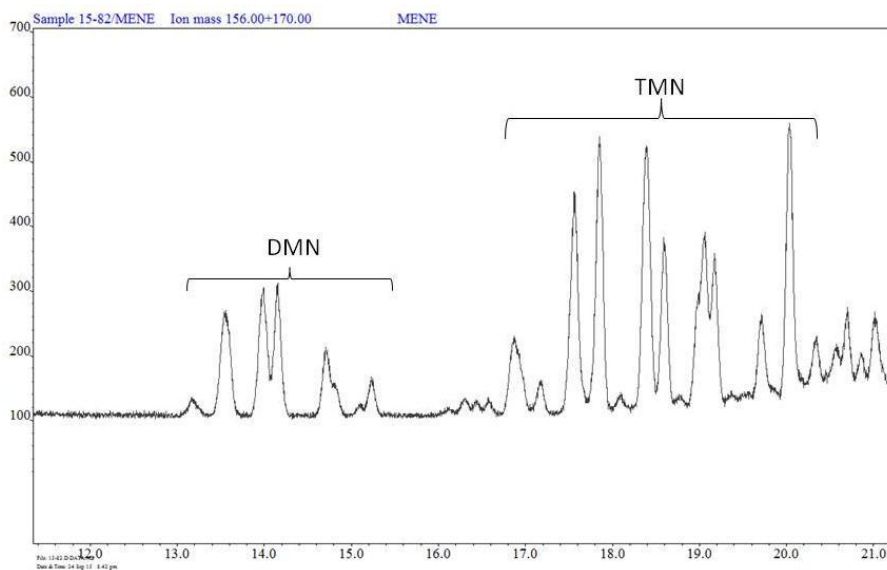


Figura 51. Fragmentograma m/z 156+170 correspondiente a la muestra de mene.

Fundamentado en lo anterior, fue asignado la puntuación de estos compuestos pertenecientes a la fracción de aromáticos del mene, basándose en su abundancia relativa con respecto a otras señales presentes en el fragmentograma del ión m/z 156 indicadas con una flecha (figura 52) que en comparación a las demás muestras de FRAMOLAC es notada una baja abundancia de los C_2N del mene, dándole un valor de clase tres (3) a estos compuestos. El resto de los fragmentogramas correspondientes al ión m/z 156 pueden detallarse en el anexo 7.

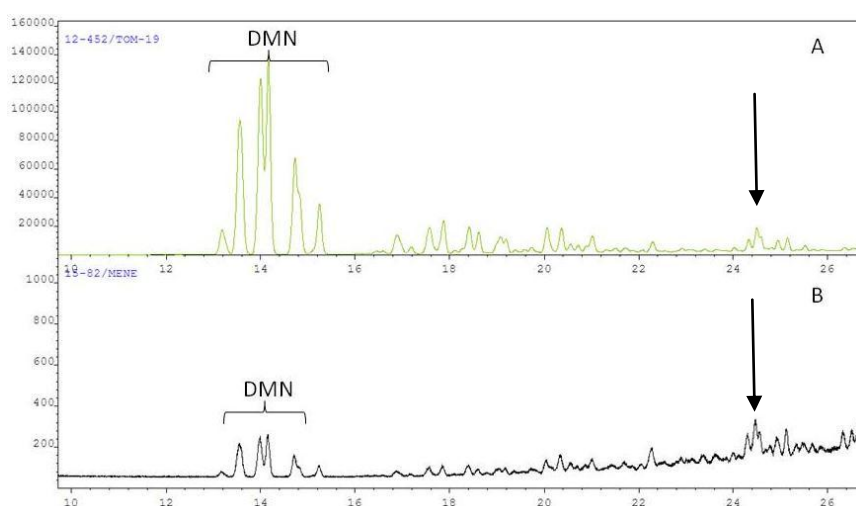


Figura 52. Fragmentograma m/z 156 correspondiente a: A) TOM-0019 y B) MENE.

La serie de *n*-alquiltoluenos representan compuestos evidenciados en el ión m/z 105 (anexo 8), donde pueden observarse tripletes asignados como la serie de homólogos *m*-, *p*- y *o*-alquiltoluenos (figura 53) (Albaigés *et al.*, 2013). Dentro de esta serie de *n*-alquiltoluenos, la susceptibilidad a la degradación de los diferentes homólogos corresponde a un orden $m \rightarrow p \rightarrow o$ -, siendo el patrón original para un crudo no biodegradado el siguiente: $o \rightarrow m \rightarrow p$ - (Albaigés *et al.*, 2013).

La mayor resistencia del homólogo *o*-alquiltolueno viene relacionada a que es el menos estable térmicamente. En la figura 53 es observada una disminución de la señal correspondiente al homólogo *m*-alquiltolueno, asociándolo a efectos de la biodegradación. Sin embargo, en la distribución de la serie completa de los *n*-

alquiltoluenos puede notarse una buena conservación de los mismos en los crudos de FRAMOLAC; por lo tanto, le fue asignado un valor de clase uno (1).

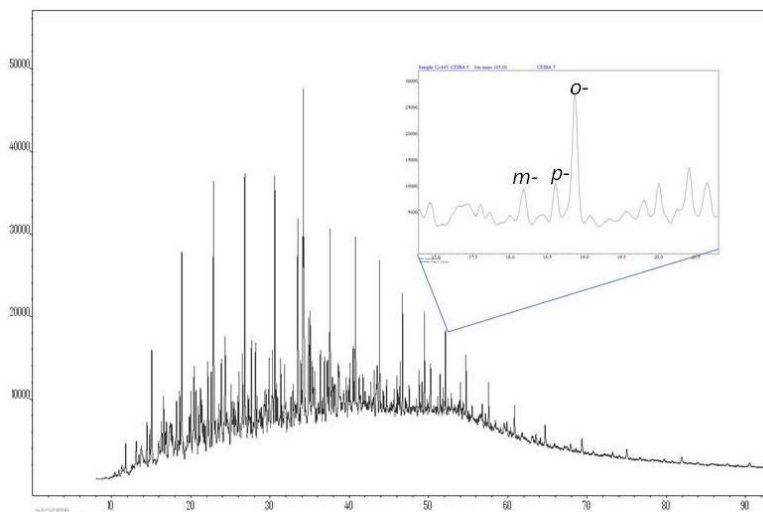


Figura 53. Fragmentograma ión m/z 105 correspondiente a la muestra CEI-0005.

En el caso de la muestra de mene (figura 54), se puede observar que la serie de *n*-alquiltoluenos han sido removidos completamente, por lo que se le asignó un valor de clase cuatro (4). La señal que permanece en el fragmentograma correspondiente al ion m/z 105 de la muestra de mene representa el compuesto 1-metil-3-fitanilbenzeno, el cual es más resistente a los procesos de biodegradación que los *n*-alquiltolueno (Albaigés *et al.*, 2013).

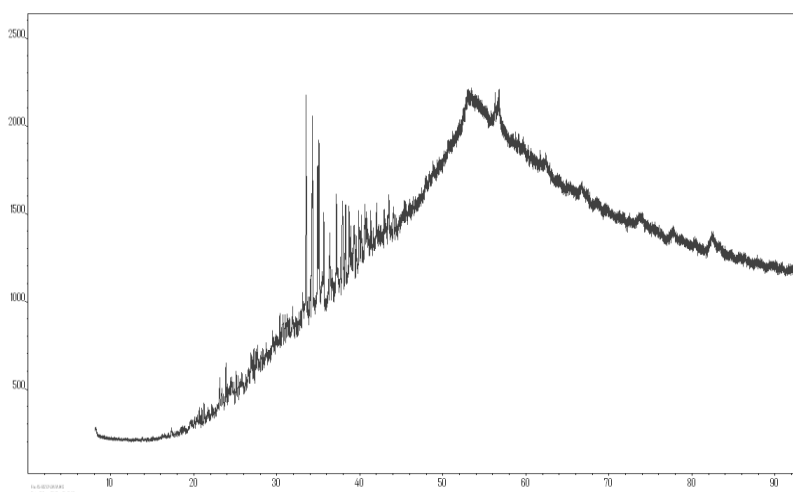


Figura 54. Fragmentograma ión m/z 105 correspondiente a la muestra de mene.

Los esteranos de las muestras del área de FRAMOLAC a excepción de la muestra del pozo FRA-0008 permanecen conservados pero con un alta intensidad en la señal correspondiente a pregnano y homopregnano (más resistentes a la biodegradación) asignándose un valor de clase uno (1), y por otra parte la muestra FRA-008 y la muestra de mene un valor de clase tres (3).

Por otra parte, los trimetilnaftalenos presentan como isómeros más resistentes a la biodegradación aquellos con los sustituyentes en posición $\alpha\beta\alpha$ (1,3,5-; 1,4,6-; 1,2,4- y 1,2,5-) (anexo 9), los cuales a su vez son los menos estables térmicamente. Los fragmentogramas de los trimetilnaftalenos de las muestras de crudo del área de FRAMOLAC presentan una distribución de crudos no biodegradados con madurez intermedia (figura 55) (van Aarssen *et al.*, 1999), con una abundancia normal con respecto a los tetrametilnaftalenos ($C_3N > C_4N$). Considerando lo anterior, fue establecido un valor de clase de cero (0), es decir, como no biodegradados.

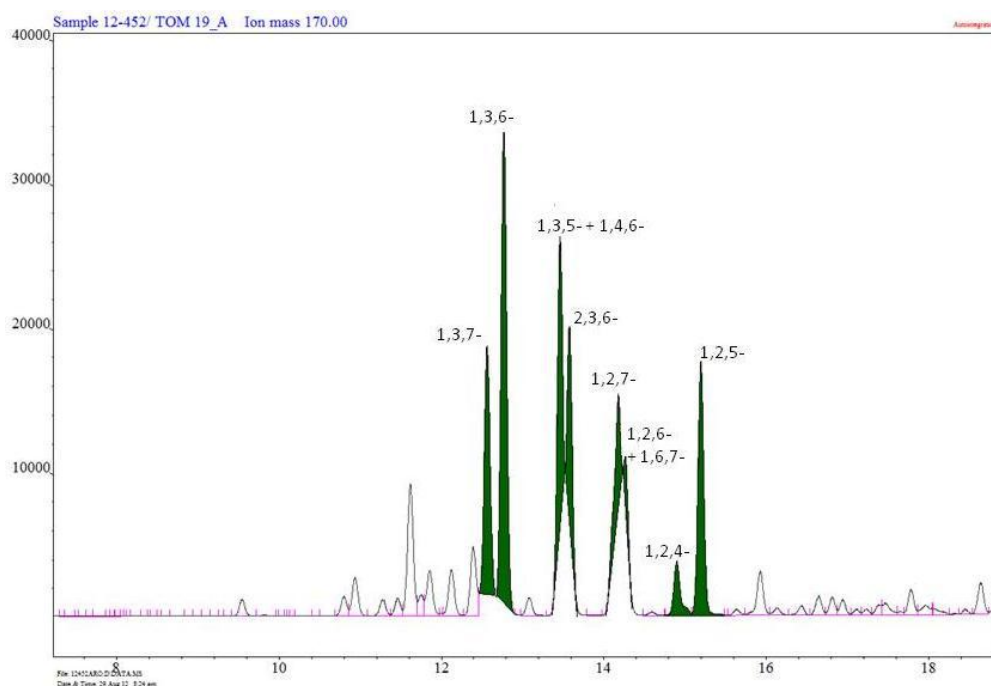


Figura 55. Fragmentograma m/z 170 correspondiente a la muestra TOM-0019.

Para el mene, se ve un aumento relativo de las señales de los isómeros más resistentes a la biodegradación (1,3,5-; 1,4,6-; 1,2,4- y 1,2,5-) con respecto a aquellos más inestables (figura 56), esto indica que los procesos de biodegradación han alterado los trimetilnaftalenos de la muestra de mene hasta un punto en donde éstos presentan una abundancia menor a los tetrametilnaftalenos (figura 57), fijándose un valor de clase de tres (3) en nivel de biodegradación.

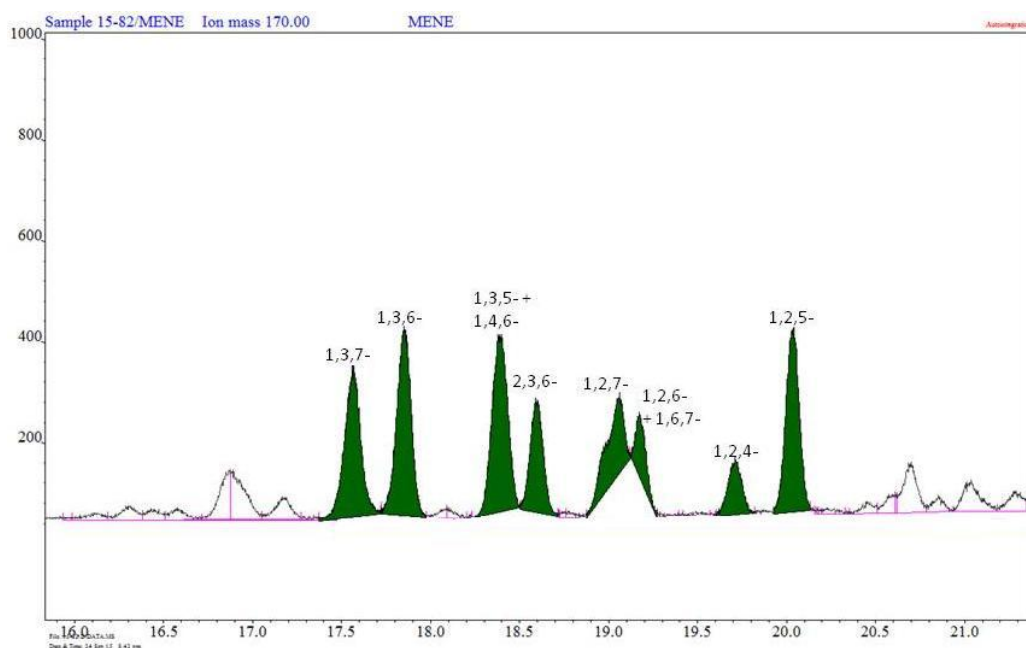


Figura 56. Fragmentograma m/z 170 correspondiente a la muestra de mene.

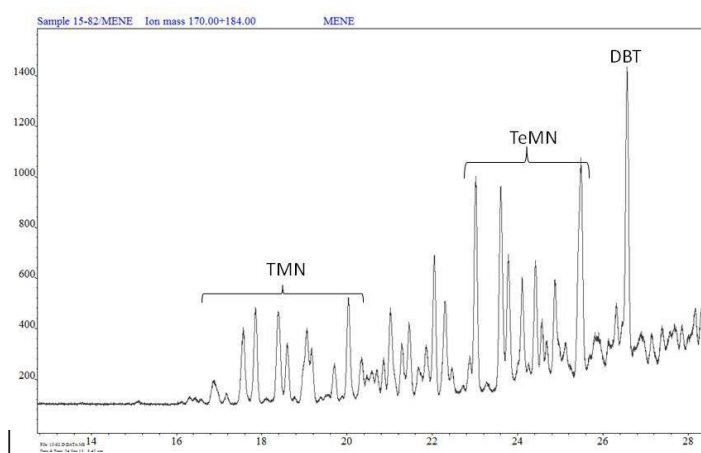


Figura 57. Cromatograma m/z 170+184 correspondiente a la muestra de mene.

Los metildibenzotiofenos pertenecientes a las muestras del área de FRAMOLAC muestran una distribución de 4-MeDBT > 3+2-MeDBT > 1-MeDBT (figura 58), estas señales se conservan y presentan una alta intensidad. por lo tanto se puede observar que no se encuentran biodegradados. En este sentido, su valor de clase es de cero (0).

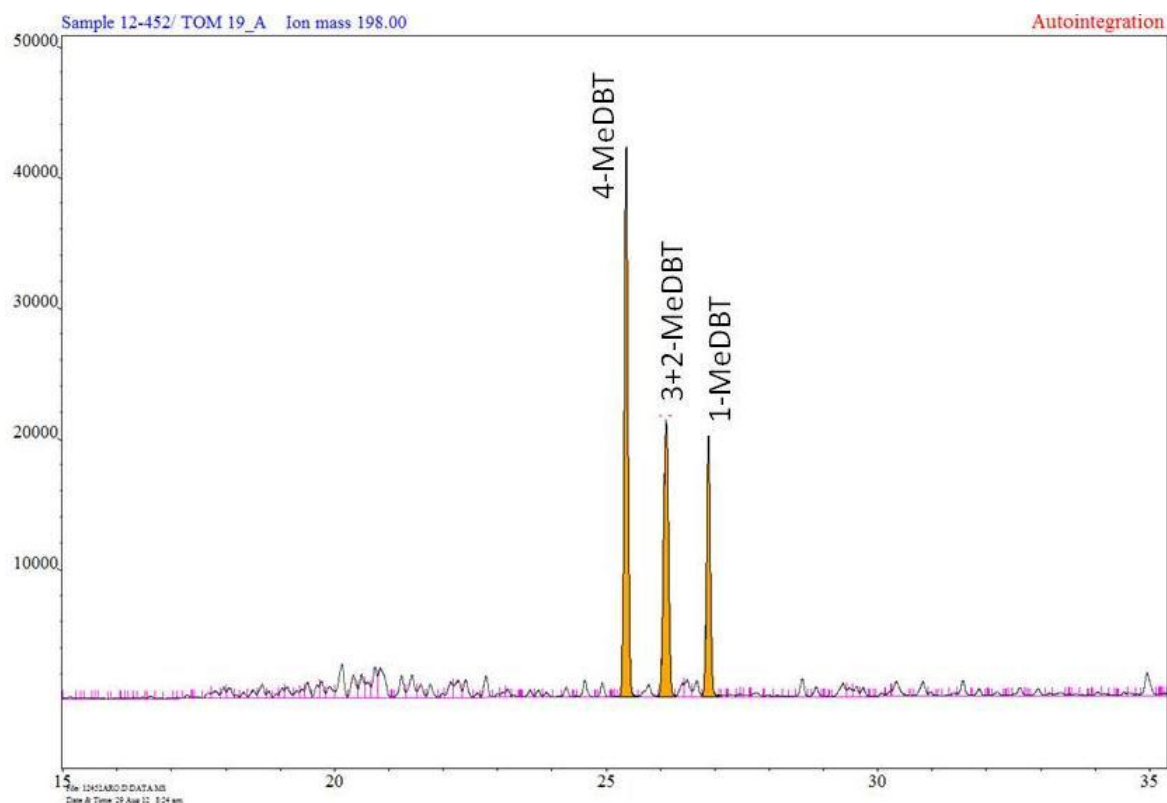


Figura 58. Cromatograma m/z 198 correspondiente a la muestra de la muestra TOM-0019

En el caso de la muestra de mene, la distribución de los metildibenzotiofenos es 4-MeDBT > 3+2-MeDBT < 1-MeDBT (figura 59), por lo tanto su variación con respecto a los de FRAMOLAC es debida a los proceso de biodegradación, donde se ven más afectados aquellos isómeros más estables térmicamente (4-MeDBT y 3+2-MeDBT) (Bao y Zhu, 2009), pasando de una distribución en escalera (crudos FRAMOLAC), a una distribución en forma de V (muestra de mene). En en anexo 10 están presentes los demás fragmentogramas m/z 198

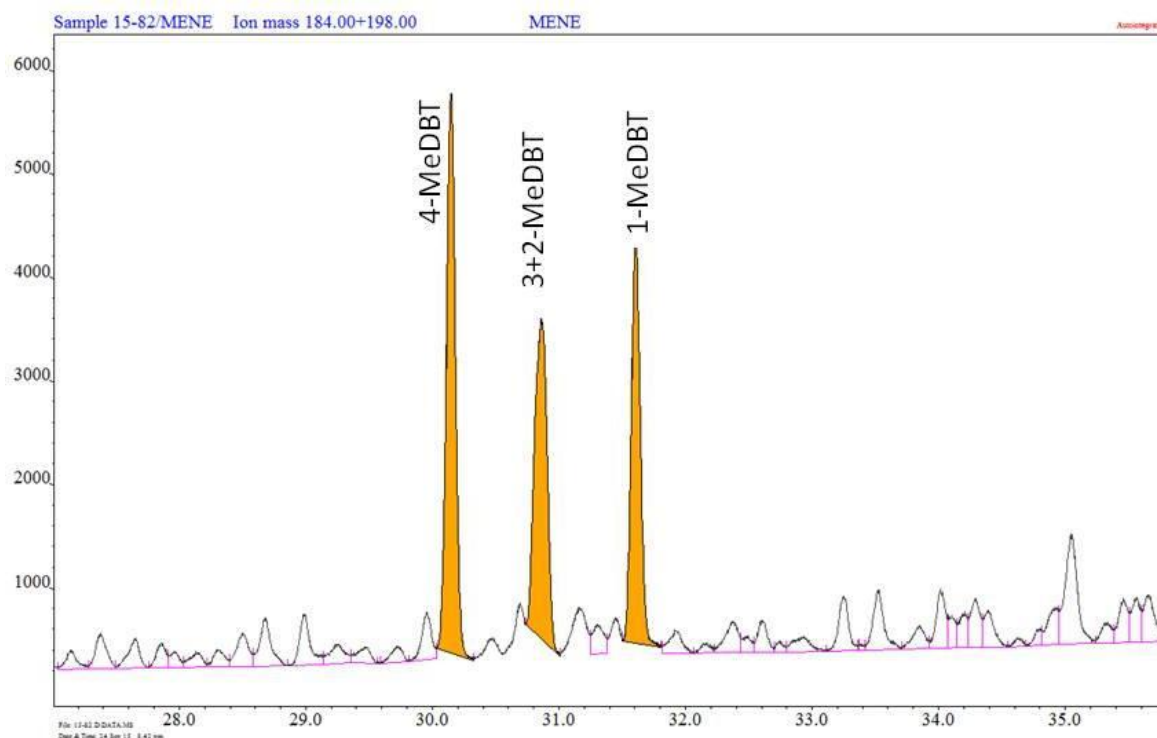


Figura. 59. Cromatograma m/z 198 correspondiente a la muestra de la muestra de mene.

Los últimos alquilnaftalenos son los tetrametilnaftalenos (TeMN o C_{4N}) (anexo 11), en donde sus isómeros más susceptibles son aquellos con los sustituyentes en posiciones $\alpha\beta\beta\beta$ (1,3,6,7-; 1,2,3,7- y 1,2,6,7) y $\beta\beta\beta\beta$ (1,2,3,6- y 2,3,6,7-) que corresponden a los isómeros más estables térmicamente.

Las muestras del área de FRAMOLAC muestran una distribución normal de los diferentes isómeros para un crudo de madurez media (van Aarssen *et al.*, 1999) (figura 60), lo que indica que los procesos de biodegradación no han afectado estos compuestos aromáticos, dándoles un valor de clase de cero (0).

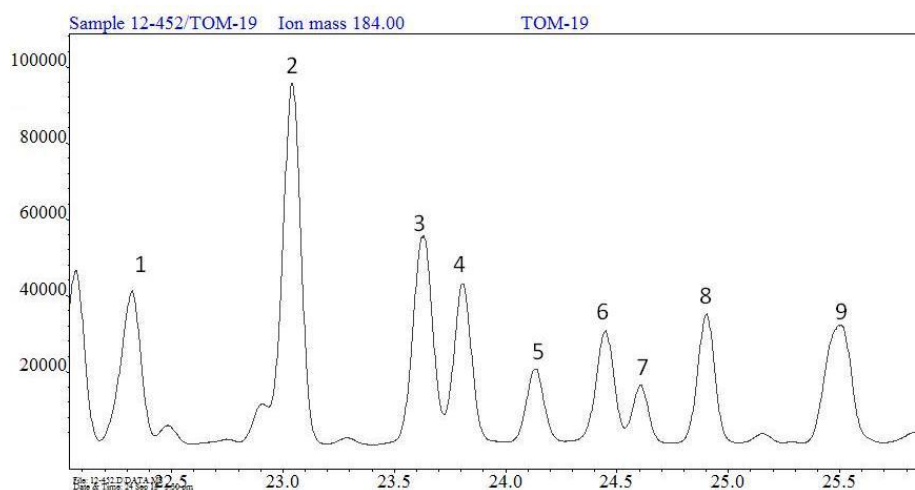


Figura 60 Cromatograma m/z 184 correspondiente a la muestra TOM-0019. 1: 1357TeMN, 2: 1367 TeMN, 3: 1246, 1247, 1467TeMN, 4: 1257 TeMN, 5: 2367 TeMN 6: 1267 TeMN, 7: 1237 TeMN, 8: 1236 TeMN, 9: 1256, 1235.

En el caso del mene (figura 61), es observado un aumento relativo de las señales de los isómeros menos estables térmicamente con los metil en posición 1,2,4,6-; 1,2,4,7-; 1,2,5,7-; 1,3,5,7-; 1,2,5,6- y 1,2,3,5-, debido a su resistencia a la biodegradación. Entre este incremento relativo de las señales se puede destacar el aumento de la señal del isómero con los metilos en posiciones 1,2,5,6- y 1,2,3,5-, el cual se ha demostrado que es el más resistente a la biodegradación (Bao y Zhu, 2009).

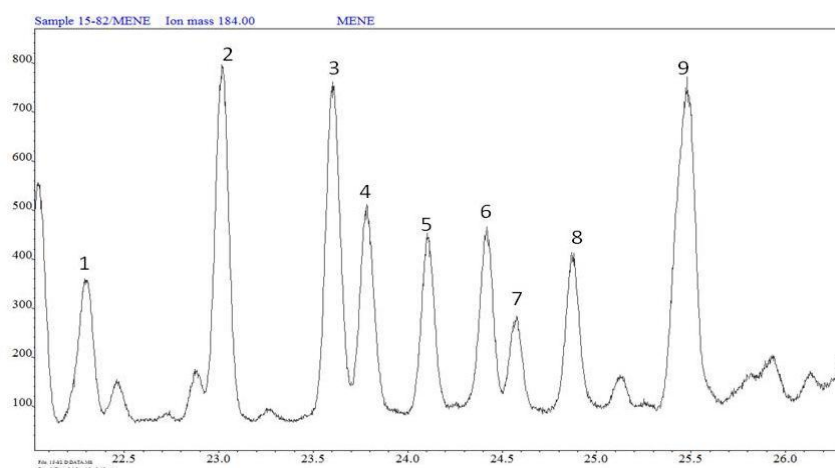


Figura 61. Cromatograma m/z 184 correspondiente a la muestra de la muestra de mene.

Previamente, índices como $Ts/(Ts+Tm)$ y los esteranos triaromáticos cuyos valores no son afectados por biodegradación, demostraron que la muestra de mene tiene una madurez similar a la de las muestras de FRAMOLAC, por lo tanto, puede asumirse que esta distribución (con predominancia del isómero menos estable térmicamente) es producto de una alteración del crudo en superficie por biodegradación, asignándole un valor de clase de tres (3).

Para evaluar el fenantreno y los alquilfenantrenos (anexo 12) es necesario conocer que su susceptibilidad a la biodegradación decrece con el grado de alquilación, por lo que el fenantreno es el primero en degradarse seguido de los metilfenantrenos y por último los dimetilfenantreno (Larter *et al.*, 2012).

En el fragmentograma de la muestra TOM-0019 (figura 62), el fenantreno y los alquilfenantrenos están conservados; en este sentido, fue establecido una puntuación de 0.

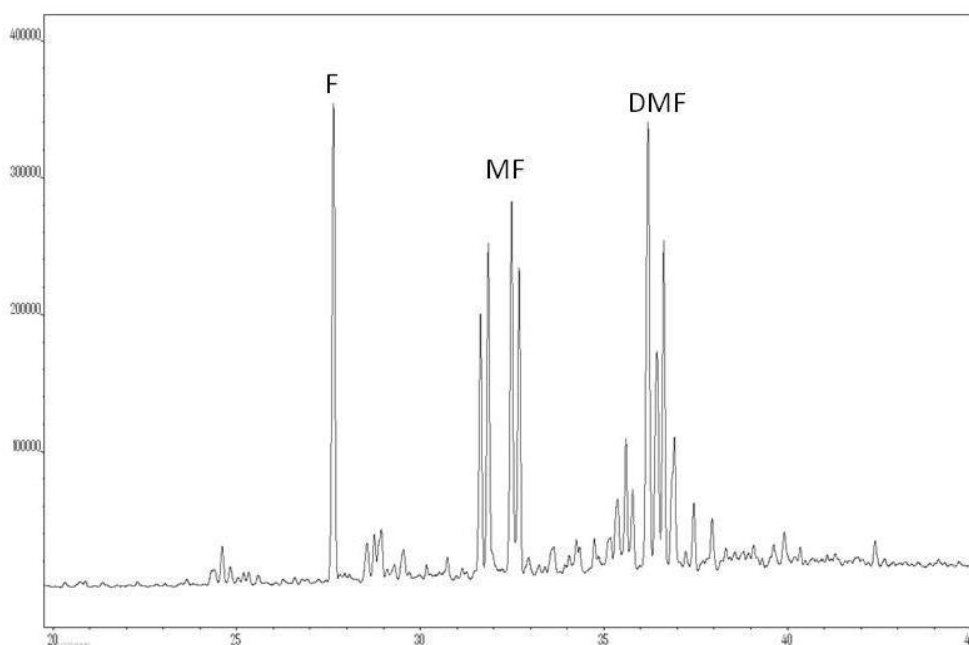


Figura 62. Cromatograma m/z 178+192+206 correspondiente a la muestra de la muestra TOM-0019. F= Fenantreno; MF= Metilfenantreno; DMF= Dimetilfenantreno

Respecto a la muestra de mene, la misma evidencia la alteración del fenantreno y alquilfenantrenos, con la remoción casi total del fenantreno (figura 63), por lo que se ha valorado como tres (3).

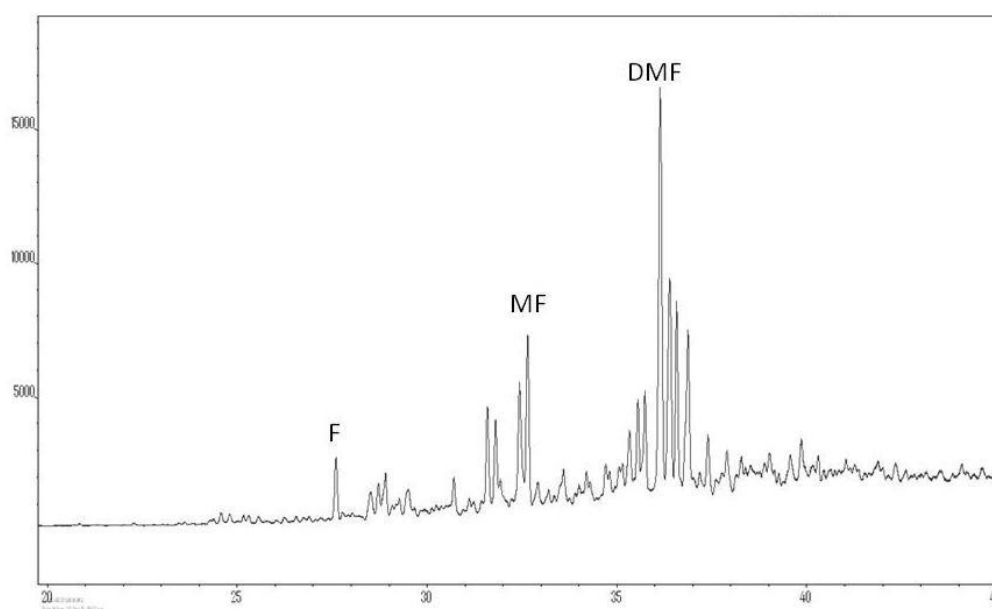


Figura 63. Cromatograma m/z 178+192+206 correspondiente a la muestra de la muestra de mene

Basado en lo anteriormente expuesto, la escala de Manco permite establecer tres niveles de biodegradación: el primero con un valor de 396 para las muestras TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004 y CEI-0005, el segundo con un valor de 447 para la muestra del FRA-0008 y el tercero con un mayor grado de biodegradación para la muestra de mene de Los Menales (947).

7.4.2.4 Relación del hopano C_{30} y el terpano tricíclico C_{23-3} con la biodegradación

Basándose en la susceptibilidad del C_{30} hopano y la resistencia del terpano tricíclico C_{21-3} y C_{23-3} con respecto a los procesos de biodegradación fue graficado el C_{30} hopano normalizado con el terpano tricíclico C_{21-3} en función del terpano tricíclico C_{23-3} normalizado con el C_{30} hopano utilizando las muestras de esta investigación y

56 muestras de crudo de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez” (Nuñez, 2015), con el fin de proponer una nueva relación ($C_{30}\text{hopano}/C_{23-3}$) como un parámetro indicador de biodegradación en los terpanos.

En la figura 64, puede observarse que existe una buena relación entre la disminución del C_{30} hopano y el incremento relativo del C_{23-3} con la biodegradación de los terpanos, confirmando que la relación $C_{30}\text{hopano}/C_{23-3}$ es un buen indicador de biodegradación. Los valores de cada relación utilizada se encuentran en el apéndice 4.

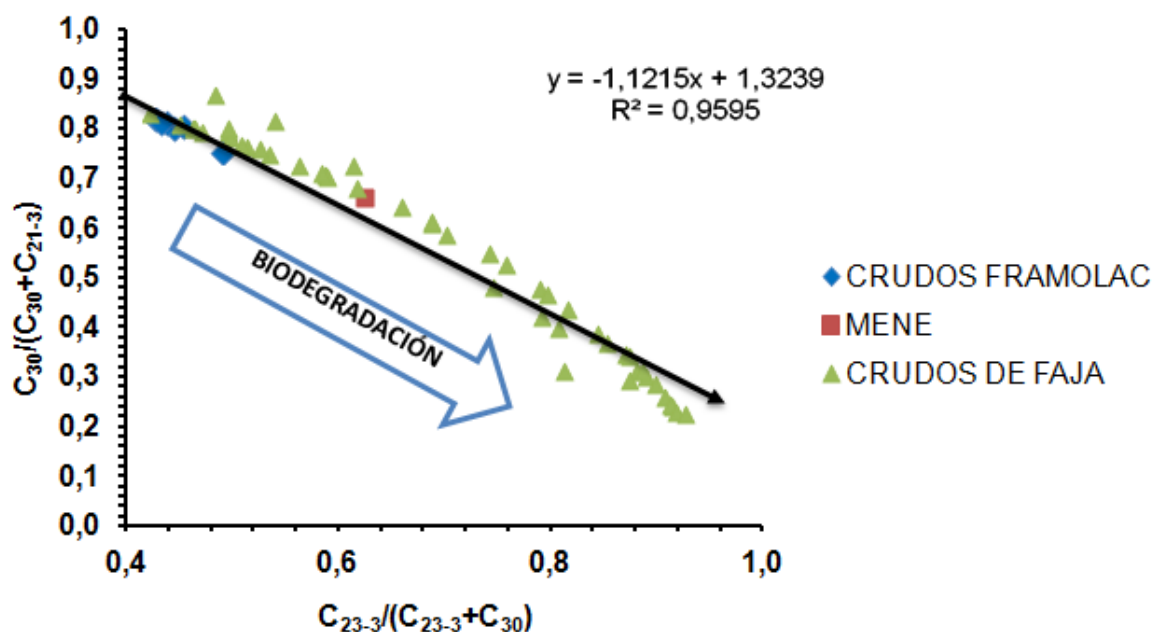


Figura 64. Relación del hopano C_{30} y el terpano tricíclico C_{23-3} con la biodegradación

7.4.2.5 Terpanos y escala de biodegradación de Manco (PM 4-8)

De acuerdo a Peter *et al.* (2005), la susceptibilidad de los hopanos, esteranos y los isómeros individuales de los homohopanos, es variable, la cual es dependiente de los procesos microbiales, como por ejemplo, variaciones en las condiciones ambientales y la población de bacterias, dado que en algunos casos ha sido

observado en crudos severamente biodegradados la remoción de los hopanos antes de los esteranos, mientras que en otros crudos también de igual nivel de biodegradación, la remoción de los hopanos ocurre luego de la alteración de los esteranos.

Basado en lo anterior, es propuesta la implementación de los terpanos (*m/z* 191), con el propósito de evaluar los niveles de biodegradación en crudos a partir de la escala de MANCO para una escala de Peter y Moldowan (1993) entre 4 y 8, dado que son de igual importancia que los esteranos a estos niveles de biodegradación; pudiendo contribuir a establecer diferencias con un mayor grado de resolución cuando las colonias de bacterias sean variantes

Basado en lo antes expuesto, se graficaron los niveles de biodegradación (escala de MANCO) en función del C₃₀ hopano normalizado con el terpano tricíclico C₂₁₋₃ (figura 65) y el terpano tricíclico C₂₃₋₃ normalizado con el C₃₀ hopano (figura 66) observando una buena correlación entre la disminución del C₃₀ hopano y el C₂₃₋₃ para las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales.

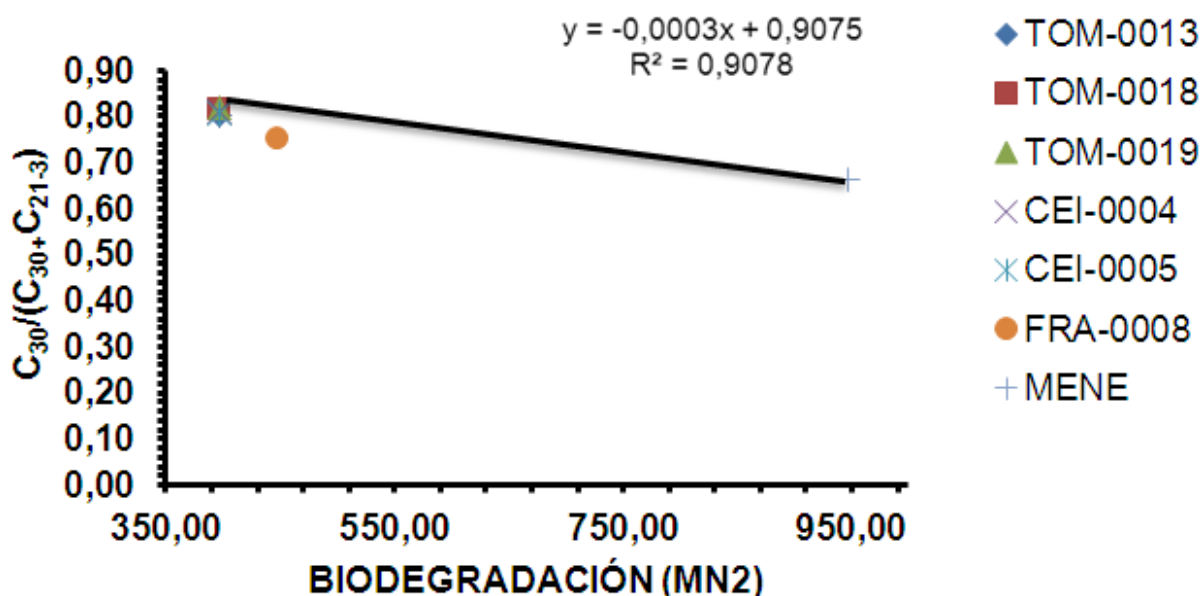


Figura 65. Relación entre el C₃₀ hopano y los niveles de biodegradación para las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales

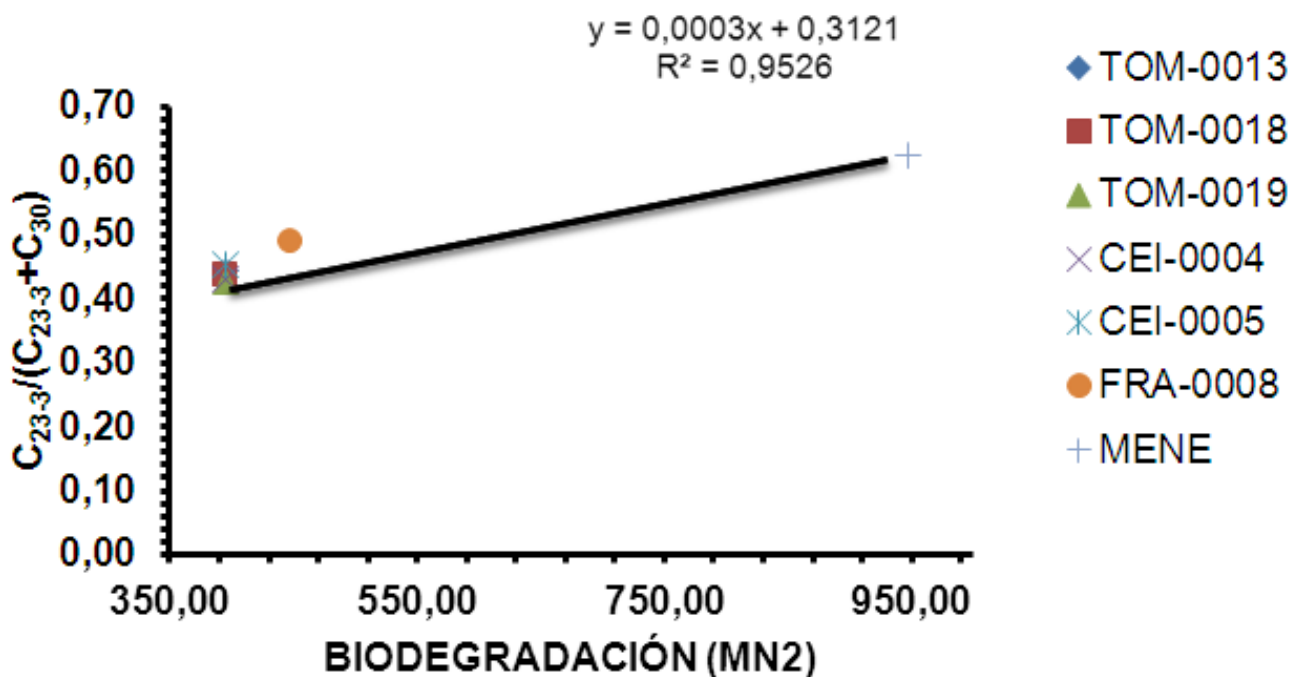


Figura 66. Relación entre el terpano tricíclico C_{23-3} y los niveles de biodegradación para las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales

7.4.2.6 Distribución de la biodegradación en FRAMOLAC

De acuerdo a los resultados obtenidos en cuanto a los niveles de biodegradación se planteó la posible dirección de la disminución de la biodegradación en el área de FRAMOLAC en sentido noreste suroeste (figura 67) permitiendo optimizar a futuro los esquemas de explotación. En este sentido, es propuesta la probabilidad de encontrar una mejor calidad de crudos en el suroeste de FRAMOLAC.

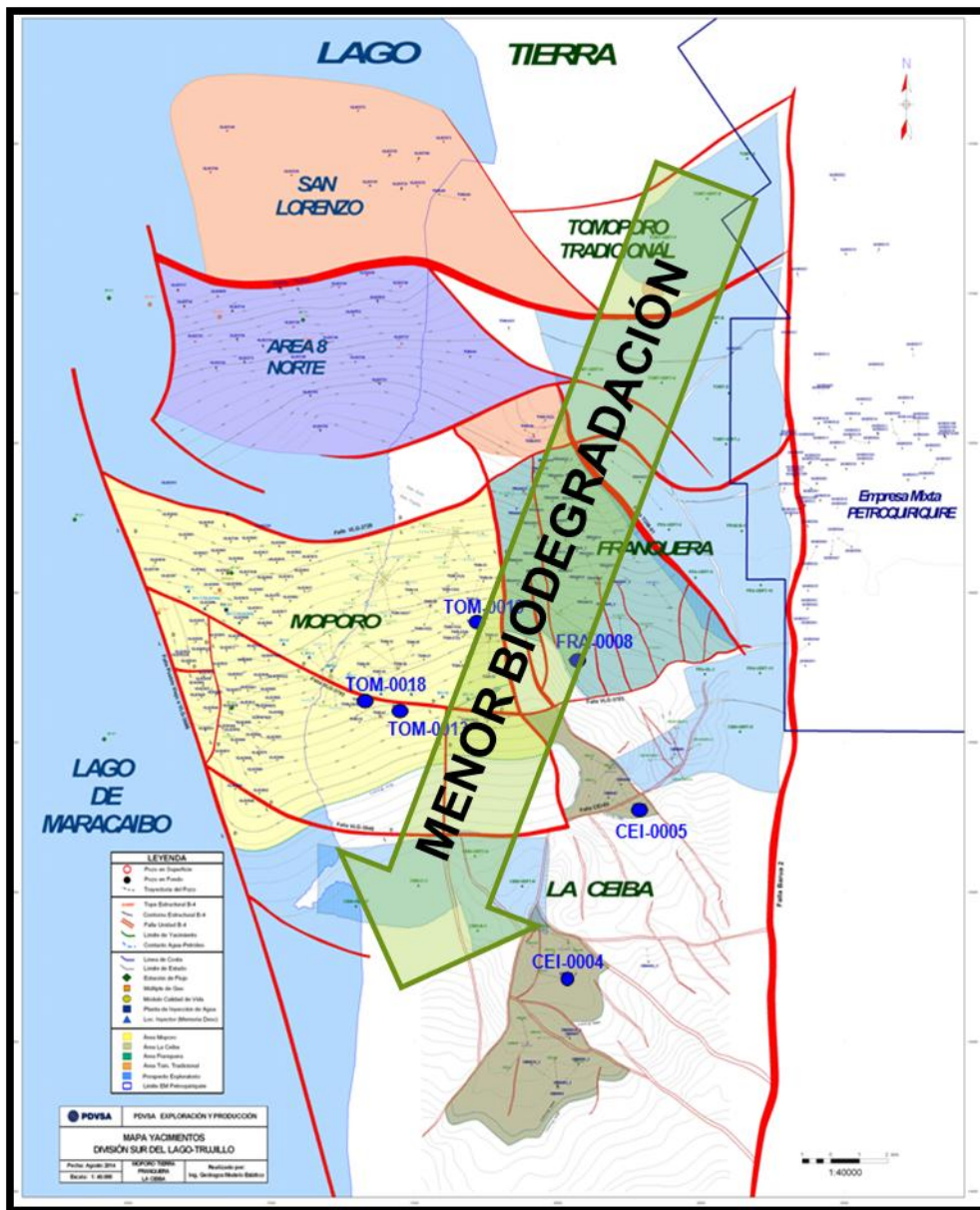


Figura 67. Distribución de la biodegradación en FRAMOLAC

7.5 Correlación crudo-crudo

La correlación entre los crudos fue realizada considerando el análisis elemental de vanadio y níquel e isotópico de carbono y azufre, sumado a la información obtenida a partir de los biomarcadores basado en el origen de la materia orgánica, condiciones paleoambientales de sedimentación y litología de la roca fuente.

7.5.1.1 Análisis elemental

Las concentraciones de vanadio y níquel para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC se encuentran entre 253-357ppm y 33-47ppm respectivamente, mientras que para el caso del mene las concentraciones tanto de vanadio como níquel son menores (177 y 20ppm), sin embargo, basándose en la relación V/Ni los crudos pueden agruparse en una misma familia, debido a la buena correlación que existe entre ellos ($R^2=0,9924$) (figura 68).

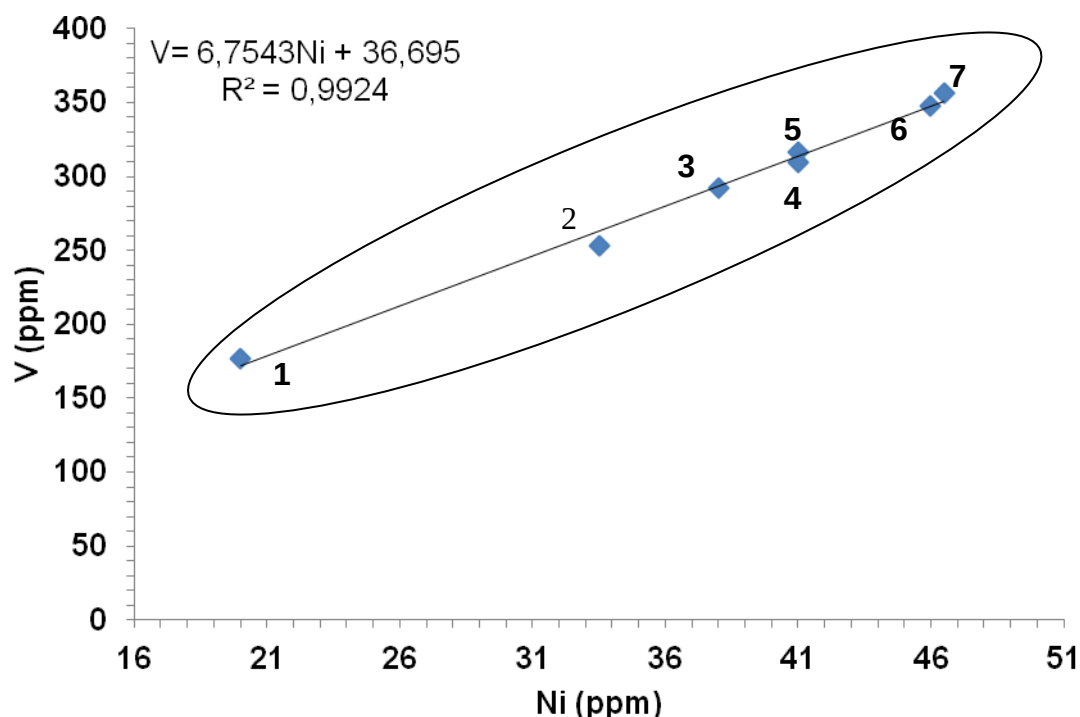


Figura 68. Gráfica de vanadio contra níquel para reconocer familias de crudos. 1=MENE, 2=TOM-0018, 3=TOM-0013, 4=FRA-0008, 5=TOM-0019, 6=CEI-0004, 7= CEI-0005.

7.5.2 Isótopos de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

Los valores isotópicos de carbono obtenidos para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene de Los Menales se encontraron entre -

26,32 a -25,16‰ con un promedio de -25,6 y una desviación estándar de $\pm 0,43$ (tabla 22, figura 69). De acuerdo a Chung *et al.*(1992), estos valores isotópicos corresponden principalmente a crudos marinos del Mesozóico, lo cual concuerda con las muestras analizadas cuya roca fuente es de edad cretácica.

Tabla 22. Valores isotópicos del $\delta^{13}\text{C}$ de los crudos provenientes de FRAMOLAC y Los Menales

Área	Pozo	$\delta^{13}\text{C}$
Moporo Tierra	TOM-0013	-25,24
	TOM-0018	-25,22
	TOM-0019	-25,16
La Ceiba	CEI-0004	-25,85
	CEI-0005	-26,32
Franquera	FRA-0008	-25,84
Los Menales	MENE	-25,57

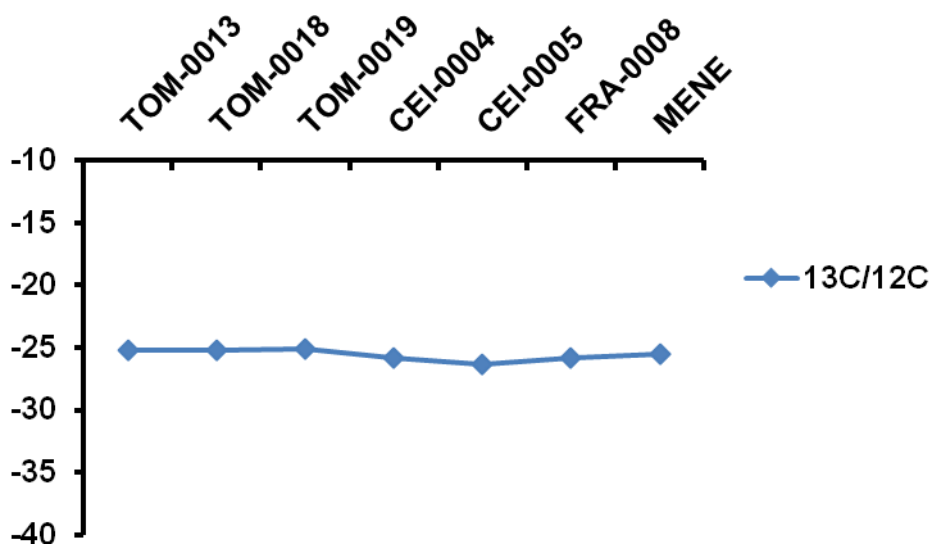


Figura 69. Relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para las muestras de crudos y la muestra de mene.

Los factores principales que controlan la composición isotópica son la fuente, la madurez y la biodegradación (Jia *et al.*, 2013). De acuerdo a la información obtenida a partir de los biomarcadores pudo determinarse que todas las muestras tienen un origen en común, y que también presentan una madurez similar, por lo que estos efectos son descartados para las muestras analizadas. Por otra parte, los niveles de biodegradación si muestran variación como lo ha sido explicado previamente en la escala biodegradación de MANCO. Al graficar los valores isotópicos de carbono obtenidos con respecto al grado de biodegradación (figura 70), se puede observar que no existe una correlación, ya que estos procesos enriquecen a los crudos en el isótopo más pesado (^{13}C) (Jia *et al.*, 2013), originando una relación isotópica más positiva, mientras que en las muestras analizadas las menos biodegradadas son las más ricas en el isótopo más pesado, por lo que no hay un control de estos valores por la biodegradación.

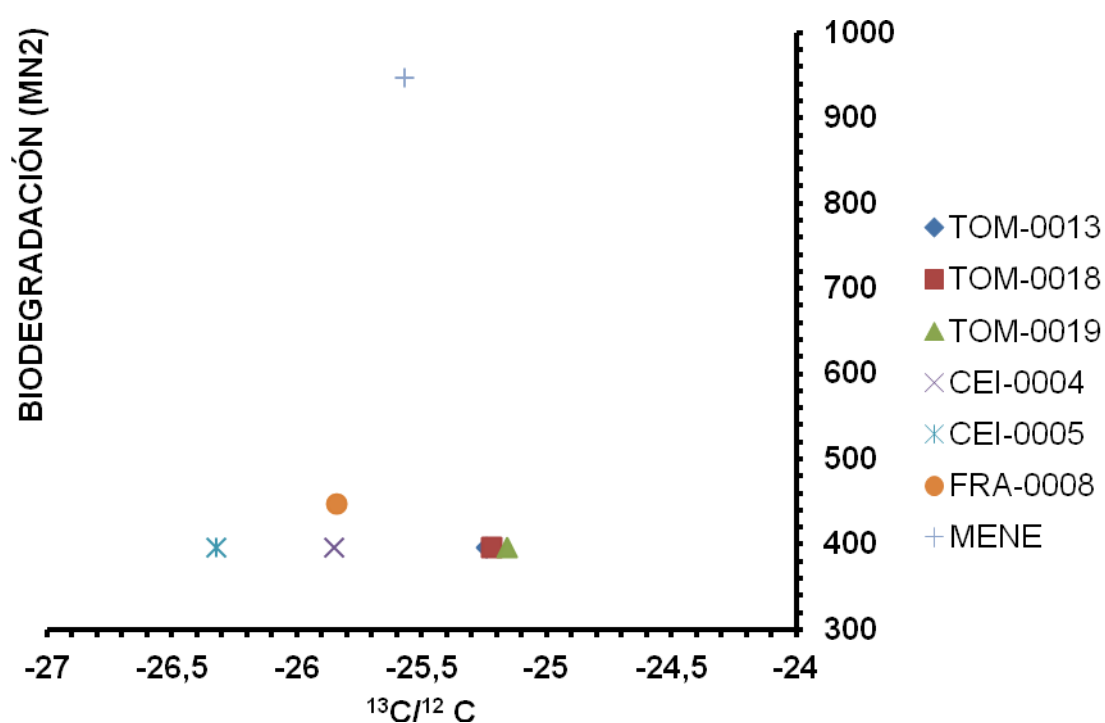


Figura 70. Relación entre el nivel de la biodegradación y las relaciones isotópicas de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para las muestras de crudos y la muestra de mene

Peters *et al.* (2005), indican que crudos con similar madurez y que estén genéticamente correlacionados, presentarán variaciones en su composición isotópica cercanas a 1‰. La mayor variación encontrada para las muestras estudiadas fue de 0,43‰, por lo que se puede inferir que estas muestras han sido generadas de una misma roca fuente.

7.5.3 Isótopos de azufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)

Los valores isotópicos de azufre obtenidos para las muestras de crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene de Los Menales variaron entre 5,21 y 8,05‰ con un promedio de 6,55‰ y una desviación estándar de 0,91‰ (tabla 23, figura 71) en donde las mayores diferencias se encuentran para las muestras TOM-0019 y CEI-0004.

Tabla 23. Valores isotópicos del $\delta^{34}\text{S}$ de los crudos provenientes de FRAMOLAC.

Área	Pozo	^{34}S
Moporo Tierra	TOM-0013	6,90
	TOM-0018	6,10
	TOM-0019	8,05
La Ceiba	CEI-0004	5,24
	CEI-0005	5,86
Franquera	FRA-0008	6,92
Los Menales	MENE	6,83

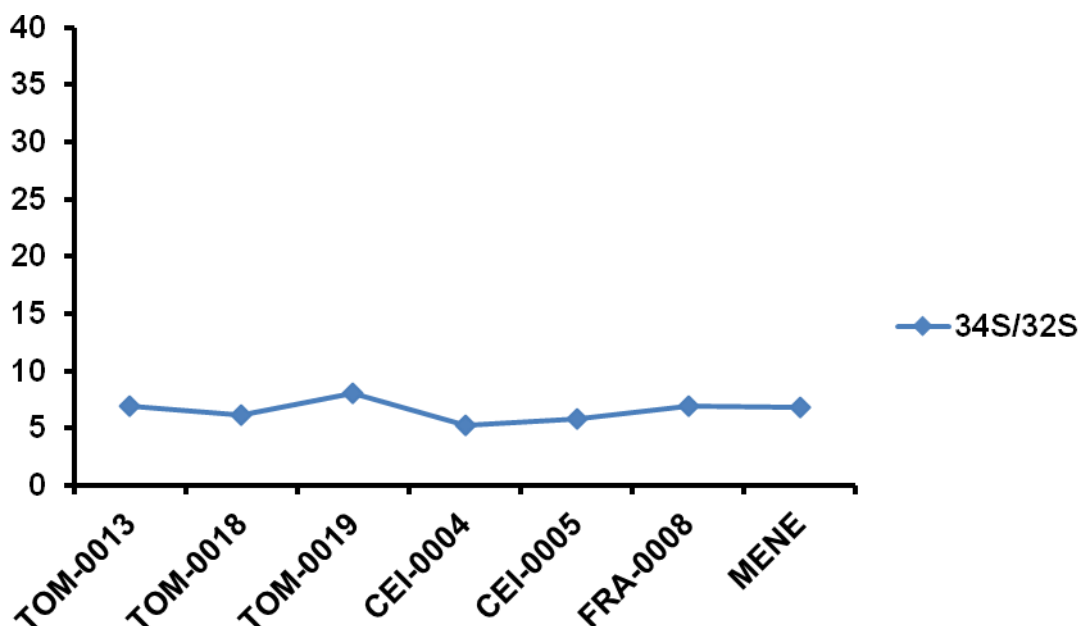


Figura 71. Relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ para las muestras de crudos y la muestra de mene

Estudios previos han propuesto que variaciones isotópicas de azufre pueden estar influenciadas por: (1) fuente de la materia orgánica, (2) madurez térmica, (3) la concentración de azufre en el crudo, (4) biodegradación y (5) sulfato reducción térmica o bacterial de compuestos azufrados (Gaffney *et al.*, 1979; Meháy *et al.*, 2009).

A partir del análisis de los biomarcadores, fracción C_{15}^{+} y elemental de vanadio y níquel se pudo determinar que las diferentes muestras provienen de un origen común, por lo que esto no puede ser el responsable de las variaciones encontradas para los valores isotópicos.

Por otra parte, estudios de laboratorio han demostrado que bajo ciertas condiciones, la liberación térmica de azufre a partir de la maduración térmica de la materia orgánica (querógeno, bitumen o crudo) puede afectar la composición isotópica de azufre de éstas (Amrani *et al.*, 2005) debido a efectos cinéticos ya que los enlaces $^{32}\text{S-C}$ son más fáciles de romper que los enlaces $^{34}\text{S-C}$, teniendo así un

enriquecimiento del isótopo más pesado, siempre y cuando no esté involucrado la reducción termoquímica del azufre (Meháy *et al.*, 2009). Sin embargo, el análisis previo de los biomarcadores ha demostrado que las muestras tienen un mismo nivel de madurez, por lo que el efecto térmico es descartado como el responsable de las variaciones en la composición isotópica de azufre de las muestras analizadas.

En cuanto a la concentración de azufre, de acuerdo a Tannenbaum *et al.* (1987) un incremento del contenido de azufre con la biodegradación puede conllevar a un aumento en los valores isotópicos de azufre en muestras de crudos, sin embargo, cuando se observan las variaciones de los valores isotópicos para cada muestra con respecto a sus concentraciones de azufre (figura 72), no se encuentra ninguna relación entre éstas.

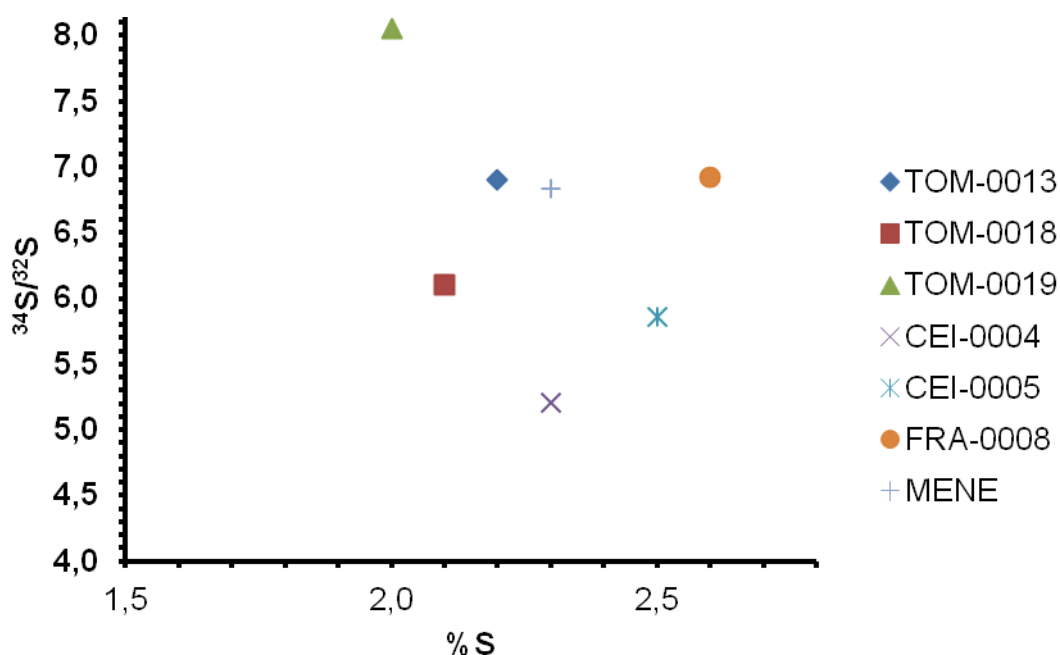


Figura 72. Relación entre la concentración de azufre y la composición isotópica de azufre para las muestras analizadas.

Por otra parte, los niveles de biodegradación encontrados a partir de la escala de biodegradación de MANCO sí presentan variaciones en las muestras estudiadas (tabla 21). Los efectos de la biodegradación tienden a incrementar los valores isotópicos debido a que hay una preferencia de las bacterias por remover el isótopo más liviano (^{32}S) (Meháy *et al.*, 2009). Sin embargo, al graficar los niveles de biodegradación con respecto a la composición isotópica ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) (figura 73), se observa que existe esta tendencia, ya que el valor más bajo y más alto para la composición isotópica de azufre (5,21 y 8,05‰) corresponden a las muestras menos biodegradadas, descartándose así un posible efecto por biodegradación.

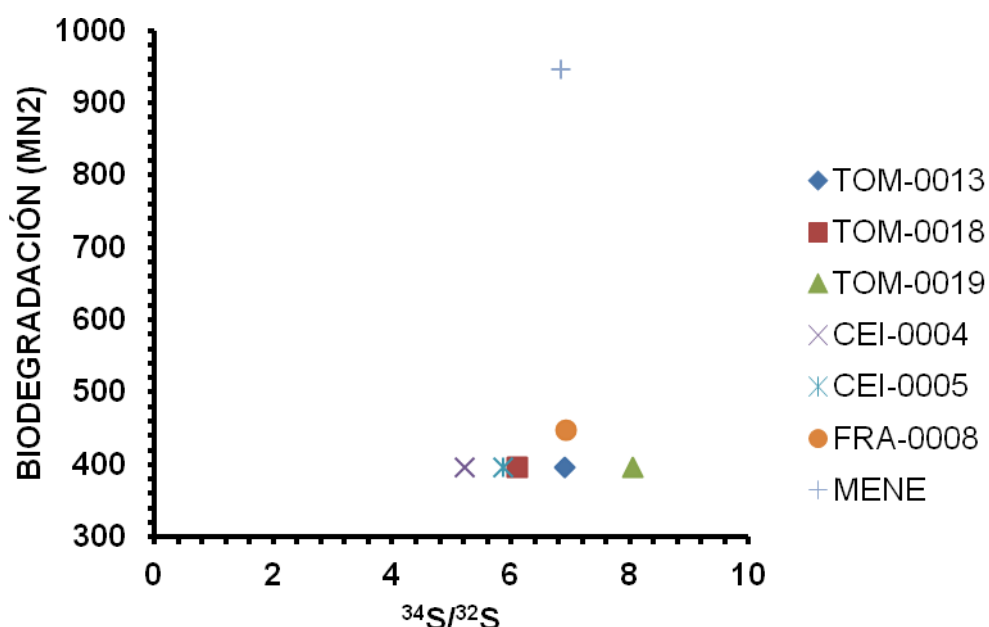


Figura 73. Composición isotópica contra nivel de biodegradación.

Por último, se tiene la posibilidad de que las muestras hayan presentado una alteración isotópica debido a procesos de sulfato reducción termoquímica o bacterial. Para el caso de la reducción bacterial, estudios previos han demostrado que en el caso de la biodegradación con presencia de la sulfato reducción, genera un decrecimiento en los valores isotópicos, por un enriquecimiento relativo del isótopo más liviano con respecto al crudo original; mientras que, los valores obtenidos para una sulfato reducción térmica, generalmente corresponden a un

incremento en la composición isotópica (Méhay *et al.*, 2009), a pesar de esto, para las muestras analizadas las variaciones de los valores isotópicos no superan el 1,5‰ pudiendo asumir así, que las muestras estudiadas tanto del área de FRAMOLAC como el mene de Los Menales tienen el mismo origen (Manowitz *et al.*, 1990).

7.5.4 Biomarcadores como herramienta de correlación

Las evidencias obtenidas a partir del análisis de la fracción C_{15}^{+} (distribución de *n*-alcanos, pristano/fitano, pristano/*n*- C_{17} y fitano/*n*- C_{18}), biomarcadores saturados (terpanos y esteranos) y aromáticos (metildibenzotiofeno y fenantreno) indican que el origen de la materia orgánica a partir de la cual se generaron los crudos del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales es marino asociada a una roca fuente de tipo lutita calcárea depositada en un ambiente marino anóxico.

Sumado a esto, el análisis elemental de vanadio y níquel junto con el análisis isotópico de carbono ($^{13}C/^{12}C$) y azufre ($^{34}S/^{32}S$) permitió establecer que todas las muestras de crudo del área de FRAMOLAC y la muestra de mene del área de Los Menales pertenecen a una misma familia (figura 62); por lo tanto, los crudos están correlacionados.

7.6 Aguas de formación

En esta sección se presenta la caracterización de los cuerpos de aguas asociados a los diferentes pozos analizados del área de FRAMOLAC a partir de los resultados obtenidos experimentalmente por Vásquez *et al.* (2015), Angulo (2015) y los obtenidos en ésta investigación correspondientes a la muestra de mene del área Los Menales mediante herramientas de la hidrogeoquímica como son los sistemas de clasificación de Sulin (1946), Stiff (1951) y Piper (1944). Éstos resultados se discuten y comparan entre sí, con la finalidad de determinar si las aguas se encuentran asociadas a un mismo origen.

La tabla 24 muestra la composición química de las aguas en estudio, pudiendo observarse como catión predominante el sodio y el potasio; mientras que para el caso de los aniones el cloruro, bicarbonato y acetato son los principales. Las concentraciones de bicarbonato para las muestras asociadas al área de FRAMOLAC fueron obtenidas por el método de titulación potenciométrica (Vásquez *et al.*, 2015) y corregida restando las concentraciones de acetato y formiato, debido a que el punto de equivalencia del bicarbonato es similar al del acetato, lo que ocasiona sobreestimaciones en las concentraciones de bicarbonato (Vásquez *et al.*, 2015; Angulo, 2015).

Tabla 24. Composición química (mg/L) de las aguas asociadas a las muestras de crudo del Área de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.

Pozo	TOM-0013	TOM-0018	TOM-0019	CEI-0004	CEI-0005	FRA-0008	MENE
Unidad	B4	B4	B1	B4	B4	B4	SUP
Na ⁺	1187	1056	1061	2216	2285	1131	350
Mg ²⁺	5,2	4,7	4,5	33	32	1,1	3,62
Ca ²⁺	3,9	9	9	91	73	8	16,7
Fe ²⁺	1	0,1	0,1	0,05	1	0,1	<5
K ⁺	133	110	108	89	165	38	10,05
CH ₃ COO ⁻	1034	857	818	441	756	174	<5
Cl ⁻	697	414	411	3875	3654	860	166
SO ₄ ²⁻	62,8	71	71,1	60,2	69,3	73,8	<5
HCO ₃ ⁻	326,5	840,17	882,65	207,77	78,32	1927,78	493,33
CO ₃ ²⁻	90	80	80	10	63	98	<5
Br ⁻	3,15	2,06	2,08	14,6	16	5	<5
COO ⁻	30,5	29,5	27,8	5	5	10	<5
% Desbalance	8	5	6	7	5	12	13

7.6.1 Clasificación de Sulin

La clasificación de Sulin (1946) se basa en el empleo de las relaciones Na^+/Cl^- , $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)/\text{SO}_4^{2-}$ y $(\text{Na}^+-\text{Cl}^-)/\text{Mg}^{2+}$ para determinar si el agua presente en el yacimiento es de tipo connata o meteórica. La tabla 25 resume los valores de las relaciones antes mencionadas para las muestras de agua analizadas, en donde se puede observar la presencia de agua connata del tipo clorurada sódica en los pozos CEI-0004 y CEI-0005 y agua meteórica del tipo bicarbonatada sódica para las demás muestras las cuales presentan también un bajo contenido de sustancias totales disueltas (SDT), inferior a 4500mg/L, típico de esta clase de aguas (Vázquez, 1998).

Tabla 25. Propiedades del agua asociada al mene de Los Menales y parte de las aguas del área de FRAMOLAC.

Área	Pozo	Características del agua en relación con el crudo	Na/C I	Na-Cl/ SO_4^{2-}	Na-Cl/Mg	Origen	Clasificación
Moporo Tierra	TOM-0013	Emulsión crudo en agua	1,70	7,80	94,23	Meteórico	Bicarbonatada sódica
	TOM-0018	Emulsión crudo en agua	2,55	9,04	136,60		
	TOM-0019	Emulsión crudo en agua	2,58	9,14	144,44		
La Ceiba	CEI-0004	Emulsión agua en crudo	0,57	-27,56	-50,27	Connato	Clorurada sódica
	CEI-0005	Emulsión agua en crudo	0,63	-19,75	-42,78		
Franquera	FRA-0008	Emulsión agua en crudo	1,32	3,67	246,36	Meteórico	Bicarbonatada sódica
Los Menales	Mene	Emulsión crudo en agua	2,11	>1	50,83		

7.6.2 Clasificación de Stiff

Por otra parte, las figuras de Stiff permiten clasificar las aguas de manera gráfica en base al contenido de las especies iónicas mayoritarias. De acuerdo a lo antes mencionado, el agua de formación analizada para las muestras de los pozos CEI-0004 y CEI-0005 se puede clasificar como clorurada sódica bicarbonatada, con una predominancia del ion cloruro (figura 74), mientras que las demás muestras pueden ser clasificadas como bicarbonatadas sódicas cloruradas (figura 75).

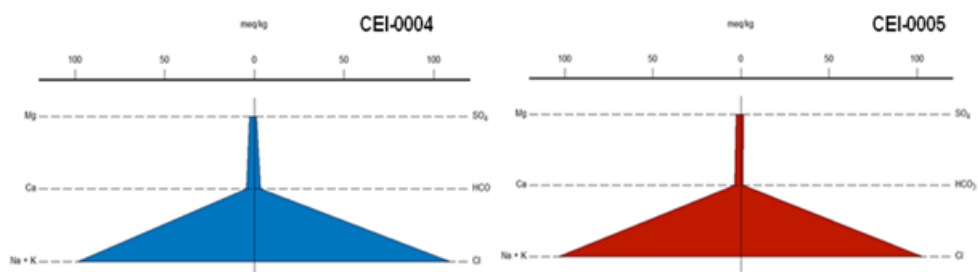


Figura 74. Figuras de Stiff. Aguas tipo cloruradas sódicas bicarbonatadas.

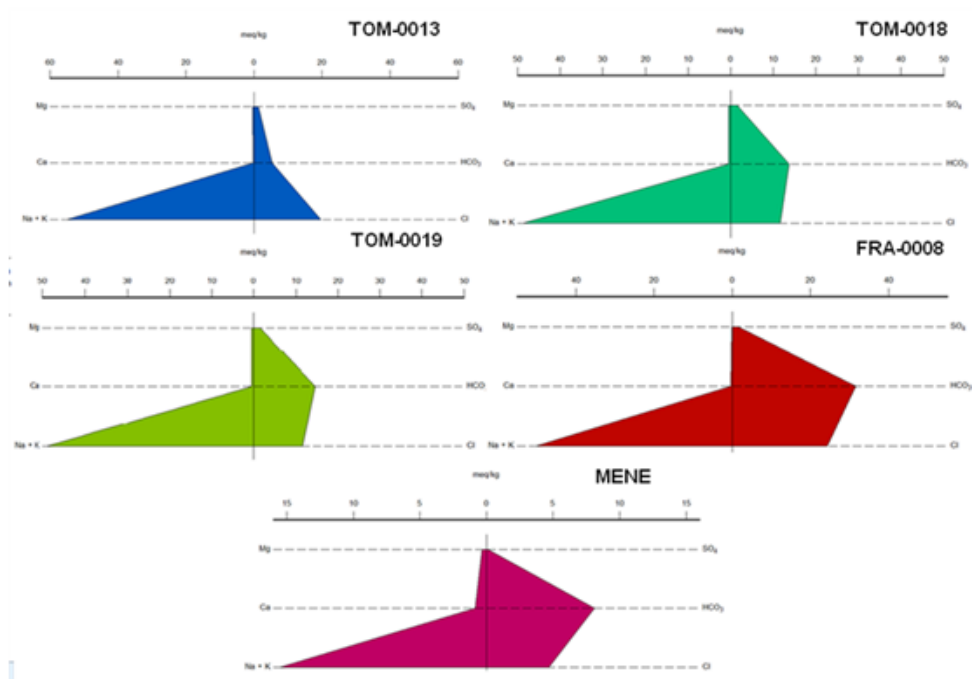


Figura 75. Figuras de Stiff. Aguas tipo bicarbonatadas sódicas cloruradas.

7.6.3 Diagrama de Piper

El diagrama de Piper construido para las siete (7) muestras analizadas permitió corroborar la composición química de las aguas, encontrándose con aguas del tipo bicarbonatada sódica (TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, FRA-0008 y MENE) y clorurada sódica (CEI-0004 y CEI-0005) (figura 76).

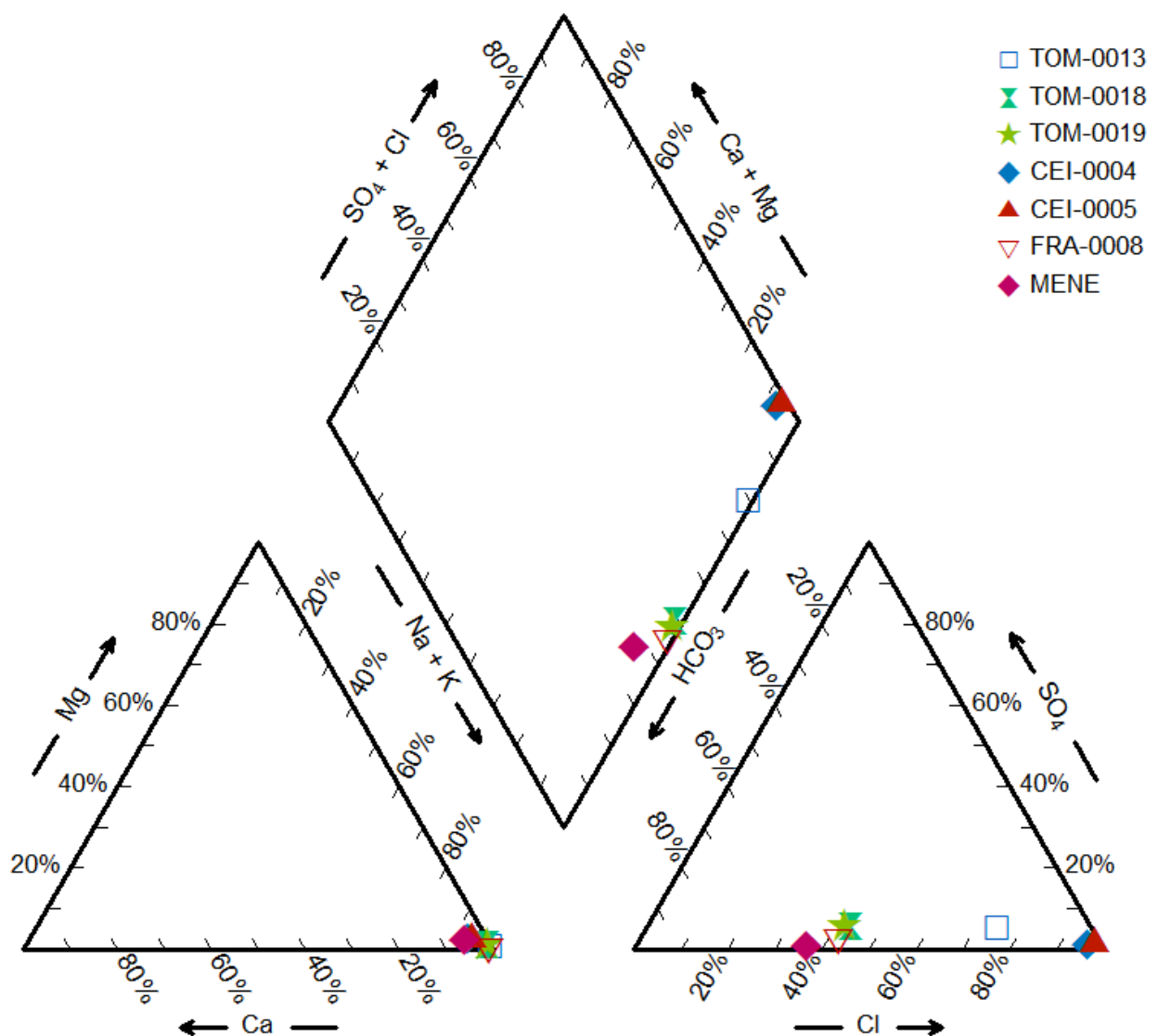


Figura 76. Diagrama de piper representando las muestras de FRAMOLAC y el mene de Los Menales

7.6.4 Diagramas polares

Basado en la composición química de las aguas analizadas, fueron elaborados diagramas polares tomando en cuenta las concentraciones en mg/L de los iones Na^+ Mg_2^+ Ca_2^+ Fe_2^+ K^+ CH_3COO^- Cl^- SO_4^{2-} y HCO_3^- para así observar diferencias y semejanzas entre las mismas.

En función de la forma de los diagramas realizados, se pudieron dividir las muestras en cuatro (4) grupos, el primero conformado por la muestra TOM-0013 (figura 77), el segundo por las muestras TOM-0018, TOM-0019 (figura 78), el tercero por las muestras CEI-0004 y CEI-005 (figura 79), y por último un cuarto grupo conformado por las muestras FRA-0008 y MENE (figura 80).

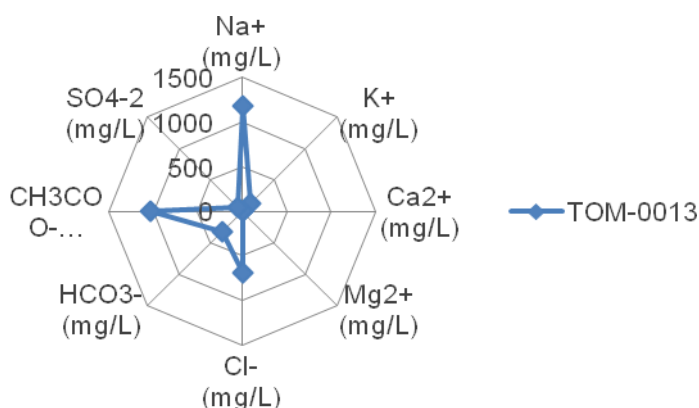


Figura 77. Diagrama polar muestra TOM-0013.

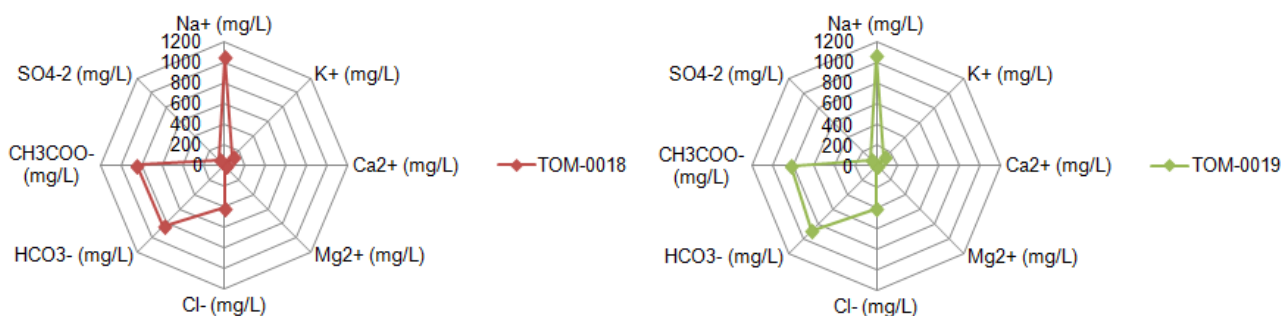


Figura 78. Diagrama polar para las muestras TOM-0018 y TOM-0019

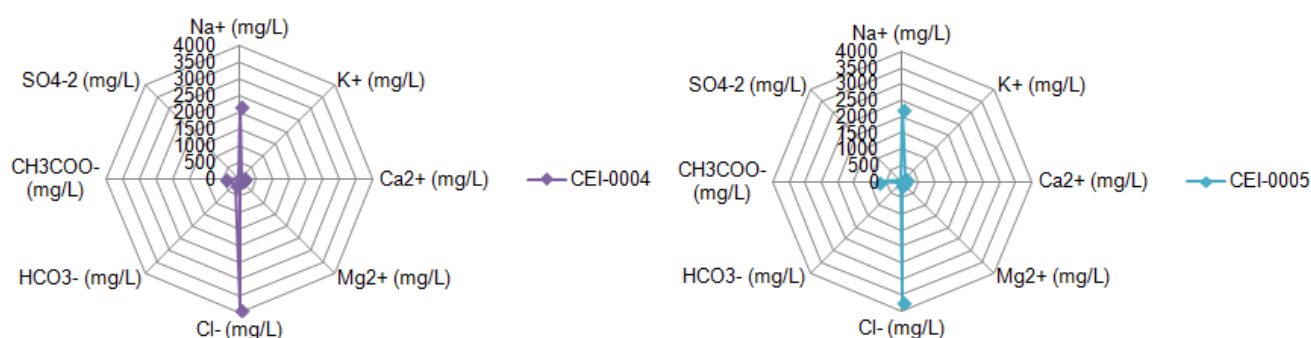


Figura 79. Diagrama polar para las muestras CEI-0004 y CEI-0005

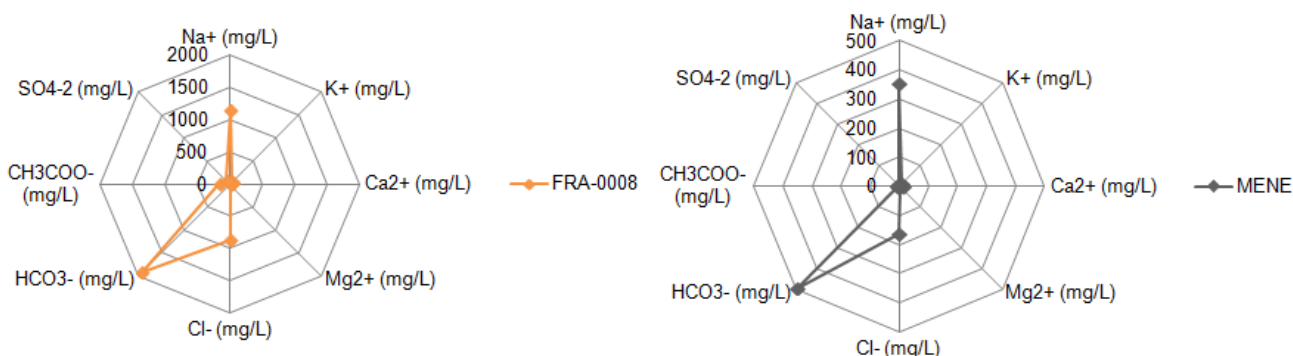


Figura 80. Diagrama polar para las muestras FRA-0008 y MENE.

De acuerdo a los diferentes sistemas de clasificación se puede relacionar en cuanto al origen el agua asociada al mene con las aguas asociadas a las áreas de Moporo Tierra y Franquera ya que son del tipo bicarbonatada sódica, esto puede observarse también al graficar las concentraciones de Na^+ en función de las concentraciones de Cl^- expresadas en meq/L (figura 81), en donde las muestras de origen en meteóricas del tipo bicarbonatadas sódicas (TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, FRA-0008 y MENE) se agrupan separándose de las de origen connato del tipo cloruradas sódicas (CEI-0004 y CEI-0005), sin embargo, a su vez en las aguas bicarbonatadas sódicas el agua del mene se separa de las aguas asociadas a Moporo Tierra y Franquera, teniendo que posiblemente el agua asociada al mene

del área de Los Menales representa una entrada de agua meteórica más reciente, por lo tanto, no está relacionada a las aguas meteóricas del área de FRAMOLAC.

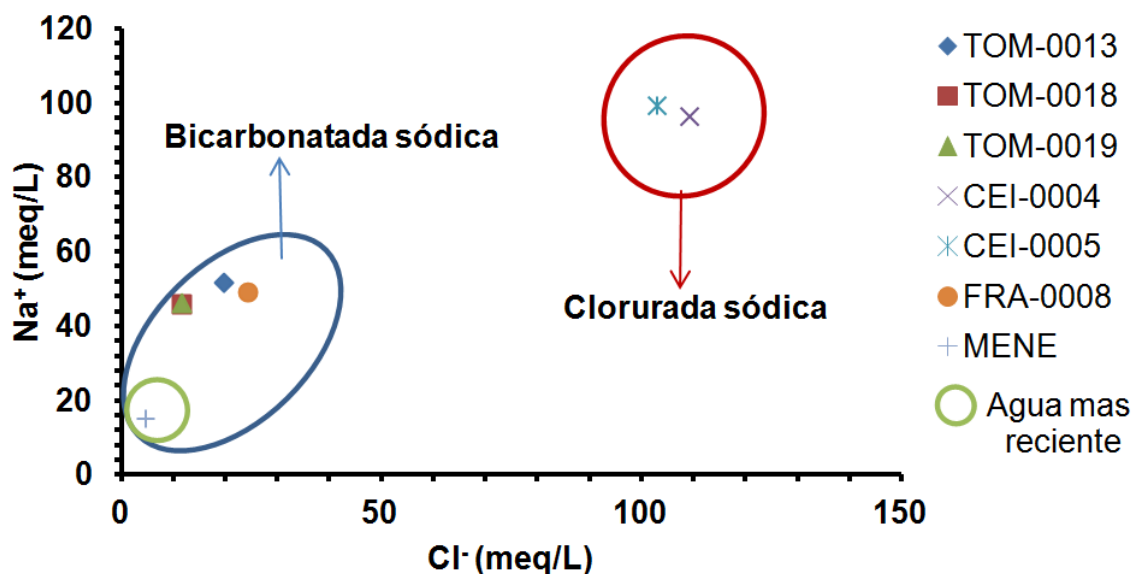


Figura 81. Facies hidrogeoquímicas definidas en función de las concentraciones de Na⁺ y Cl⁻.

Es importante tomar en cuenta que el segundo catión más abundante es el K⁺ el cual supera en la mayoría de las muestras al Mg²⁺ y al Ca²⁺, e igualmente se destaca la presencia del anión CH₃COO⁻ en altas concentraciones para todas las muestras excepto la muestra del mene.

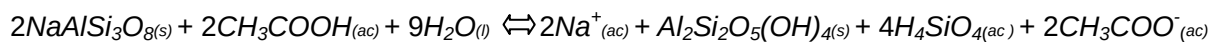
La alta concentración de CH₃COO⁻ encontrada en las muestras causa interés, debido a que esto puede deberse principalmente a cuatro factores: (1) maduración del querógeno, (2) interacciones fluido-fluido (crudo-agua de formación), efecto antrópico (inyección de ácidos orgánicos al yacimiento) y (4) biodegradación. En el caso de la interacción crudo-agua de formación, el acetato puede tener un origen proveniente de la maduración del querógeno o ser considerado un producto de la biodegradación, basado en la degradación aeróbica de compuestos como el benceno y naftaleno, formando así acetaldehídos, los cuales contienen el anión acetato en su estructura, aunque es probable que la maduración del querógeno sea la de mayor relevancia (Vásquez *et al.*, 2015).

En el mismo orden de ideas, se pudo determinar a partir de biomarcadores que las muestras fueron originadas por la misma roca fuente y tienen una madurez similar, sumado a esto, se pudieron determinar los niveles de biodegradación, teniendo un primer grupo con los niveles más bajos de biodegradación ($MN2=396$) y las más altas concentraciones de acetato ($441-1034\text{mg/L}$) conformado por las muestras TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004 y CEI-005, un segundo grupo con el nivel medio de biodegradación ($MN2=447$) y a su vez la concentración intermedia de acetato (174mg/L) conformado por la muestra FRA-0008 y por último la muestra de mene con el nivel más alto de biodegradación ($MN2=947$) y las más bajas concentraciones de acetato ($<5\text{mg/L}$).

De acuerdo a lo antes expuesto, posiblemente la madurez térmica del querógeno en principio pudo haber sido el factor que produjo tales concentraciones iniciales de acetato en el yacimiento que posteriormente fueron afectadas por los procesos de biodegradación.

Por otra parte, el rol de los ácidos orgánicos en el yacimiento es de gran importancia, ya que por ejemplo, su acción inicial como donadores de protones los convierte en agentes promotores de la disolución de minerales entre los que destacan feldespatos, cuarzo y arcillas, favoreciendo la generación de porosidad secundaria y por otra parte, su forma de bases débiles tienen la capacidad de producir complejos de coordinación de gran estabilidad con metales como aluminio, hierro, plomo, zinc y algunas tierras raras, promoviendo un aumento en la concentración de estas especies en el agua y controlando su movilidad en el sistema (Angulo, 2012).

En base a lo antes explicado, las altas concentraciones de potasio en las muestras indican un efecto de procesos de interacción crudo-agua-roca relacionado a las altas concentraciones de acetato, ya que estos ácidos orgánicos son significativamente importantes durante los procesos de hidrólisis de los feldespatos como lo describe la siguiente reacción (Sandoval, 2000):



Basado en lo anterior fue graficado la concentración de acetato en función de la de potasio normalizados con respecto a cloruro ($\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ vs. K^+/Cl^-) (figura 81), en donde se puede ver una relación directa de los datos, ya que al aumentar CH_3COO^- también aumentan las concentraciones de K^+ en el agua, asumiendo que esto se debe a procesos de disolución por la relación entre los ácidos orgánicos y minerales presentes en el yacimiento tales como feldespato potásico y arcillas. Las concentraciones de CH_3COO^- y K^+ fueron normalizadas con respecto a cloruro debido a que siendo una especie importante y mayoritaria asociada al agua de mar, es una especie conservativa (Angulo, 2015; Vásquez *et al.*, 2015). La muestra de mene no se pudo graficar debido a que su concentración de CH_3COO^- fue reportada $<5\text{mg/L}$.

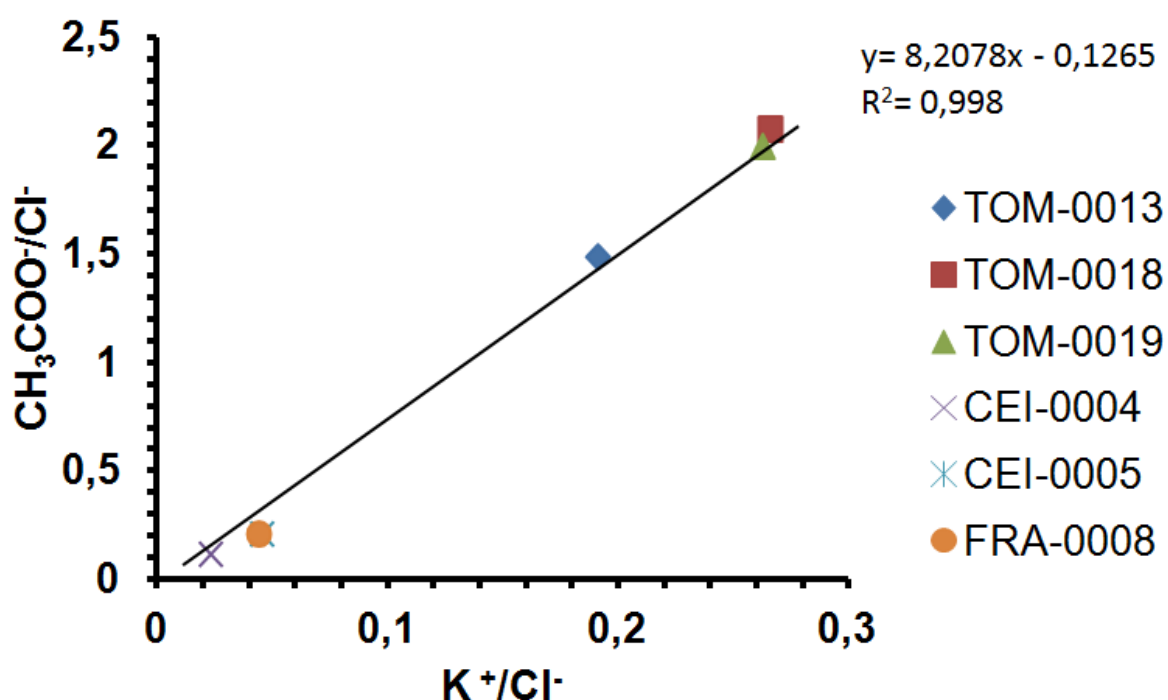


Figura 82. Correlación de la relación $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Cl}^-$ vs. K^+/Cl^- .

Por último, la figura 83 evidencia el efecto de la concentración de HCO_3^- sobre la solubilidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los cálculos fueron realizados por Van Voast (2003) asumiendo que el Ca^{2+} está en equilibrio con el Mg^{2+} , cuyas concentraciones están expresadas en actividades. Este comportamiento es visto en las aguas bajo estudio (figura 84) donde las solubilidades del Ca^{2+} y el Mg^{2+} disminuyen con el aumento de HCO_3^- lo que podría traducirse en una posible precipitación de carbonatos.

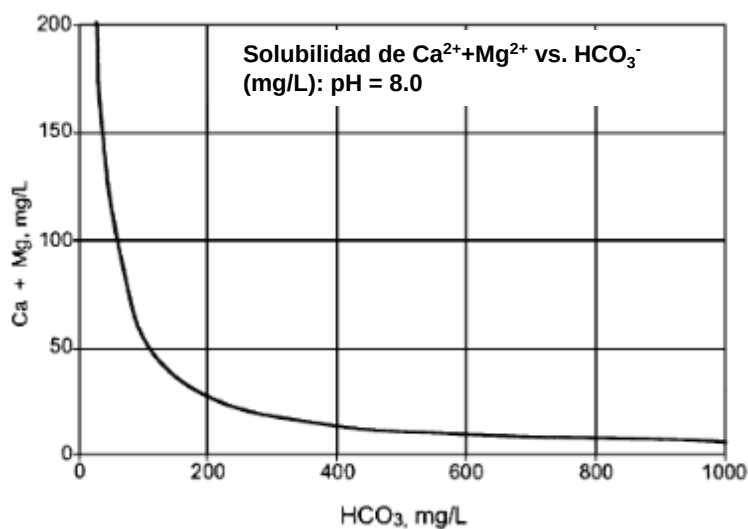


Figura 83. Disminución de la solubilidad del Ca^{2+} y Mg^{2+} a elevadas concentraciones de HCO_3^- (Van Voast, 2003).

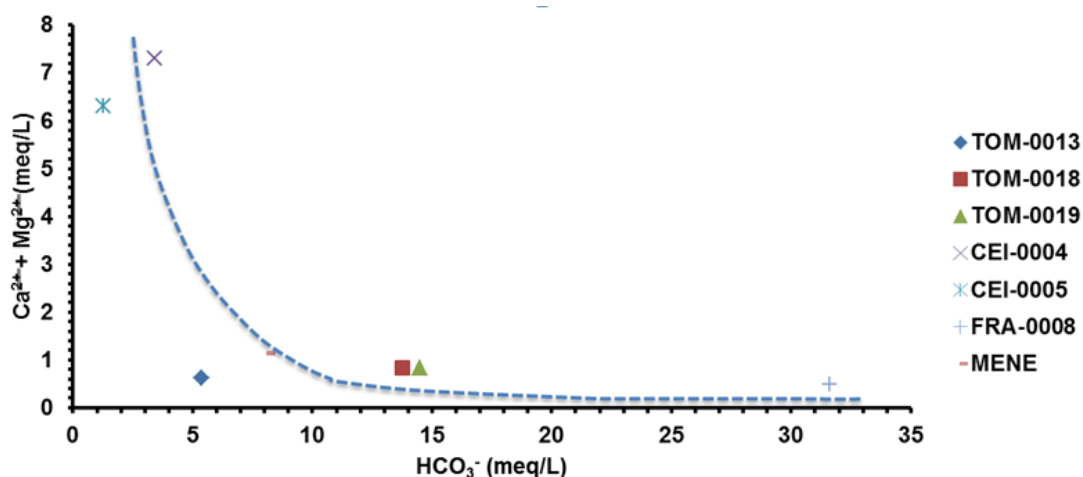


Figura 84. Disminución de la solubilidad del Ca^{2+} y Mg^{2+} a elevadas concentraciones de HCO_3^- en las aguas de FRAMOLAC y del mene de Los Menales.

8 CONCLUSIONES

- Los crudos del área de FRAMOLAC son clasificados de acuerdo a su gravedad API de pesados a medianos (12 a 21°API), mientras que el mene del área de Los Menales es clasificado como un crudo extrapesado (8,4°API). Por otra parte de acuerdo a su composición SARA, los crudos del área de FRAMOLAC se asocian a crudos normales con carácter aromático y la muestra de mene a un crudo biodegradado con carácter asfáltico.
- Los crudos del área de FRAMOLAC y el mene del área de Los Menales presentan la misma madurez la cual es una madurez temprana asociada al inicio de ventana de generación de petróleo y fueron generados por una roca fuente de tipo lutita calcárea depositada en un ambiente marino con condiciones anóxicas.
- Los crudos del área de FRAMOLAC y el mene del área de Los Menales pertenecen a la misma familia de crudos, teniendo que estos se encuentran correlacionados.
- Los niveles de biodegradación son variantes desde el noreste (Los Menales) al suroeste de FRAMOLAC, donde la muestra de mene evidenció una mayor biodegradación seguido del crudo del pozo FRA-0008 y con menor grado las muestras de los pozos TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, CEI-0004 y CEI-0005.
- La relación del hopano normalizado (C_{30}) y los terpanos tricíclicos (C_{21-3} y C_{23-3}) normalizados, son considerados como buenos indicadores de biodegradación, basado en la susceptibilidad del hopano (C_{30}) y la mayor resistencia de los terpanos tricíclicos.
- El análisis hidrogeoquímico reveló aguas del tipo bicarbonatadas sódicas (TOM-0013, TOM-0018, TOM-0019, FRA-0008 y MENE) y del tipo cloruradas

sódicas (CEI-0004 Y CEI-0005) con altas concentraciones de acetato y potasio, sin embargo, aunque las concentraciones de potasio pueden ser asociadas a interacciones agua-roca, las altas concentraciones de acetato no pueden ser relacionadas directamente a la biodegradación.

- El agua del mene del área de Los Menales representa una entrada de agua meteórica más reciente; por lo tanto, no están relacionadas a las aguas meteóricas del área de FRAMOLAC.
- La probable precipitación de especies carbonáticas en las aguas de formación asociadas al área de FRAMOLAC y al agua asociada al mene del área de Los Menales es en el siguiente orden: FRA-0008, TOM-0019, TOM-0018, mene, TOM-0013, CEI-0005 y CEI-0004.

9 RECOMENDACIONES

- Analizar el grado de biodegradación en el Área de FRAMOLAC considerando una mayor cantidad de muestras.
- Realizar otros estudios de correlación crudo-crudo en la zona de Mene Grande y confirmar a su vez la entrada de agua reciente.
- Establecer si existe una relación entre la concentración de acetato y los niveles de biodegradación.
- Como recomendación operativa, es oportuno destacar la posibilidad de explorar yacimientos al sureste y suroeste del Área de FRAMOLAC, dado que es probable que los niveles de biodegradación sean bajos y por ende el crudo presente sea de mayor calidad.
- Determinar las edades de las aguas a partir de isótopos radiactivos.

10 BIBLIOGRAFÍA

- van Aarssen, B., Bastow, T., Alexander, R., y Kagi, R.(1999). Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*. Vol. 30. Pergamon. 1213–1227.
- Albaigés, J., Jimenez, N., Arcos, A., Dominguez, C., y Bayona, J.(2013). The use of long-chain alkylbenzenes and alkyltoluenes for fingerprinting marine oil wastes. *Chemosphere*. Vol 91. Elsevier. 336-343.
- Amrani, A., Lewan, M., y Aizenshtat, Z. (2005). Stable sulfur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel. *Geochimica et Cosmochimica*. Vol.69. Elsevier. 5317-5331.
- Angulo, (2015). Origen y evolución de aguas subterráneas asociadas a yacimientos petroleros en la Subcuenca Suroriental del Lago de Maracaibo. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Fac. De Ingeniería. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. 168pp.
- ASTM D4006-11. (2012). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. Book of Standards. Vol. [05.02](#).
- ASTM D4327-11. (200) Standard Test Method for Anions in Water by Suppressed Ion Chromatography. Book of Standards. Vol. [11.01](#).
- ASTM D5442- 93. (2013). Standard Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography. Book of Standards. Vol. 05.02.

- Bao, J., y Zhu, C. (2009). The effects of biodegradation on the compositions of aromatic hydrocarbons and maturity indicators in biodegraded oils from Liaohe Basin. *Science in China serie D: Earth Science*. Vol 52. Springer. 59-68.
- Baker Hughes. (1999). *Petroleum Geology*. Houston: Baker Hughes INTEQ. 176p.
- Barker, C. (1985). Origin, composition and properties of petroleum. En *Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses..* Vol. 17. Elsevier. 11-45.
- Biddle, K., y Wielchowsky, C.(1980). Hydrocarbon traps. en L. Magoon, & W. Dow, *The Petroleum System-from Source to Trap*. AAPG. 219-235.
- Chung, H. Rooney, M., Toon, M., y Claypool G. (1992). Carbon isotope composition of marine oils. *AAPG Bull.* Vol 76. 1000-1007.
- Covenin (1994). Petróleo crudo y sus derivados. Determinación de asfaltenos por precipitación. N° 886-82.
- Custodio, E y Llamas, R. (1976). Hidrología Subterránea. Barcelona, España. (2. Ed). Editorial Reverté. 600pp.
- Escobar, M., (2008). Fundamentos de la Geoquímica del petróleo. Curso IX Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Isla de Margarita, Venezuela. 129pp.
- Drever, J. (1988). *The Geochemistry of Natural Waters* (2 ed). Prentice Hall, Inc. 402pp.
- Durand, B. (2003). A history of organic geochemistry. *Oil & Gas Science and Technology*. Vol 58. 203-231.
- Gaffney, J., Premuzic, E., y Manowitz, B. (1979). On the usefulness of sulfur isotope ratios in crude oil correlations. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*. Vol.44. 135-139.

- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, M., Llamas, J y Márquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in paleoenvironmental characterization of nonmature médium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol. 61. Elsevier. 9-14.
- Grobas, J, y Escobar, M. (2012). Geochemical evaluation of crude oil in the Franquera Oil Field and nearby oil reservoirs in the southeastern region of the Maracaibo Lake basin. *Revista Técnica Universidad del Zulia*. Vol 35. 150-161.
- Hugues, W., Holba, A., y Dzou, L. (1995). The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59. Elsevier. 3581-3598.
- Hunt, J. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company. 743p.
- Jia, W., Wang, Q., Peng, P., Xiao, Z., y Li, B. (2013). Isotopic compositions and biomarkers in crude oils from the Tarim Basin: Oil maturity and oil mixing. *Organic Geochemistry*. Vol. 57. Elsevier. 95-106.
- Kharaka, Y., y Hanor, J. (2007). Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins, in Drever, J.I., ed., *Surface and Ground Water, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry*. Vol. 5. Elsevier. 1-48
- Killops, S., y Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry* (2 ed.). Blackwell Publishing. 393p.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, b., y Snowdon, L. (2012). A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*. Elsevier. Vol. 45. 66-76.
- Lewan, M. (1984). Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et cosmoquímica*. Vol. 48. Pergamon. 2231-2238.
- Liao, Z., Geng, A., Graciaa, A., Creux, P., Chrostowska, Y., y Zhang, Y. (2006).

Saturated hydrocarbons occluded inside asphaltene structures and their geochemical significance, as exemplified by two Venezuelan oils. *Organic Geochemistry*. Vol.37. 291-303.

López, L. (2013). *Biomarcadores. Aplicaciones en la geoquímica del petróleo*. Caracas. EBUC. 122pp.

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

López, L., y Lo Mónaco, S. (2010). Geoquímica de Crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco, Cuenca Oriental de Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* Vol. 25. 41-45

López, L., Lo Mónaco, L., y Richardson, M. (1998). Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*. Vol. 29. Elsevier. 613-629.

López, L., Lo Mónaco, S., Espinoza, A., y Blanco, A. (1991). Distribución de Vanadio, Níquel y Azufre en crudos y asfaltenos de los campos Mara y Mara Oeste, Cuenca del Lago de Maracaibo, Venezuela. *Interciencia* . Vol.16; pp. 333-342.

López, L., Lo Mónaco, S., Galarraga, F., Lira, A., & Cruz, C. (1995). V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies. *Chemical Geology*. Vol.119. Elsevier 255-262.

Manowitz, B., Krouse, H., Barker, C., y Premuzic, E. (1990). Sulfur isotope data analysis of crude oils from the Bolivar Coastal fields (Venezuela). *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. American Chemical Society. 592-612.

Meháy, S., Adam, P., Kowalewski, I., y Albrecht, P. (2009). Evaluating the sulfur isotopic composition of biodegraded petroleum: The case of the western Canada Sedimentary Basin. *Organic Geochemistry*. Vol. 40. Elsevier. 531-545.

- Min, Z. y Jun, Z. (1999). Geochemical Characteristics and Origin of Tar Mats from the Yaha Field in Tarim Basin, China. *Chinese Journal of Geochemistry*. Vol. 18. 250-257.
- Moldowan, J., Dahl, J., McCaffrey, M., Smith, W., y Fetzner, J. (1995). Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products. *Energy & Fuels*. Vol. 9. 155-162.
- Núñez, F. (2015). Caracterización de datos termogravimétricos de asfaltenos del dominio oriental de la Faja Petrolífera del Orinoco “Hugo Chávez”. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias, UCV., Caracas, Venezuela.
- Parnaud, F., Tocco, R., y Gallango, O. (1994). Análisis geológico integrado de las cuencas Barinas-Maracaibo. *Síntesis geoquímica y simulación matemática*. INT-02887,94. PDVSA-INTEVEP.
- Peters, K., Clifford, W., & Moldowan, M. (2005). *The Biomarker Guide* (Vol. I y II). Cambridge. 1155pp.
- Peters, K. y Moldowan, J. (1993). *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New Jersey, Prentice-Hall. 363pp.
- Piper A. (1944). A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Trans Am Geophys Union*. Vol 25. 914-923.
- Sandoval, M. (2000). Diagénesis de areniscas. CDCH. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela, pp. 413.
- Showalter, T. (1979). Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment. *American Association of Petroleum Geologists*. 723-760.
- Swarbrick, R., y Gluyas, J. (2004). *Petroleum geoscience*. Blackwell Publishing. 359p.

- Tannenbaum, E., Starinsky, A., y Aizenshtat, Z. (1987). Light- oils transformation to heavy oils and asphalts-Assessment of the amounts of hydrocarbons removed and the hydrological-geological control process. *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen*. AAPG. 221-231.
- Tissot, P., y Welte, D. (1984). *Petroleum formation and ocurrence* (2 ed.). Springer-Verlag. 699pp.
- Van Voast, W. (2003). Geochemical signature of formation waters associated with coalbed methane. *AAPG Bulletin*. Vol.87. 667-676.
- Vásquez, J. (1998). Caracterización geoquímica de aguas de formación domo sur, campo Motatán, cuenca del Lago de Maracaibo. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra, Fac. Ciencias, UCV., Caracas, Venezuela. 125pp.
- Vásquez, J., Cabrera, F., Angulo, B., Faraco, A., Matos, M., Hernández, V., Martínez, L., Toro, I., Valdez, R., Contreras, R. y Duno, L. (2015). Modelo estático geoquímico fase II del estudio integrado de los yacimientos pertenecientes a los campos de Franquera, Moporo y La Ceiba. IT-OC-2015-2123, PDVSA-Occidente, SLT. 226pp.
- Volkman, J., Alexander, R., Kagi, R., Rowland, S., y Sheppard, P. (1984). Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry*. Pergamon. Vol 6. 619–632.
- Wenger, L., Davis, C., e Isaksen, G. (2002). Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*. 375-383.

11 APÉNDICE

APENDICE 1. COMPUESTOS Y ÁREAS DETERMINADAS PARA EL CROMATOGRAMA IÓN m/z 191

Compuesto (área)	TOM-13	TOM-18	TOM-19	CEI-004	CEI-005	FRA-008	MENE
TR19	4.718.000	2.679.000	3.304.000	5.319.000	4.581.000	1.720.000	3.036.000
TR20	17.295.000	10.016.000	11.558.000	18.645.000	15.946.000	5.168.000	11.401.000
TR21	20.035.000	11.528.000	14.034.000	24.322.000	18.949.000	6.572.000	15.452.000
TR22	11.399.000	6.427.000	8.613.000	13.609.000	10.407.000	3.330.000	7.417.000
TR23	65.112.000	38.848.000	47.012.000	79.768.000	64.619.000	19.209.000	50.230.000
TR24	34.092.000	20.475.000	24.498.000	42.906.000	34.623.000	9.803.000	28.109.000
TR25A	31.001.000	19.286.000	23.365.000	39.765.000	32.107.000	8.777.000	25.670.000
TET24	3.064.000	1.704.000	1.887.000	3.641.000	3.111.000	884.000	2.932.000
TR26A	12.394.000	7.724.000	9.154.000	16.149.000	12.663.000	2.763.000	10.461.000
TR26B	11.453.000	7.143.000	8.337.000	14.996.000	11.842.000	3.394.000	9.894.000
TR28B	14.553.000	8.599.000	10.954.000	19.126.000	14.254.000	3.755.000	12.244.000
TR28A	11.862.000	7.178.000	8.664.000	14.873.000	11.918.000	2.721.000	10.579.000
TR29A	15.247.000	9.064.000	11.273.000	18.171.000	14.872.000	3.865.000	12.739.000
TR29B	18.095.000	10.807.000	12.966.000	22.185.000	17.833.000	4.358.000	14.564.000
TS	10.497.000	6.331.000	7.542.000	13.591.000	10.794.000	2.947.000	8.274.000
TM	22.680.000	13.669.000	16.964.000	28.572.000	21.869.000	6.238.000	16.279.000
TR30A	15.759.000	9.166.000	12.093.000	23.901.000	15.610.000	4.795.000	9.049.000
TR30B	11.609.000	7.111.000	8.518.000	15.414.000	11.892.000	6.466.000	13.343.000
H28	6.214.000	3.973.000	4.067.000	10.626.000	6.148.000	1.903.000	9.124.000
C25 NORHOP	6.332	4.331	4.827	11.410	6.465	1.673	5.415
H29	54.673.000	34.125.000	42.143.000	73.019.000	53.194.000	13.921.000	41.273.000
OL	448.000	417.000	374.000	803.000	663.000	164.000	1.767.000
H30	81.486.000	50.104.000	62.960.000	104.972.000	78.282.000	19.987.000	30.255.000
M30	8.701.000	4.910.000	6.217.000	10.017.000	7.840.000	2.021.000	3.916.000
H31S	45.302.000	28.236.000	36.130.000	60.272.000	43.017.000	11.121.000	13.448.000
H31R	30.215.000	19.197.000	24.651.000	37.587.000	29.151.000	6.908.000	9.755.000
GAM	1.249.000	710.000	666.000	7.072.000	10.881.000	1.286.000	4.126.000
H32S	22.424.000	13.821.000	19.212.000	32.132.000	21.887.000	5.522.000	6.247.000
H32R	16.875.000	10.729.000	14.233.000	24.688.000	15.693.000	3.873.000	5.321.000
H33S	25.767.000	14.896.000	18.222.000	32.121.000	23.236.000	4.350.000	7.571.000
H33R	11.773.000	6.998.000	8.278.000	16.365.000	12.355.000	2.529.000	4.965.000
H34S	9.706.000	6.465.000	8.323.000	12.854.000	9.939.000	2.393.000	3.638.000
H34R	6.217.000	3.574.000	5.128.000	8.891.000	6.390.000	1.450.000	2.325.000
H35S	9.890.000	7.690.000	9.123.000	13.425.000	10.325.000	2.586.000	3.929.000
H35R	6.195.000	4.093.000	5.983.000	9.652.000	7.352.000	1.483.000	2.471.000

APENDICE 2. COMPUESTOS Y ÁREAS DETERMINADAS PARA EL CROMATOGRAMA IÓN m/z 217

Compuesto (área)	TOM-0013	TOM-0018	TOM-0019	CEI-0004	CEI-0005	FRA-0008	MENE
c21a	2.863.000	1.644.000	2.123.000	3.583.000	3.854.000	907.000	1.944.000
c21b	8.962.000	5.485.000	6.606.000	11.263.000	15.562.000	2.659.000	7.193.000
c22a	3.178.000	1.914.000	2.367.000	3.974.000	4.677.000	882.000	2.446.000
c22b	8.037.000	4.869.000	5.823.000	10.219.000	11.062.000	2.237.000	5.855.000
D27-1	4.496.000	2.900.000	3.627.000	5.844.000	4.686.000	1.134.000	2.704.000
D27-2	2.780.000	1.728.000	2.244.000	3.824.000	3.009.000	696.000	1.699.000
D27-3	1.528.000	929.000	1.157.000	2.029.000	1.631.000	469.000	1.117.000
D27-4+D28	1.996.000	1.289.000	1.503.000	2.468.000	1.960.000	402.000	1.146.000
D28-2	1.021.000	539.000	635.000	1.223.000	979.000	145.000	139.000
C27aS	10.123.000	5.927.000	6.639.000	9.238.000	7.606.000	1.419.000	2.178.000
C27aabR	15.761.000	9.414.000	10.239.000	14.792.000	12.071.000	2.512.000	4.044.000
C27aabS	12.214.000	7.399.000	7.985.000	11.136.000	9.098.000	1.908.000	3.376.000
C27aR	8.611.000	5.342.000	5.681.000	7.938.000	6.346.000	1.115.000	2.251.000
C28aS	1.518.000	797.000	934.000	1.415.000	1.159.000	130.000	287.000
C28abbR	11.066.000	6.555.000	6.971.000	10.786.000	7.902.000	1.583.000	2.369.000
C28abbS	11.938.000	7.220.000	7.780.000	12.444.000	9.271.000	1.810.000	3.285.000
C28aR	8.674.000	5.481.000	5.922.000	9.004.000	6.771.000	1.437.000	2.518.000
C29aS	11.864.000	7.040.000	7.755.000	12.331.000	9.035.000	1.845.000	3.285.000
C29abbR	8.854.000	5.357.000	5.841.000	8.325.000	6.799.000	1.268.000	2.574.000
C29abbS	7.313.000	4.225.000	4.532.000	7.013.000	5.468.000	1.099.000	1.715.000
C29aR	7.150.000	4.383.000	4.885.000	7.442.000	5.461.000	1.035.000	1.574.000

APENDICE 3. COMPUESTOS Y ÁREAS DETERMINADAS PARA BIOMARCADORES Y MARCADORES AROMÁTICOS

m/z	Compuesto (área)	TOM-0013	TOM-0018	TOM-0019	CEI-000 4
156	2,6 + 2,7DMN	139.855.000	139.855.000	138.833.000	82.245.000
	1,3 + 1,7DMN	110.254.000	110.254.000	105.454.000	65.441.000
	1,6DMN	123.936.000	123.936.000	108.647.000	64.370.000
	1,4 + 2,3DMN	57.133.000	57.133.000	51.227.000	32.030.000
	1,5DMN	29.596.000	29.596.000	26.932.000	17.426.000
	1,2DMN	43.383.000	43.383.000	37.493.000	22.879.000
170	1,3,7TMN	163.093.000	110.788.000	84.889.000	50.879.000
	1,3,6TMN	328.366.000	221.130.000	158.371.000	94.350.000
	1,4,6 + 1,3,5T	150.753.000	105.030.000	80.605.000	48.065.000
	2,3,6TMN	101.089.000	71.959.000	53.496.000	32.117.000
	1,2,7TMN	71.460.000	51.869.000	40.383.000	24.192.000
	1,6,7 + 1,2,6T	30.671.000	15.371.000	12.005.000	9.514.000
	1,2,4TMN	41.234.000	30.008.000	21.949.000	10.392.000
	1,25TMN	163.832.000	119.137.000	88.569.000	50.872.000
178	FENANTRENO	472.917.000	354.749.000	228.418.000	154.476.000
192	3MP	215.155.000	151.346.000	100.137.000	68.480.000
	2MP	280.590.000	200.271.000	129.514.000	93.771.000
	9MP	314.053.000	222.328.000	144.576.000	99.559.000
	1MP	219.635.000	150.182.000	99.383.000	67.393.000
184	DBT	405.347.000	299.292.000	173.662.000	108.978.000
198	4MDBT	468.048.000	343.633.000	201.985.000	135.117.000
	2+3MDBT	330.095.000	237.866.000	137.491.000	92.838.000
	1MDBT	230.152.000	162.301.000	98.158.000	61.378.000
231	231A20	19.610.000	14.235.000	9.600.000	6.793.000
	231B21	34.978.000	22.559.000	14.696.000	10.327.000
	231C26	19.425.000	12.666.000	9.475.000	6.824.000
	231D26	102.364.000	66.571.000	48.833.000	34.522.000
	2,31E+30	51.866.000	34.401.000	24.100.000	17.324.000
	231F27	66.093.000	42.900.000	31.982.000	22.510.000
	231G28	56.506.000	35.893.000	26.706.000	19.274.000

CONTINUACIÓN APÉNDICE 3

	Compuesto (área)	CEI-0005	FRA-0008	MENE
156	2,6 + 2,7DMN	262.339.000	39.093.000	14.633
	1,3 + 1,7DMN	206.891.000	29.944.000	12.522
	1,6DMN	229.842.000	32.782.000	12.066
	1,4 + 2,3DMN	103.603.000	12.680.000	5.402
	1,5DMN	52.405.000	3.218.000	2.577
	1,2DMN	67.997.000	12.196.000	2.656
170	1,3,7TMN	55.171.000	76.612.000	8.509
	1,3,6TMN	102.129.000	102.943.000	11.762
	1,4,6 + 1,3,5T	54.557.000	72.321.000	13.100
	2,3,6TMN	35.527.000	58.226.000	6.431
	1,2,7TMN	26.533.000	35.961.000	10.228
	1,6,7 + 1,2,6T	8.669.000	14.981.000	5.117
	1,2,4TMN	10.356.000	91.090.00	3.124
	1,25TMN	51.756.000	54.079.000	9.986
178	FENANTRENO	164.842.000	226.169.000	4.997.000
192	3MP	75.304.000	112.295.000	7.274.000
	2MP	99.378.000	145.434.000	5.704.000
	9MP	109.268.000	158.044.000	9.125.000
	1MP	74.623.000	113.425.000	9.463.000
184	DBT	111.741.000	162.980.000	26.717
198	4MDBT	133.531.000	207.636.000	117.772
	2+3MDBT	93.843.000	140.620.000	99.571
	1MDBT	61.768.000	86.276.000	82.626
231	231A20	52.060.000	98.738.000	2.130.000
	231B21	52.089.000	99.480.000	3.196.000
	231C26	40.251.000	74.234.000	1.705.000
	231D26	133.920.000	261.477.000	10.169.000
	2,31E+30	102.032.000	195.907.000	5.041.000
	231F27	142.436.000	276.666.000	6.993.000
	231G28	106.173.000	203.158.000	3.321.000

APÉNDICE 4. RELACIÓN ENTRE EL C₃₀ HOPANO Y LOS TERPANOS TRICÍCLICOS C₂₁₋₃ Y C₂₃₋₃ CON LA BIODEGRADACIÓN

Área	Pozo	TR21	TR23	C ₂₉	C ₃₀	$\frac{C_{30}}{C_{30}+C_{21-3}}$	$\frac{C_{23-3}}{(C_{23-3}+H_{30})}$
Moporo tierra	TOM-0013	20.035.000	65112000	54673000	81486000	0,80	0,44
	TOM-0018	11.528.000	38848000	34125000	50104000	0,81	0,44
	TOM-0019	14.034.000	47012000	42143000	62960000	0,82	0,43
La Ceiba	CEI-0004	24.322.000	79768000	73019000	104972000	0,81	0,43
	CEI-0005	18.949.000	64619000	53194000	78282000	0,81	0,45
Franquera	FRA-0008	6.572.000	19209000	13921000	19987000	0,75	0,49
Los Menales	MENE	15.452.000	50230000	41273000	30255000	0,66	0,62
FAJA	1	158211,112	537137,906	87486,734	72573,718	0,31	0,88
	2	160906	553825	192007	147368	0,48	0,79
	3	146.815.000	513.303.000	384.281.000	360.298.000	0,71	0,59
	4	257.152.000	893.429.000	916.046.000	844.882.000	0,77	0,51
	5	172.785.000	598.105.000	598.113.000	519.671.000	0,75	0,54
	6	190.418.000	665.872.000	672.791.000	602.360.000	0,76	0,53
	7	144.188.000	500.918.000	458.523.000	388.550.000	0,73	0,56
	8	145.427.000	505.216.000	173.207.000	63.035.000	0,30	0,89
	9	474.151.000	1.660.080.000	642.811.000	529.883.000	0,53	0,76
	10	227.974.000	783.910.000	636.360.000	487.507.000	0,68	0,62
	11	56.257.000	187.329.000	111.037.000	80.048.000	0,59	0,70
	12	27.710.000	94.857.000	47.235.000	43.303.000	0,61	0,69
	13	50.772.000	214.272.000	132.712.000	134.693.000	0,73	0,61
	14	83.431.000	290.664.000	145.513.000	132.521.000	0,61	0,69
	15	31.485.000	120.487.000	105.456.000	122.796.000	0,80	0,50
	16	300.466.000	1.047.659.000	427.994.000	107.335.000	0,26	0,91
	17	112.806.000	387.635.000	39.962.000	36.146.000	0,24	0,91
	18	125.129.000	430.388.000	159.142.000	110.144.000	0,47	0,80
	19	158.147.000	555.469.000	133.966.000	71.990.000	0,31	0,89
	20	177.686.000	614.890.000	176.172.000	113.162.000	0,39	0,84
	21	95.410.000	337.325.000	109.664.000	38.364.000	0,29	0,90
	22	80.711.000	282.914.000	163.967.000	98.489.000	0,55	0,74
	23	131.729.000	464.657.000	325.560.000	240.475.000	0,65	0,66
	24	140.719.000	485.125.000	455.522.000	337.410.000	0,71	0,59
	25	194.561.000	675.116.000	477.587.000	481.690.000	0,71	0,58
	26	249.060.000	858.749.000	544.627.000	195.182.000	0,44	0,81
	27	224.442.000	624.360.000	129.168.000	164.651.000	0,42	0,79

$$C_{30}^* = C_{30}/(C_{30}+C_{21-3}), \quad C_{23-3}^* = C_{23-3}/(C_{23-3}+C_{30})$$

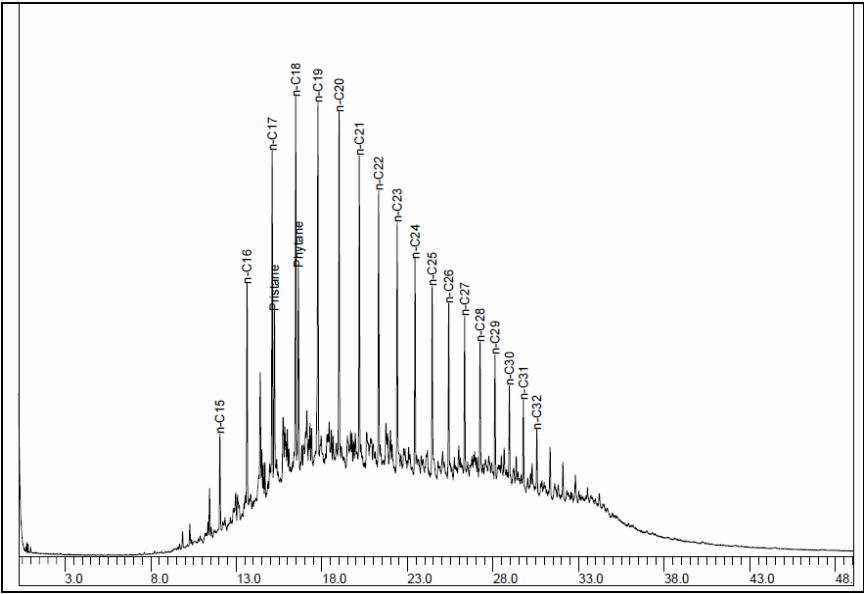
CONTINUACION APÉNDICE 4

Área	Pozo	TR21	TR23	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₀ *	C ₂₃₋₃ *
FAJA	27	224.442.000	624.360.000	129.168.000	164.651.000	0,42	0,79
	28	240.163.000	666.486.000	161.317.000	159.628.000	0,40	0,81
	29	245.162.000	877.806.000	201.840.000	131.192.000	0,35	0,87
	30	193.688.000	707.215.000	152.877.000	102.182.000	0,35	0,87
	31	173.320.000	591.144.000	117.875.000	56.638.000	0,25	0,91
	32	1.425.173.000	4.779.361.000	5.537.851.000	424.891.000	0,23	0,92
	33	537.339.000	1.903.426.000	2.542.784.000	2.324.495.000	0,81	0,45
	34	902.878.000	3.335.274.000	4.382.654.000	4.553.040.000	0,83	0,42
	35	136.893.000	459.280.000	742.821.000	733.074.000	0,84	0,39
	36	121.469.000	412.338.000	631.106.000	680.340.000	0,85	0,38
	37	127.419.000	435.496.000	647.421.000	714.708.000	0,85	0,38
	38	153.183.000	521.048.000	817.355.000	898.197.000	0,85	0,37
	39	212.878.000	743.595.000	1.159.648.000	1.280.841.000	0,86	0,37
	40	206.045.000	724.453.000	1.160.451.000	1.257.430.000	0,86	0,37
	41	165.985.000	585.214.000	934.324.000	1.015.019.000	0,86	0,37
	42	166.141.000	604.146.000	876.635.000	920.378.000	0,85	0,40
	43	394.230.000	1.441.318.000	2.476.858.000	2.376.839.000	0,86	0,38
	44	197.638.000	711.887.000	651.397.000	718.005.000	0,78	0,50
	45	67.312.000	267.854.000	248.063.000	272.927.000	0,80	0,50
	46	31.135.000	192.539.000	196.678.000	206.107.000	0,87	0,48
	47	15.694.000	82.344.000	63.498.000	70.369.000	0,82	0,54
	48	121.339.000	422.629.000	517.890.000	473.677.000	0,80	0,47
	49	151.434.000	531.357.000	667.092.000	618.215.000	0,80	0,46
	50	367.493.000	1.301.974.000	1.596.388.000	1.504.077.000	0,80	0,46
	51	156.644.000	535.587.000	553.740.000	518.229.000	0,77	0,51
	52	29.285.000	58.444.000	10.005.000	13.472.000	0,32	0,81
	53	58.037.000	158.083.000	39.489.000	54.099.000	0,48	0,75
	54	89.167.000	256.783.000	41.238.000	37.308.000	0,29	0,87
	55	71.598.000	266.902.000	25.067.000	21.094.000	0,23	0,93
	56	156.269.000	537.934.000	90.082.000	92.736.000	0,37	0,85

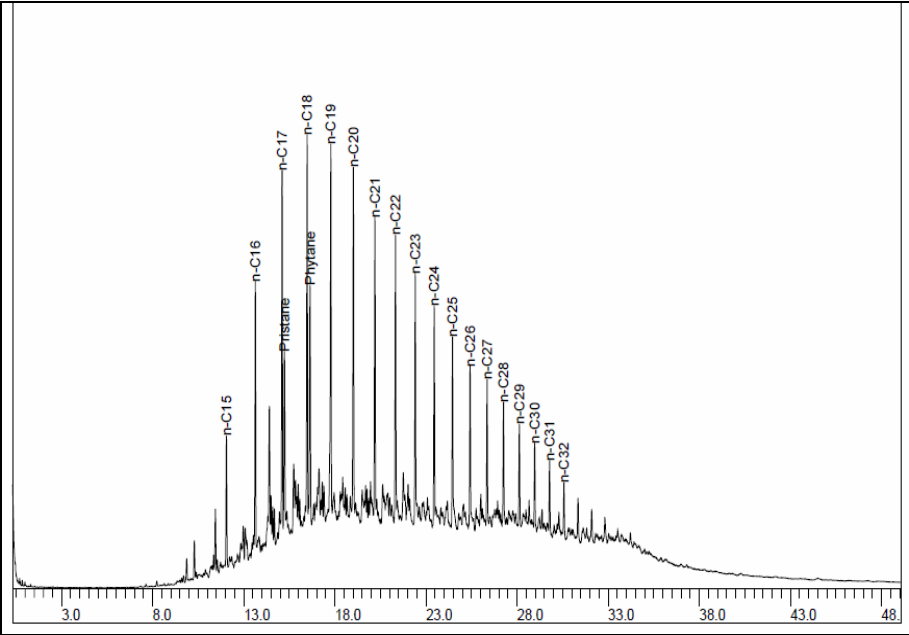
$$C_{30}^* = C_{30} / (C_{30} + C_{21-3}), \quad C_{23-3}^* = C_{23-3} / (C_{23-3} + C_{30})$$

12 ANEXOS

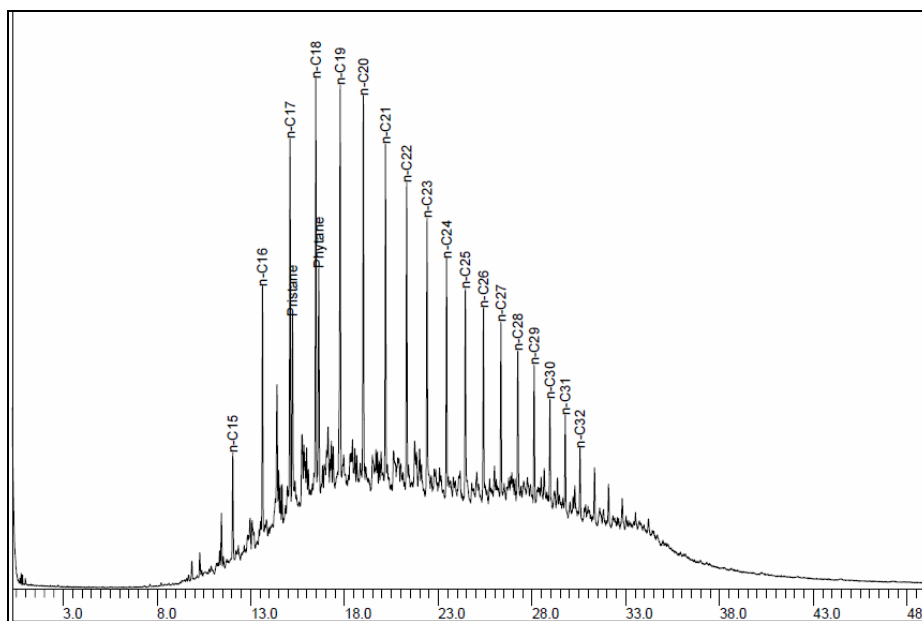
ANEXO 1: FRACCIÓN C₁₅+ MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE



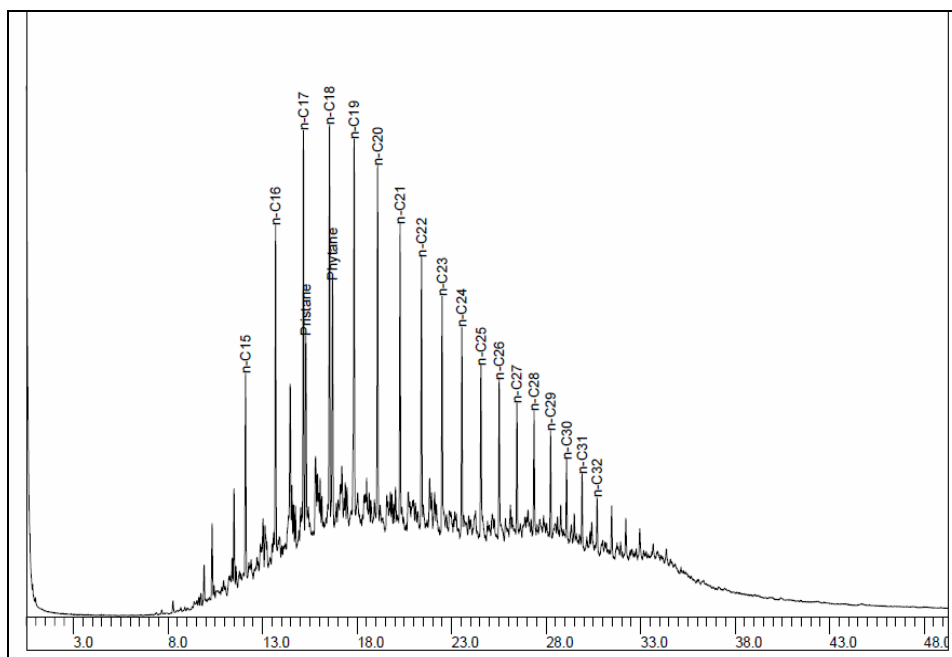
TOM-0013



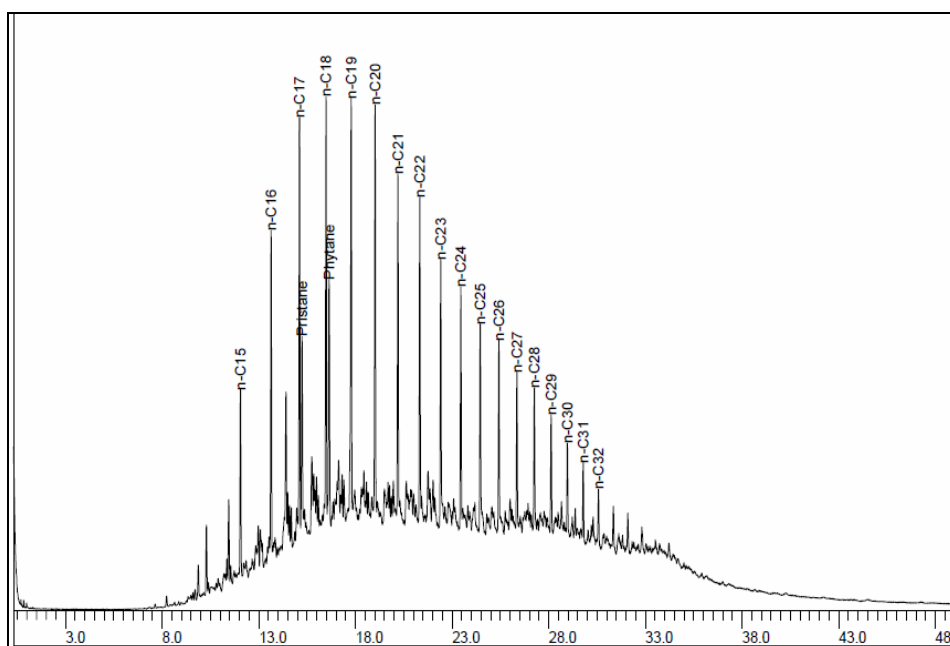
TOM-0018



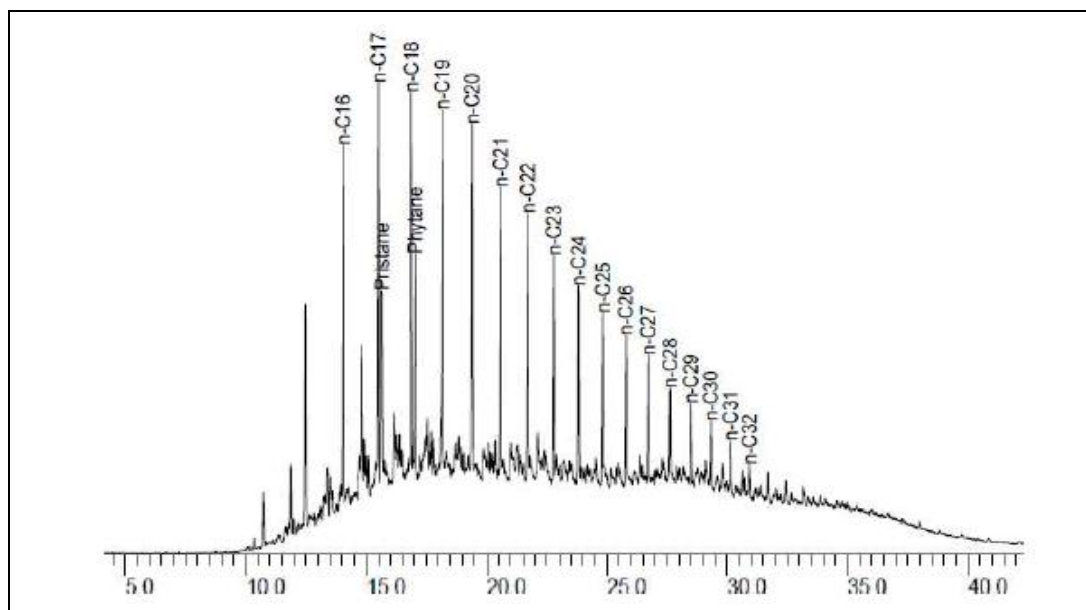
TOM-0019



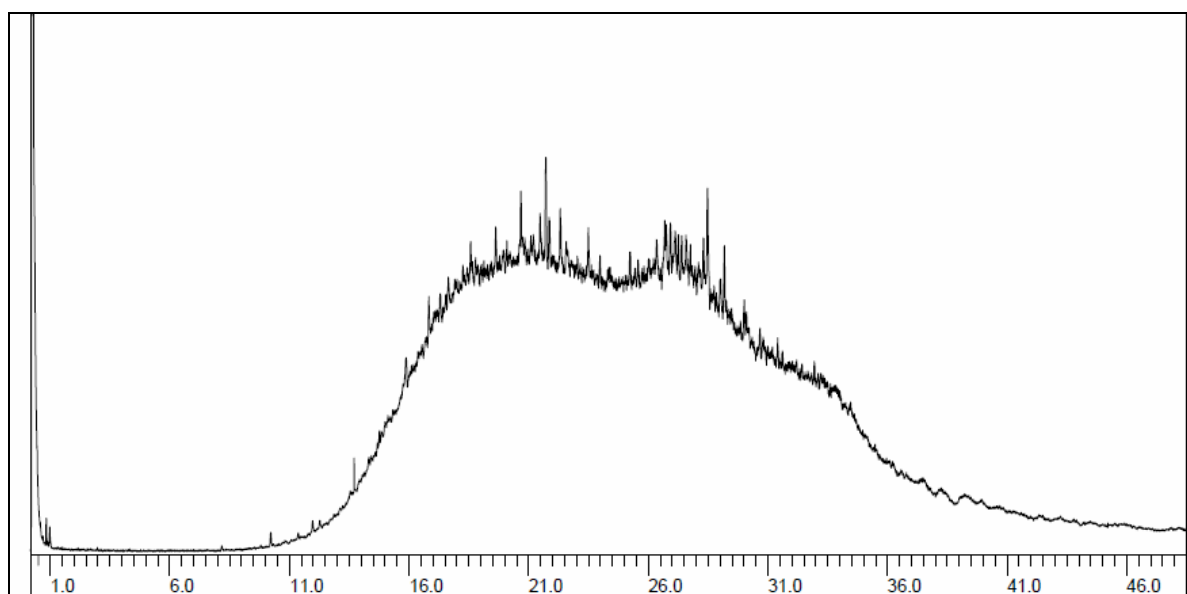
CEI-0004



CEI-0005

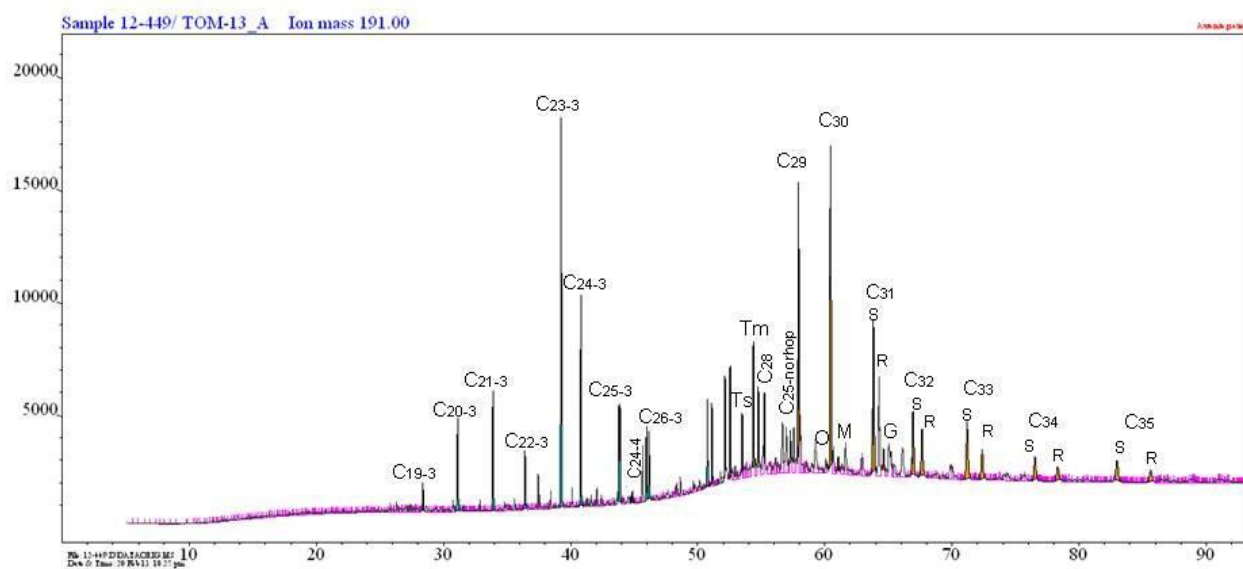


FRA-008

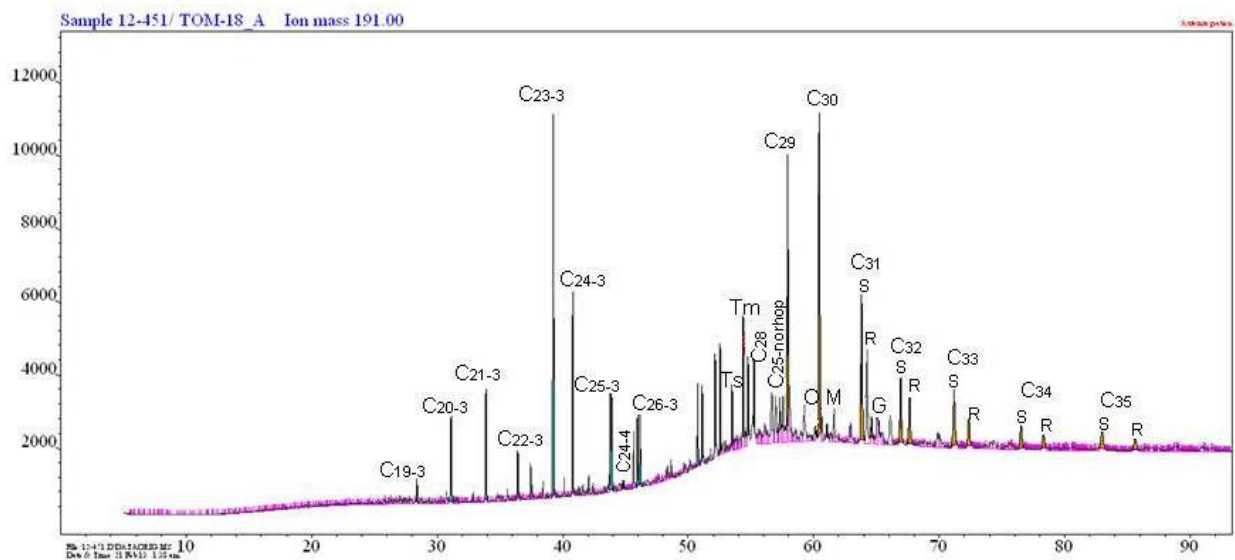


MENE

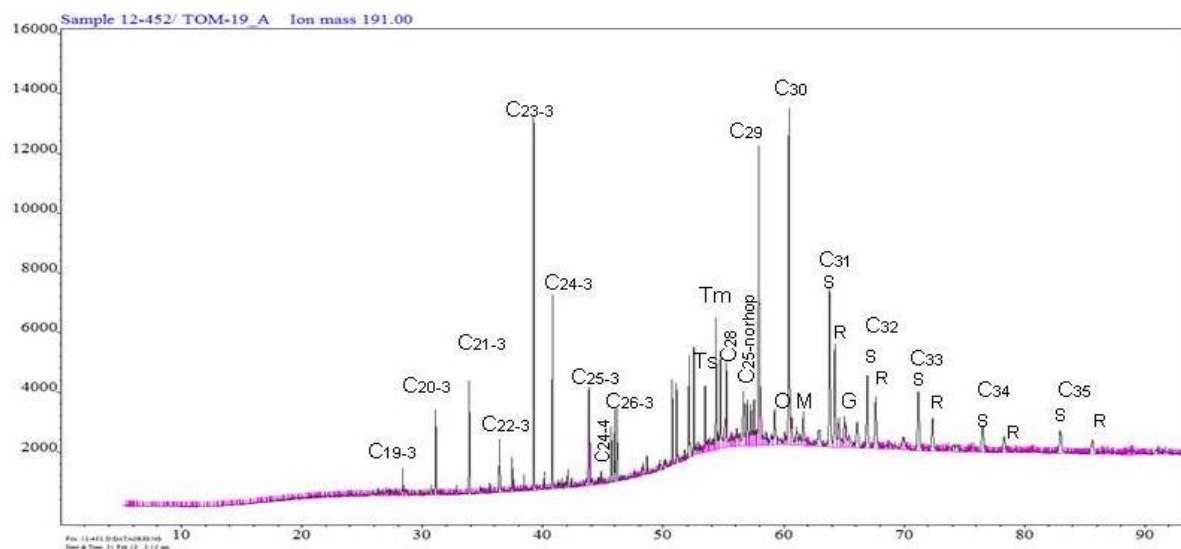
ANEXO 2: CROMATOGRAMA m/z 191 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE



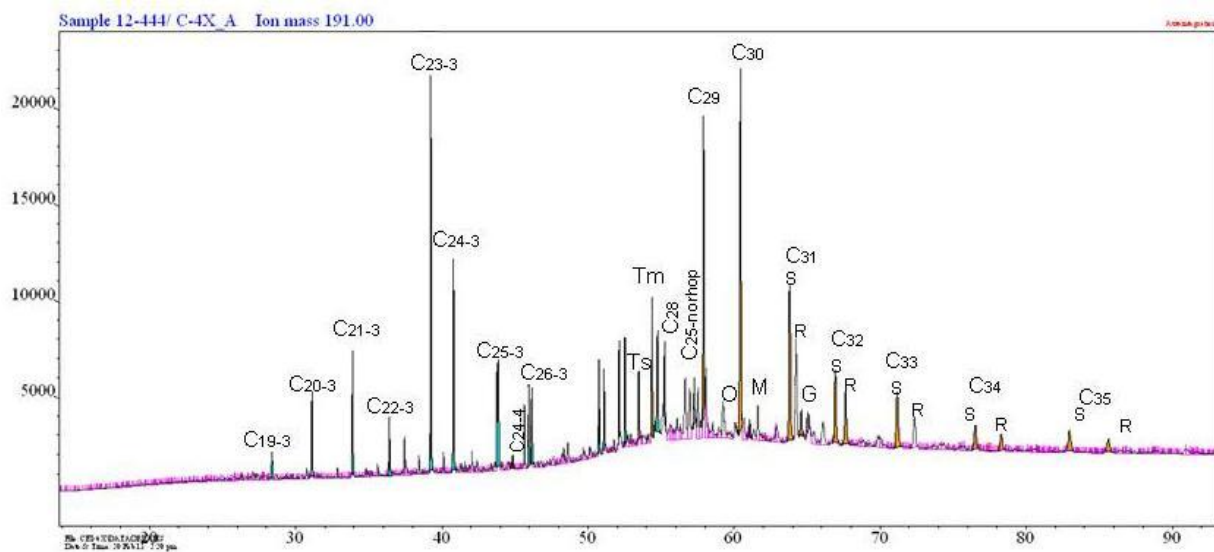
TOM-0013



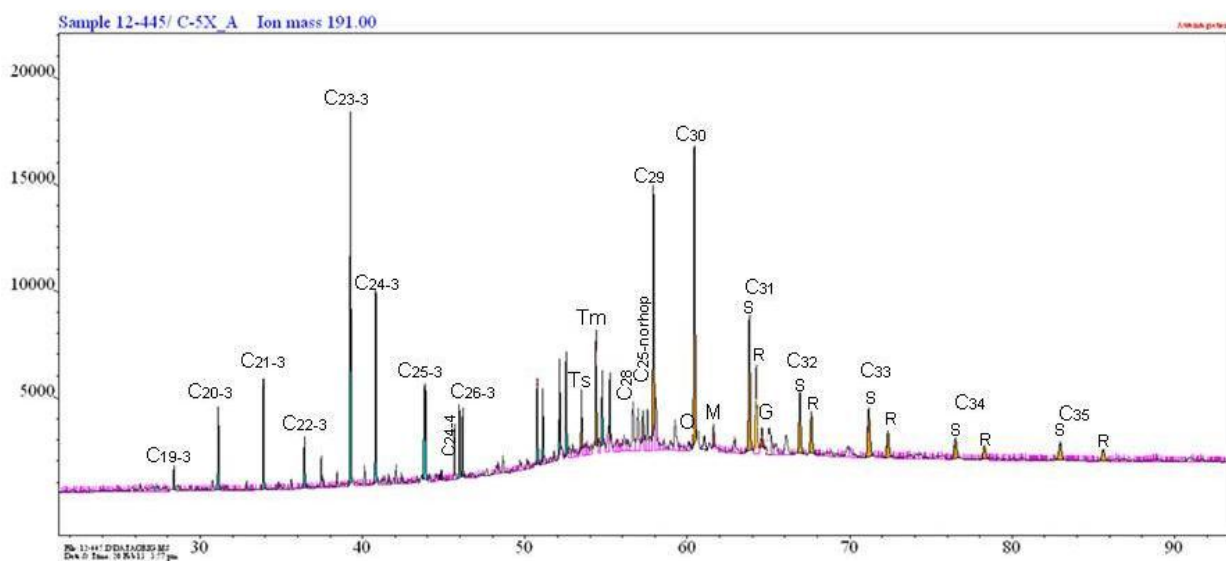
TOM-0018



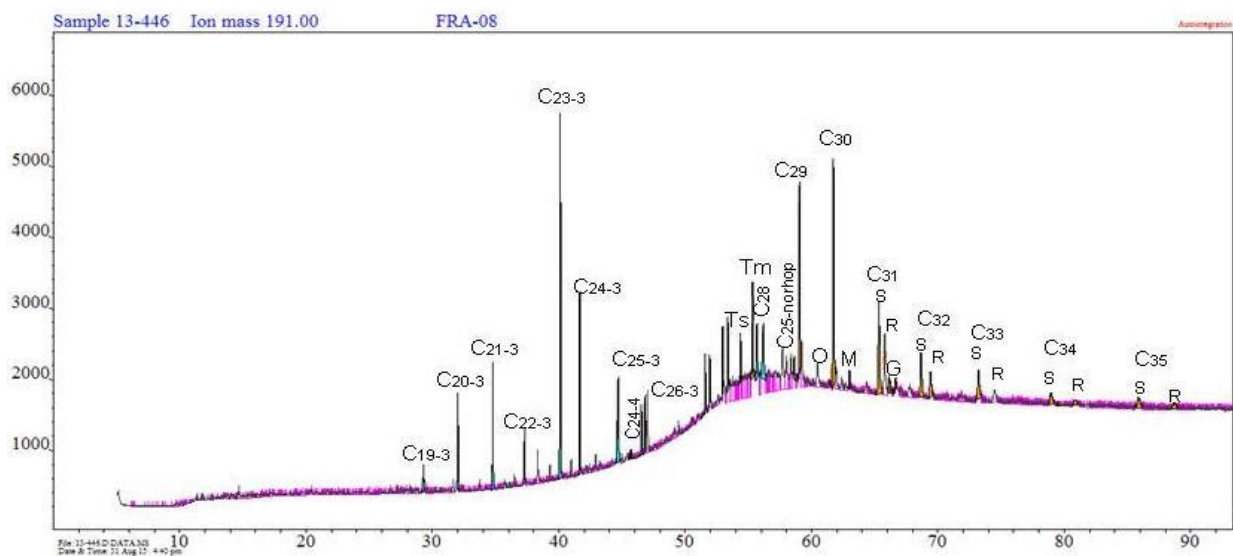
TOM-0019



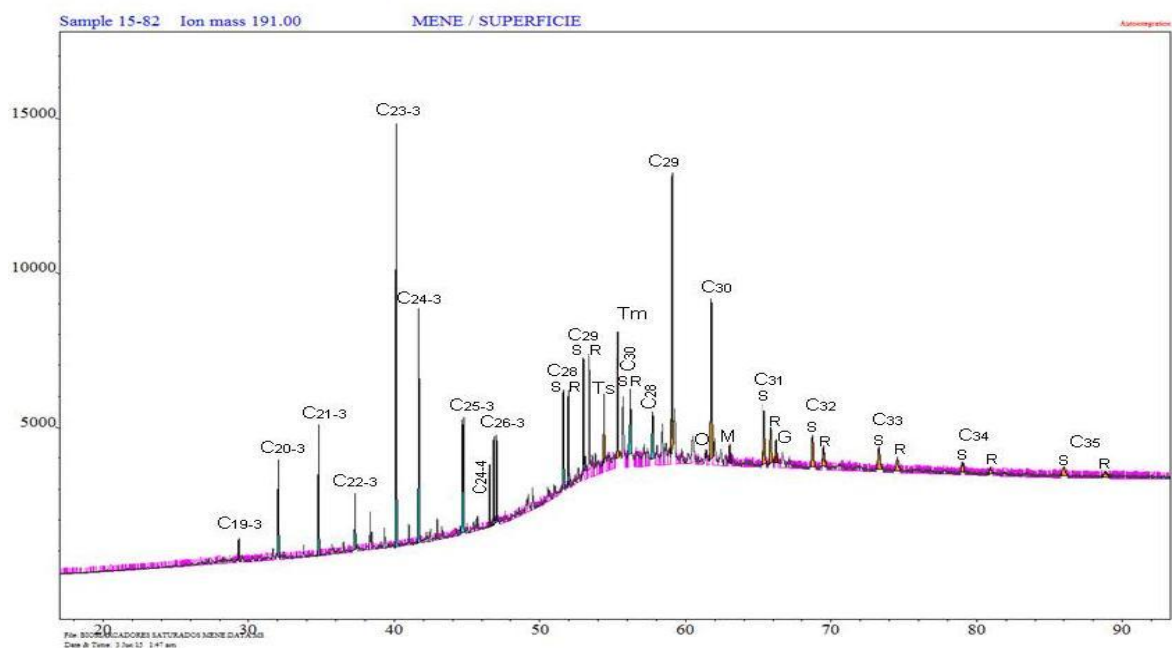
CEI-0004



CEI-0005

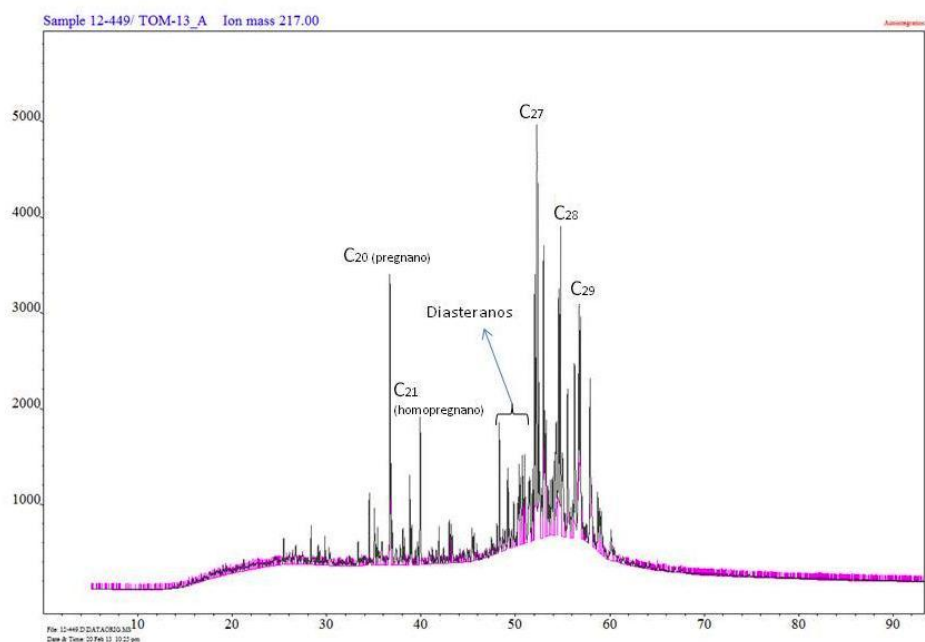


FRA-0008

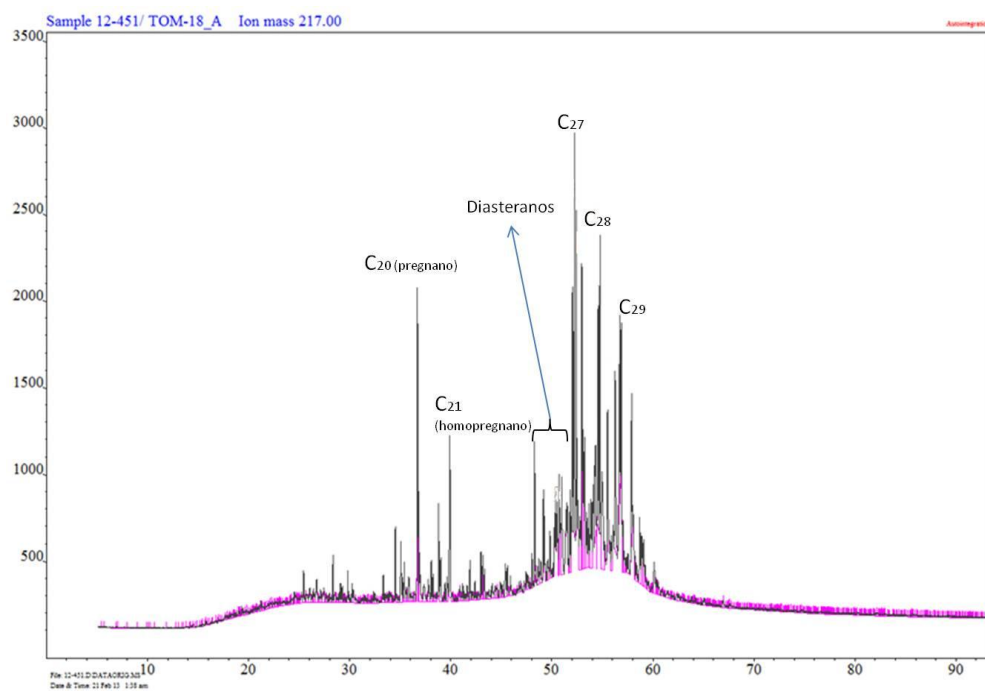


MENE

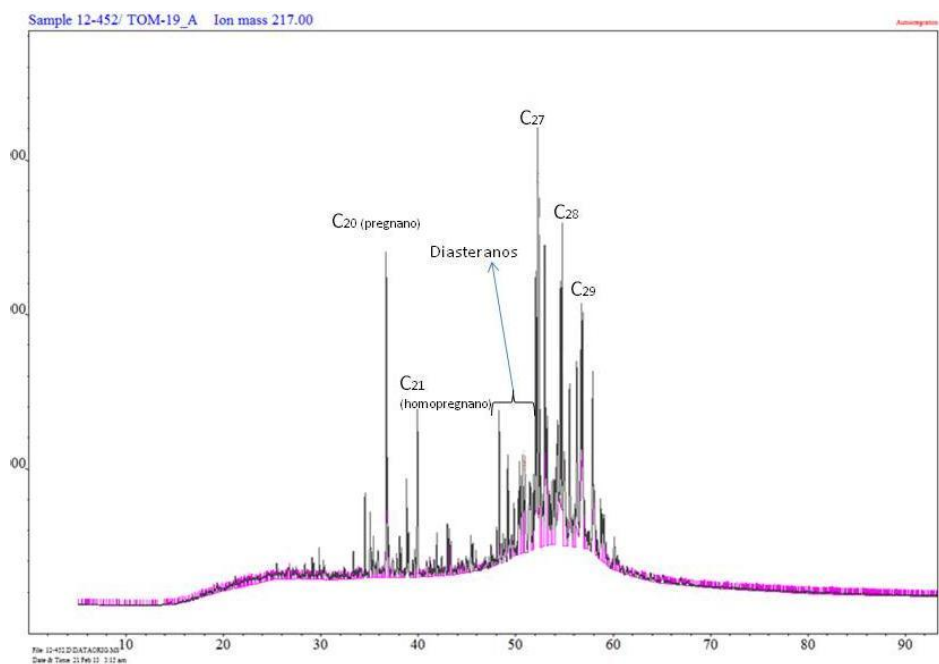
ANEXO 3: CROMATOGRAMA m/z 217 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE



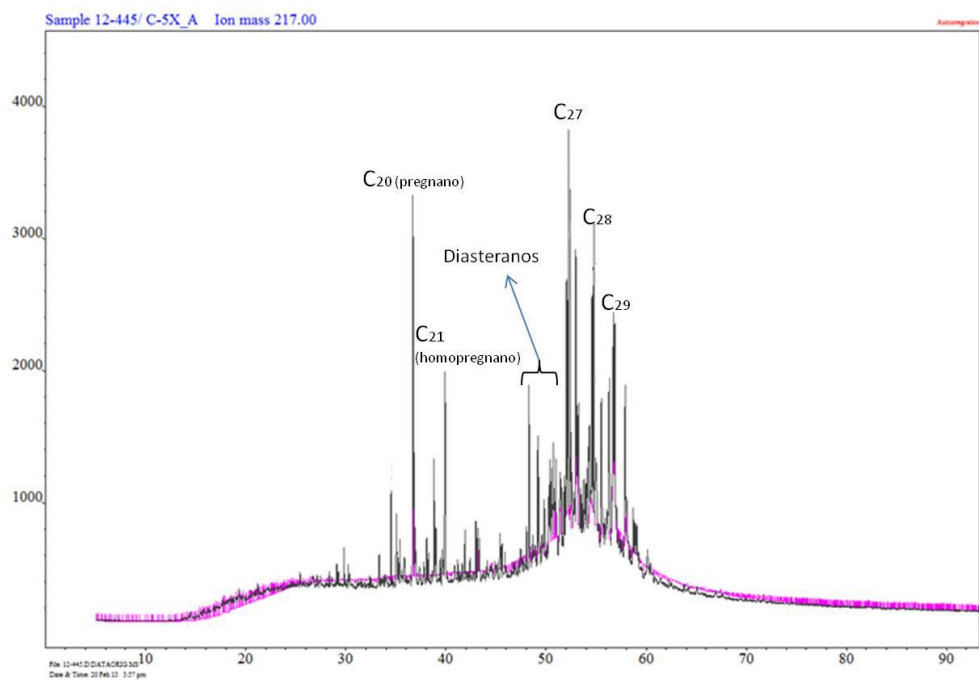
TOM-0013



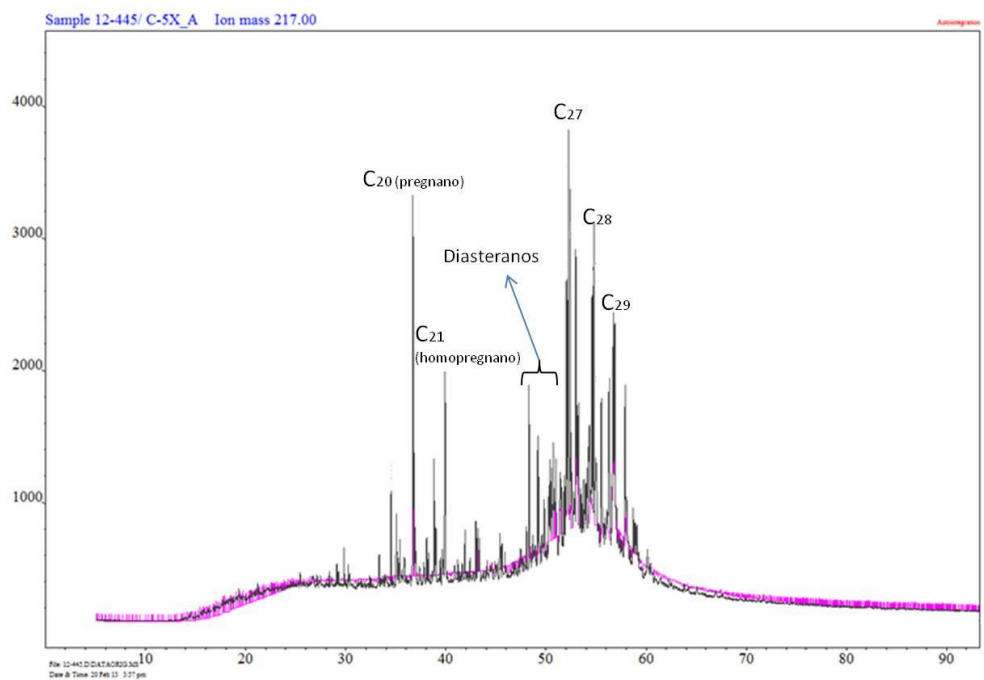
TOM-0018



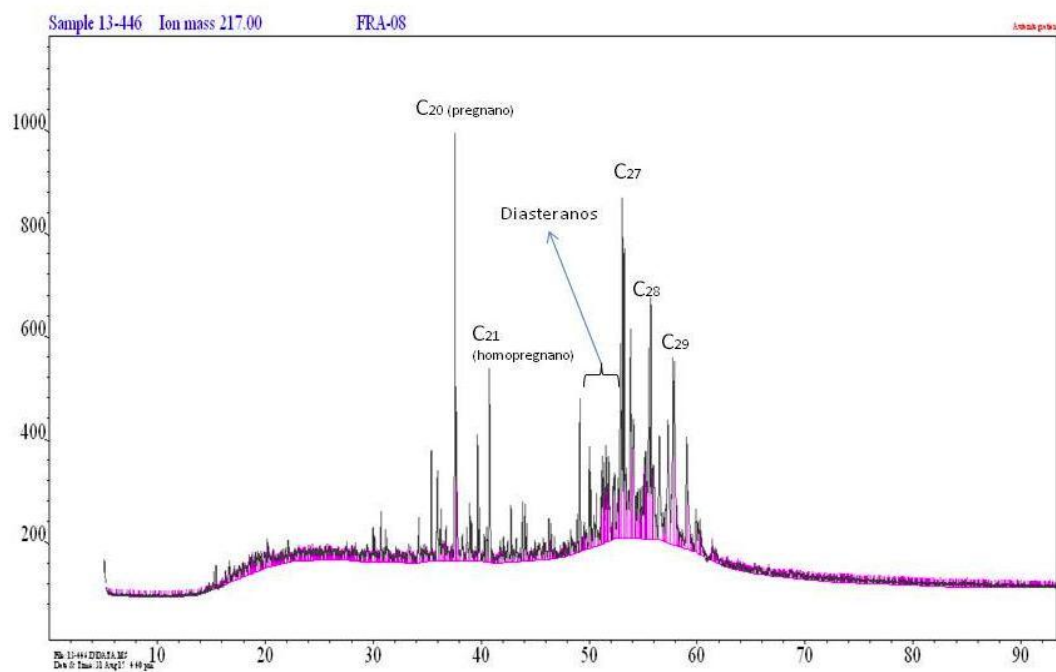
TOM-0019



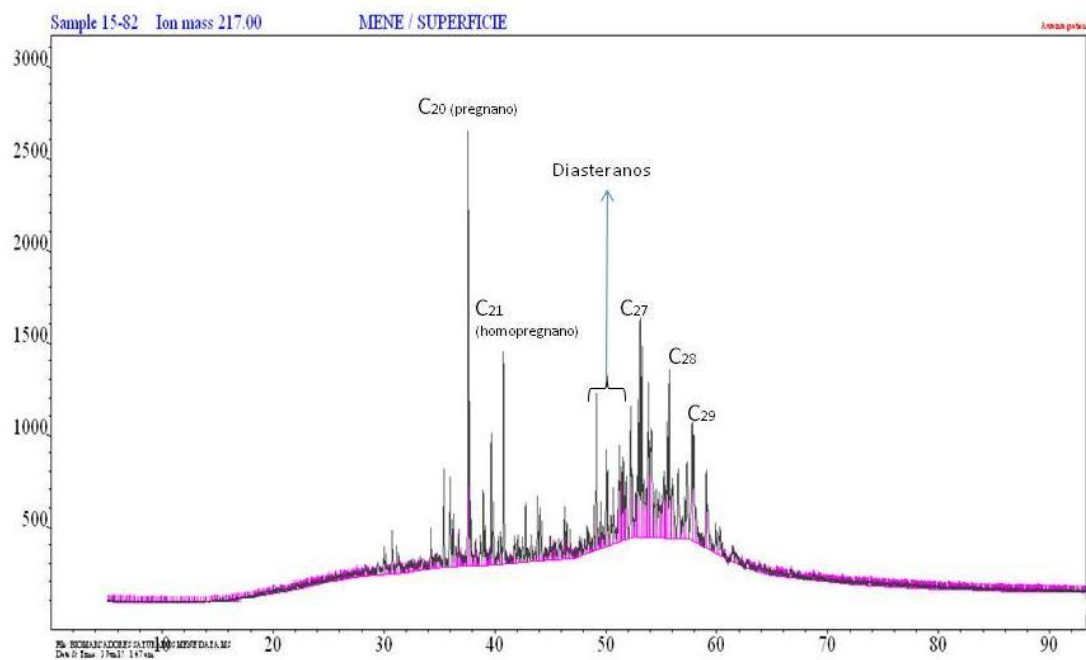
CEI-0004



CEI-0005

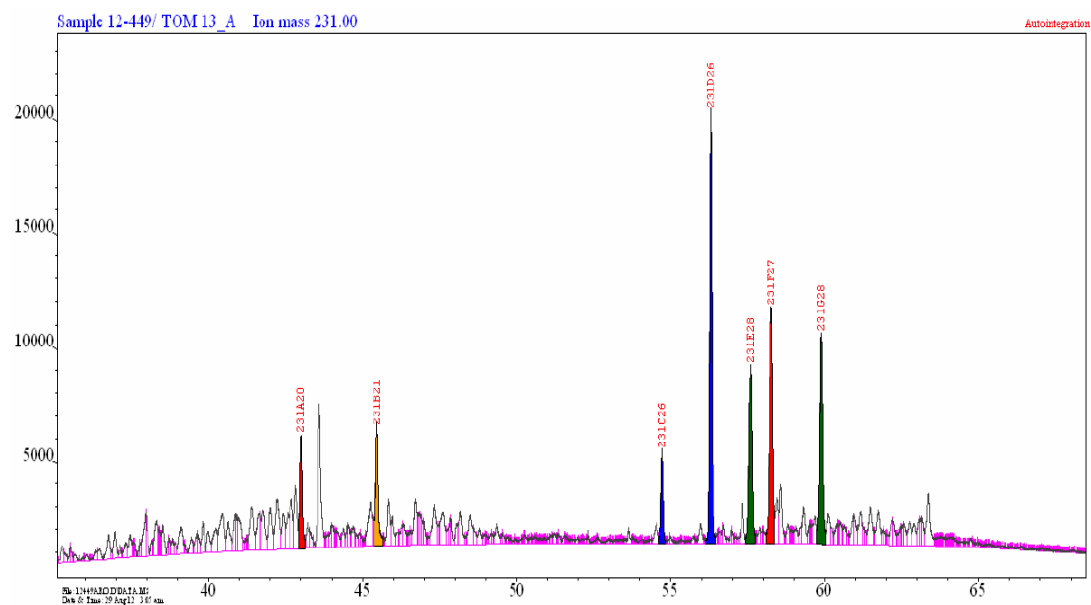


FRA-0008

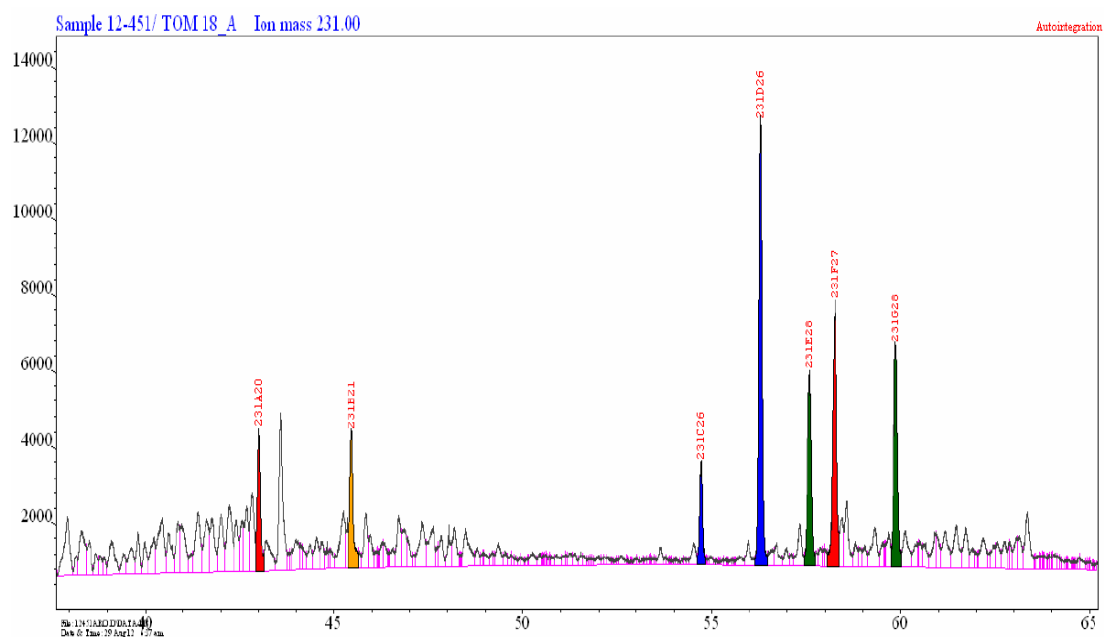


MENE

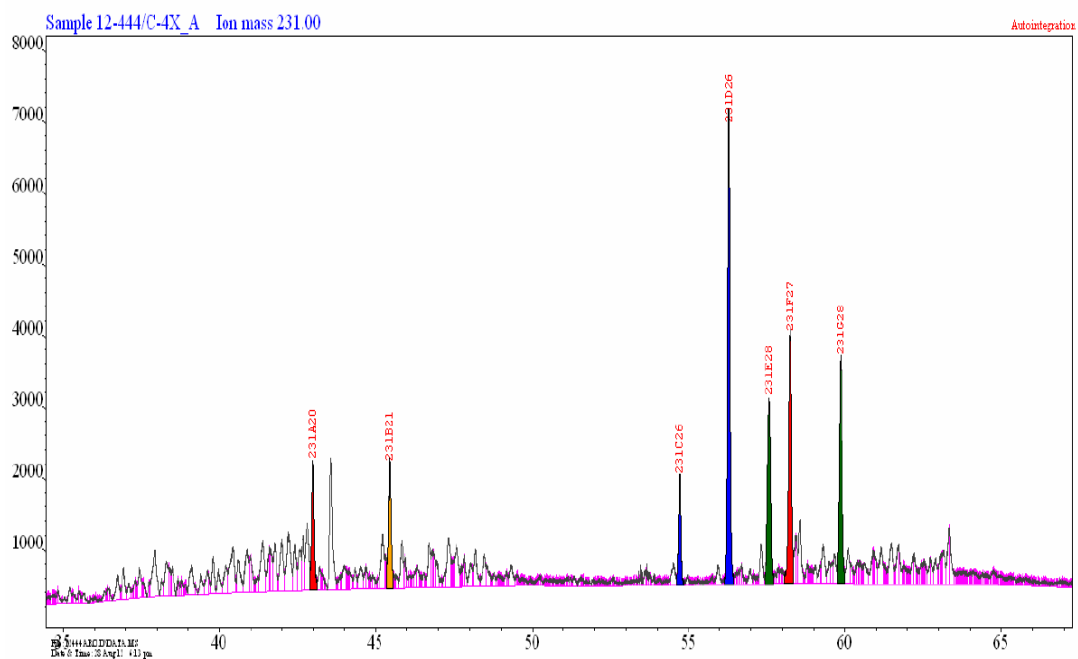
ANEXO 4: FRAGMENTOGRAMA IÓN m/z 231 DE LAS MUESTRAS DE FRAMOLAC Y MENE.



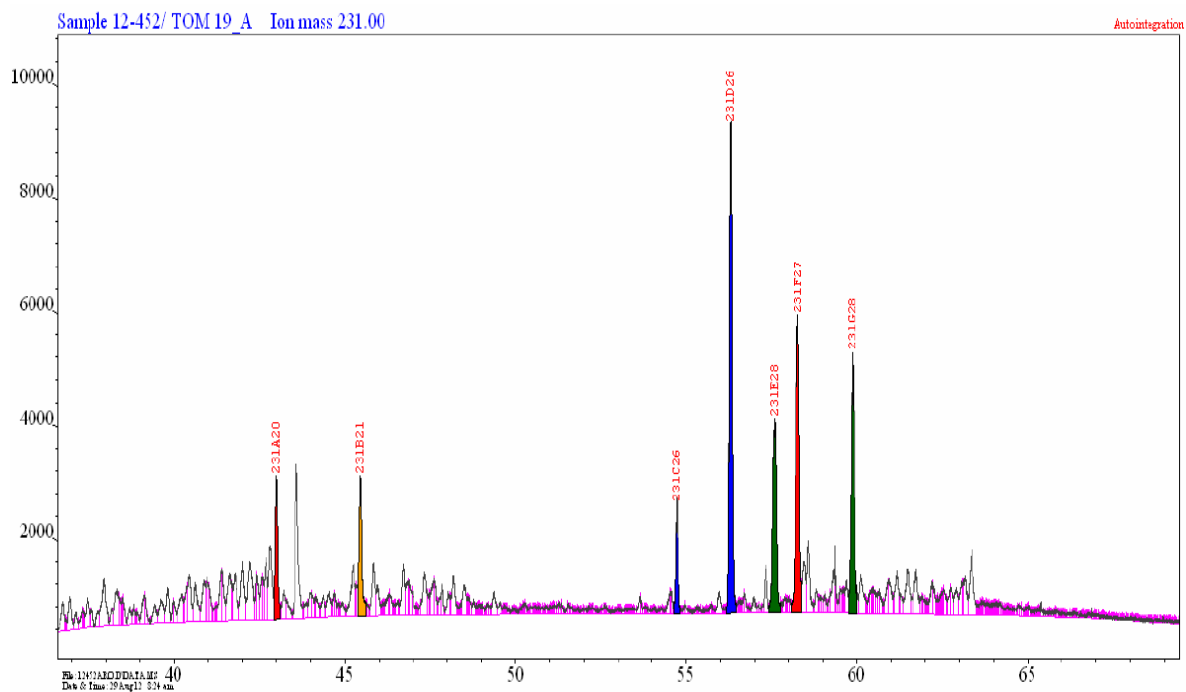
TOM-0013



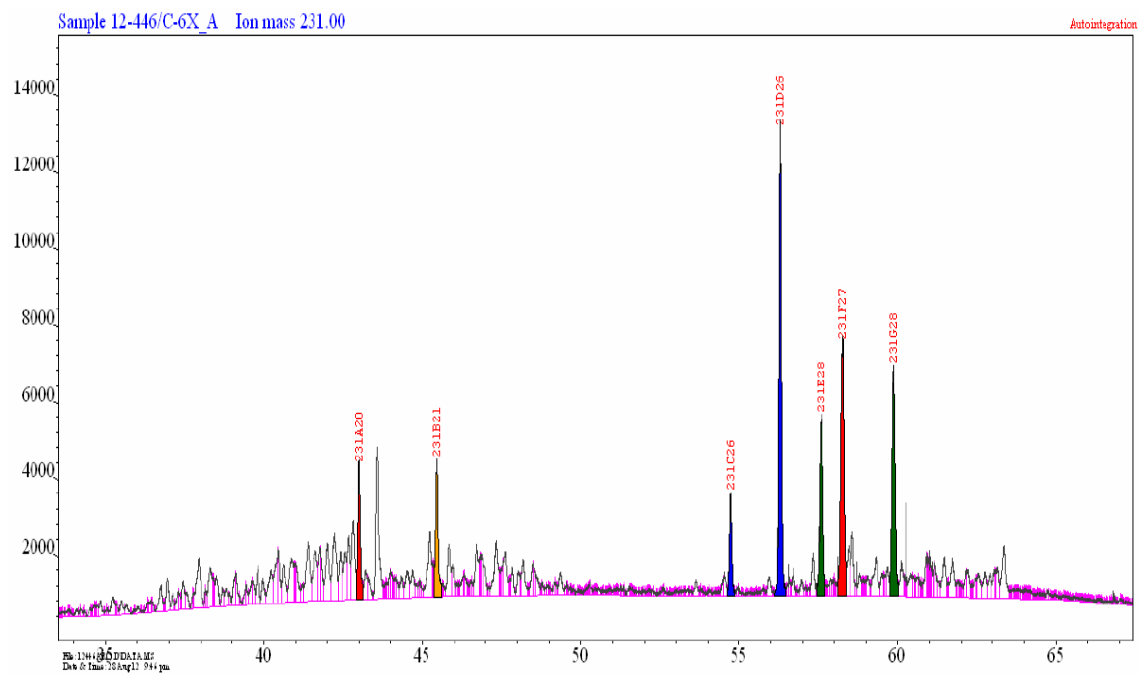
TOM-0018



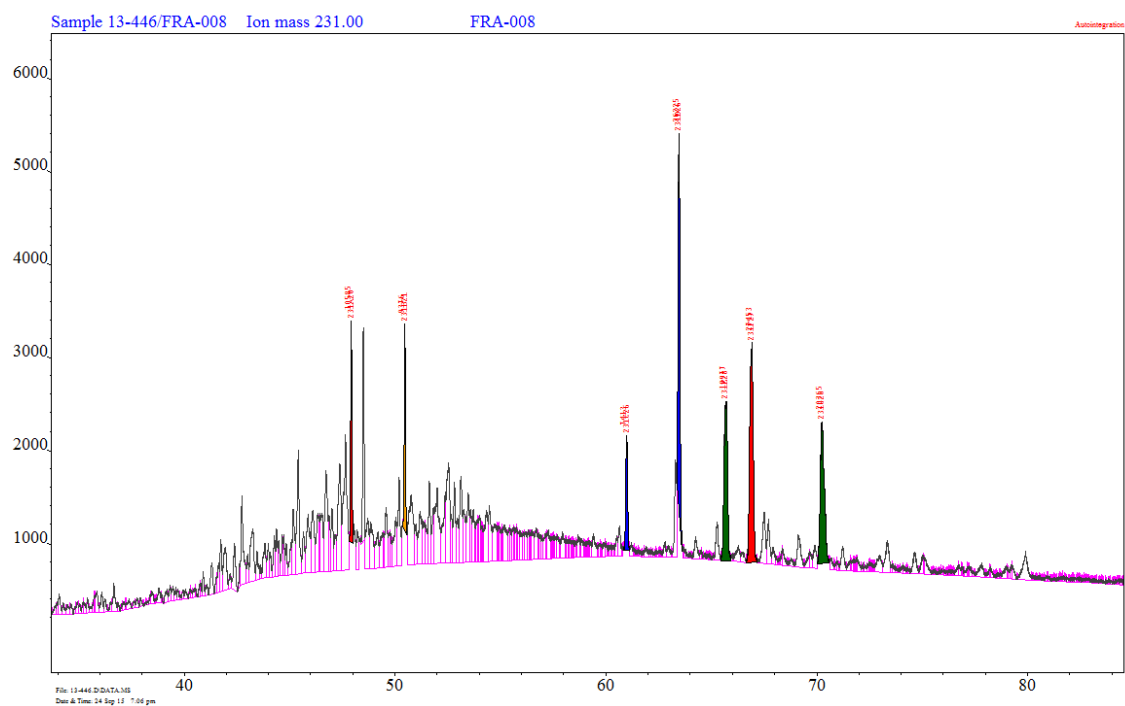
TOM-0019



CEI-0004

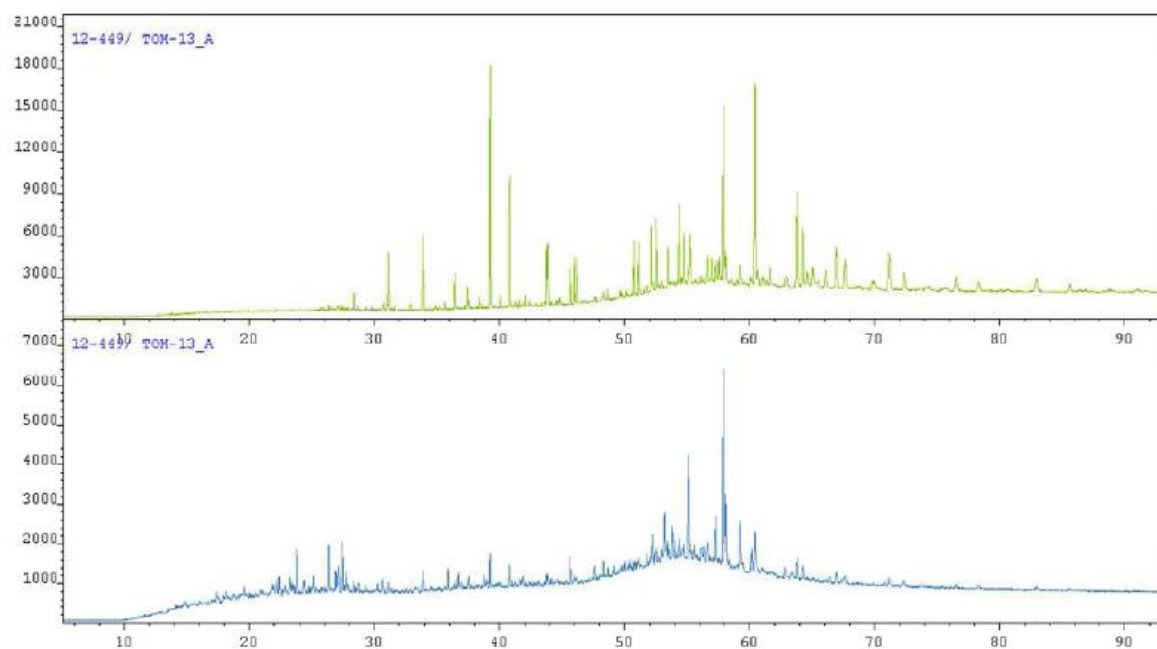


FRA-008

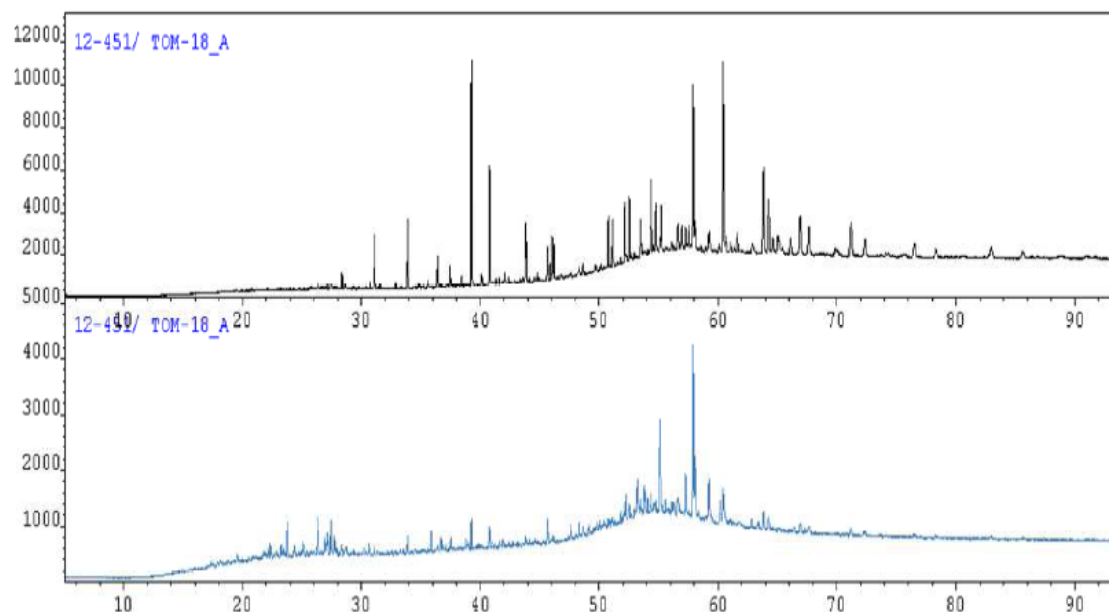


MENE

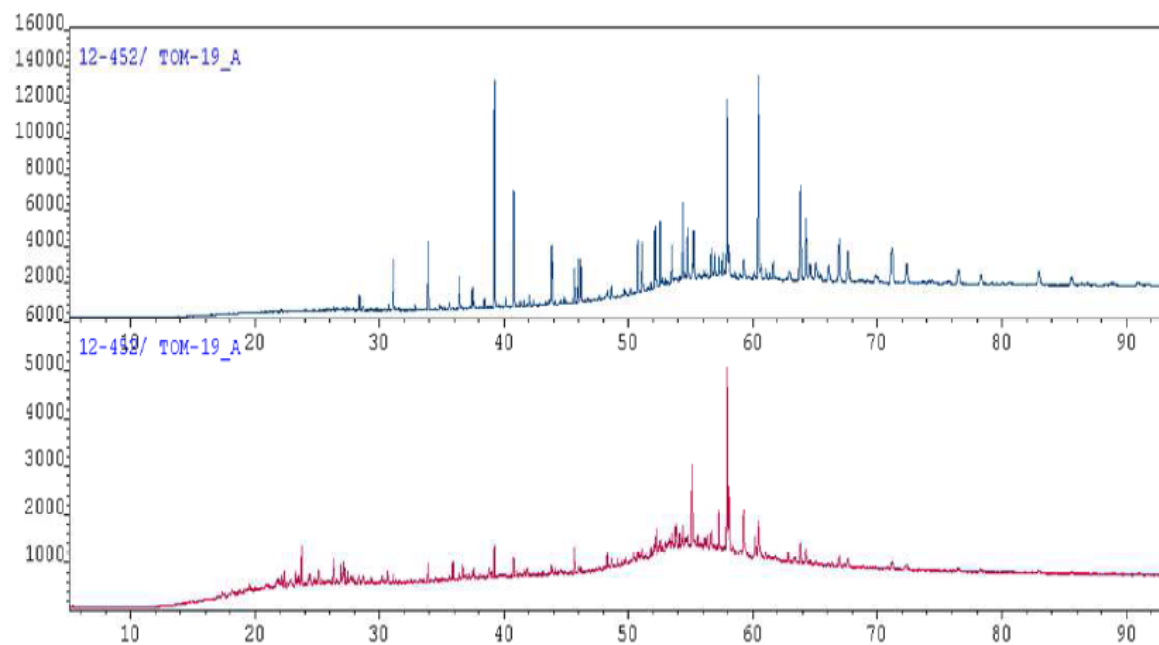
ANEXO 5: COMPARACIÓN DE LOS FRAGMENTOGRAMAS DE LOS IONES m/z 191 Y 177 DE LAS MUESTRAS DE FRAMOLAC Y LOS MENALES



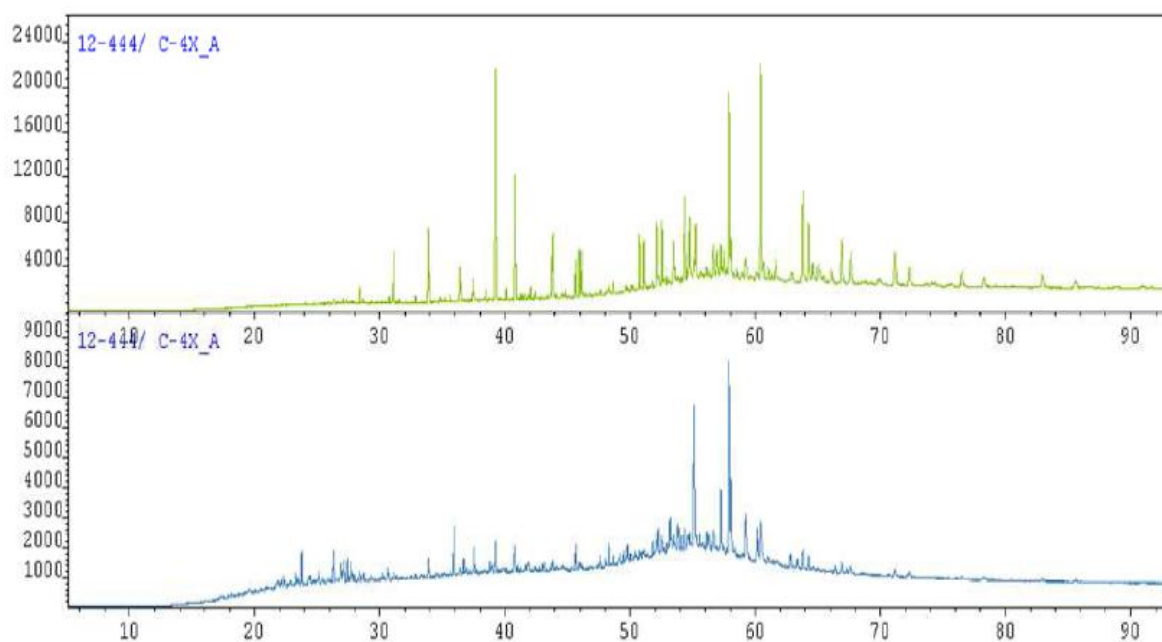
TOM-0013



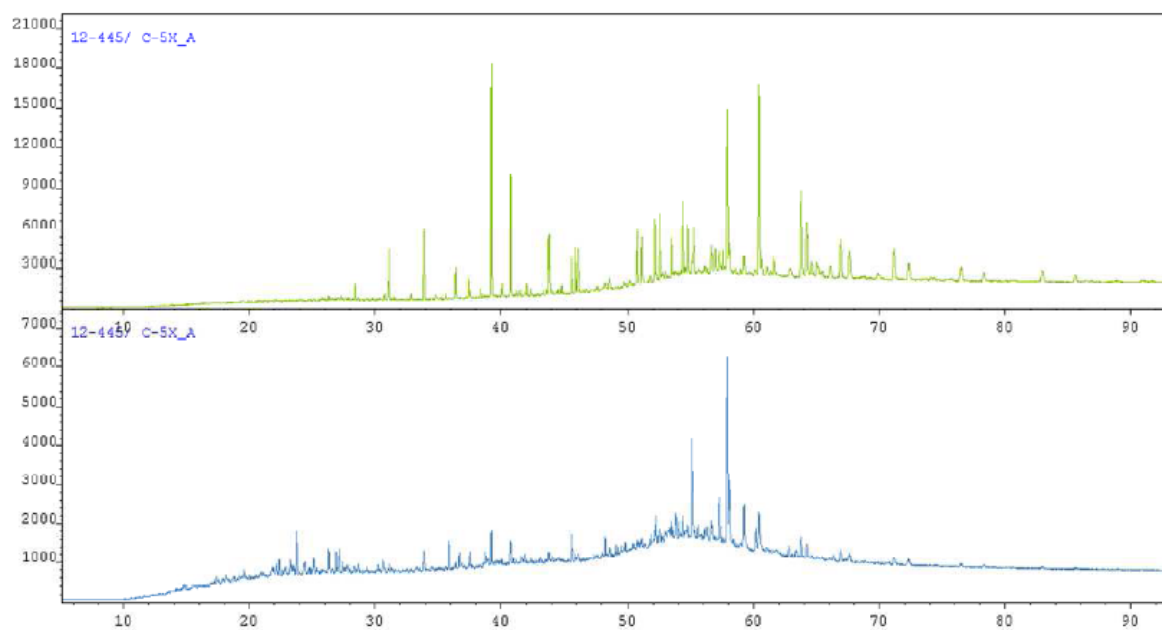
TOM -18



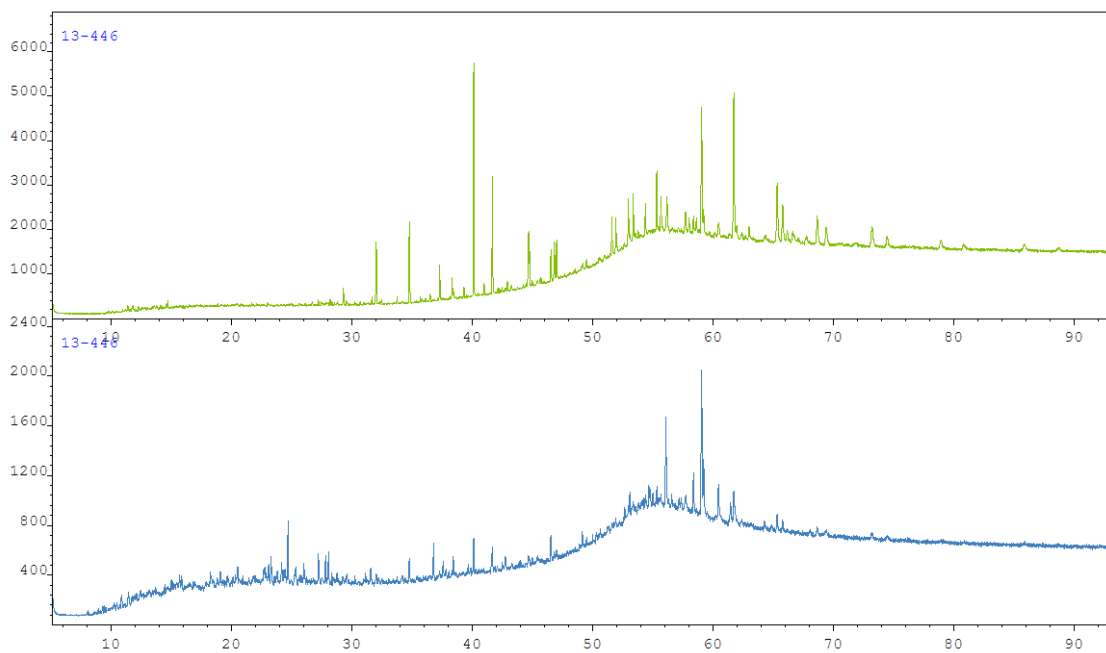
TOM-0019



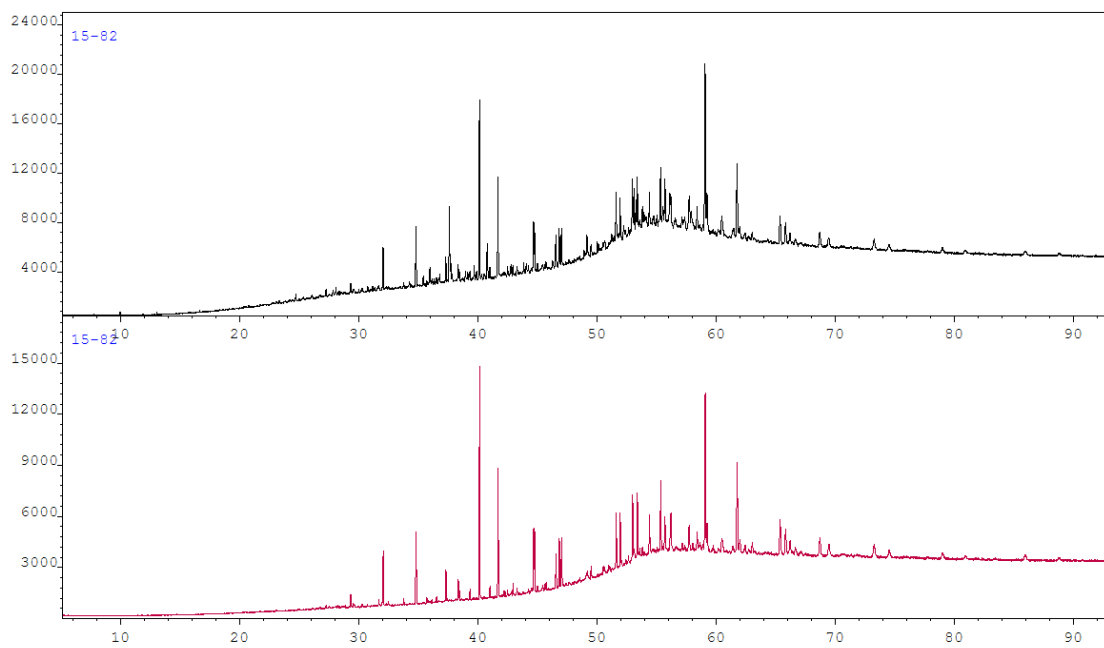
CEI-0004



CEI-0005

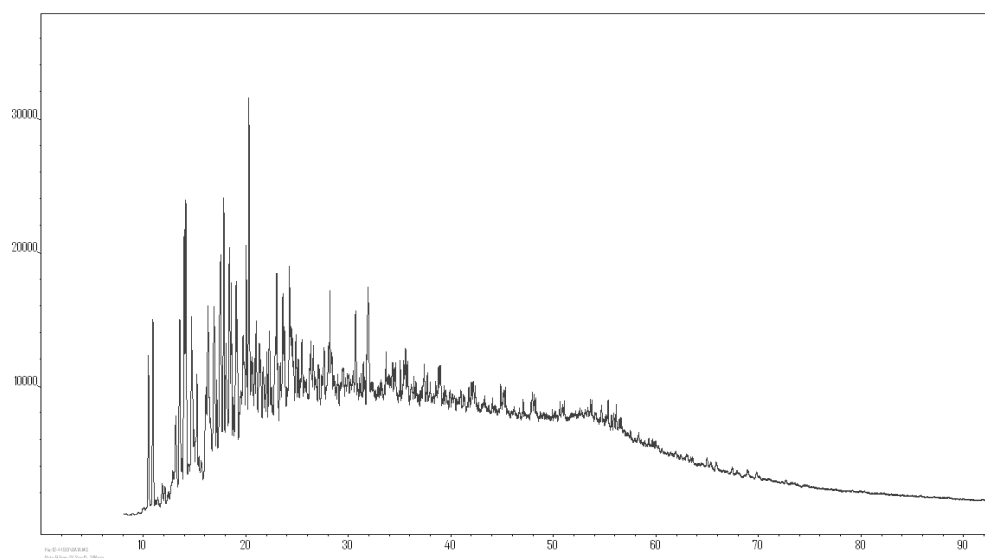


FRA-
0008

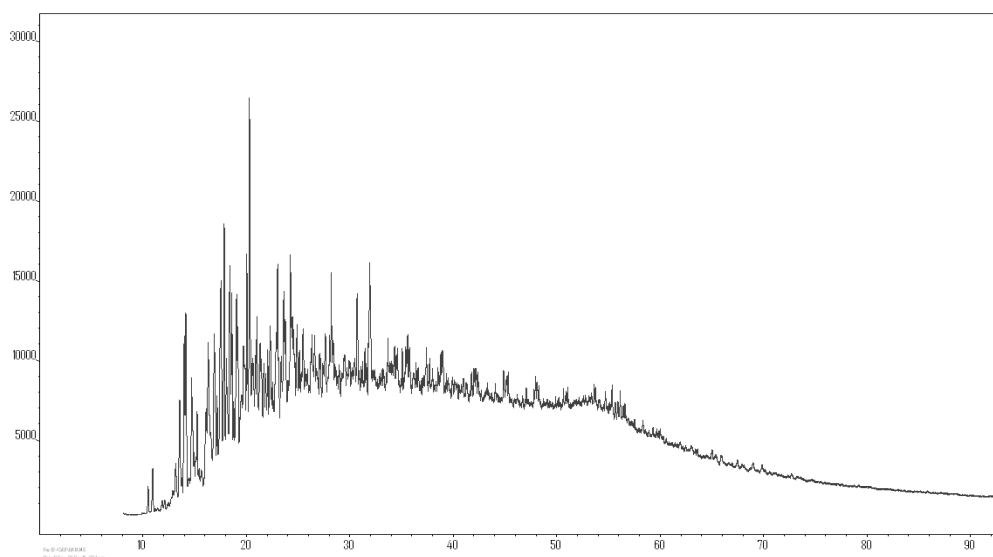


MENE

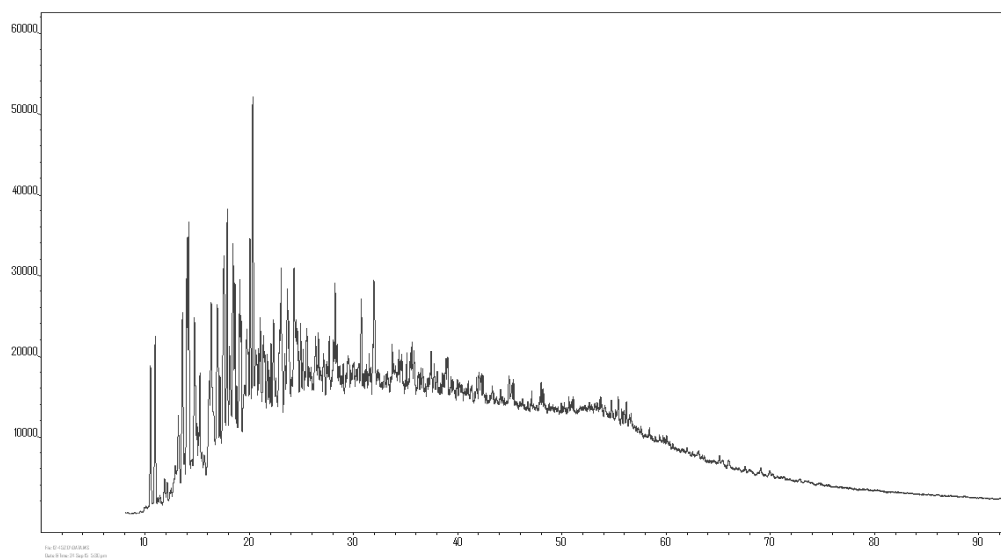
**ANEXO 6: CROMATOGRAMA m/z 128+142 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC
Y MENE**



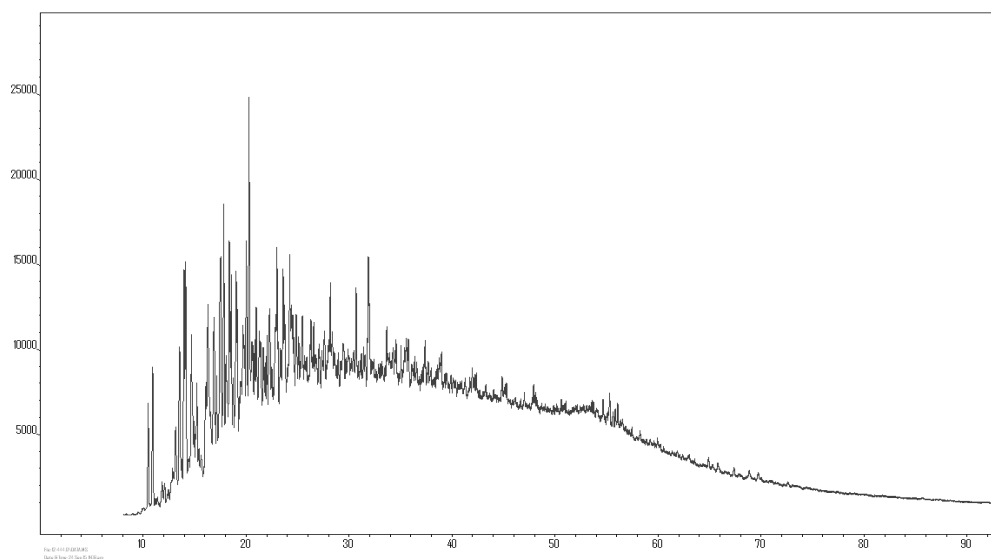
TOM-0013



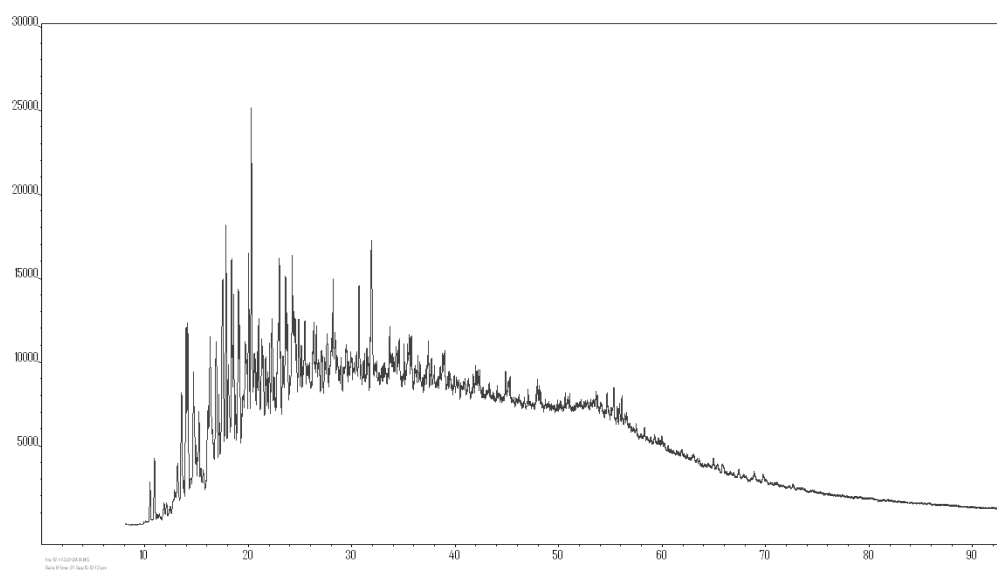
TOM-0018



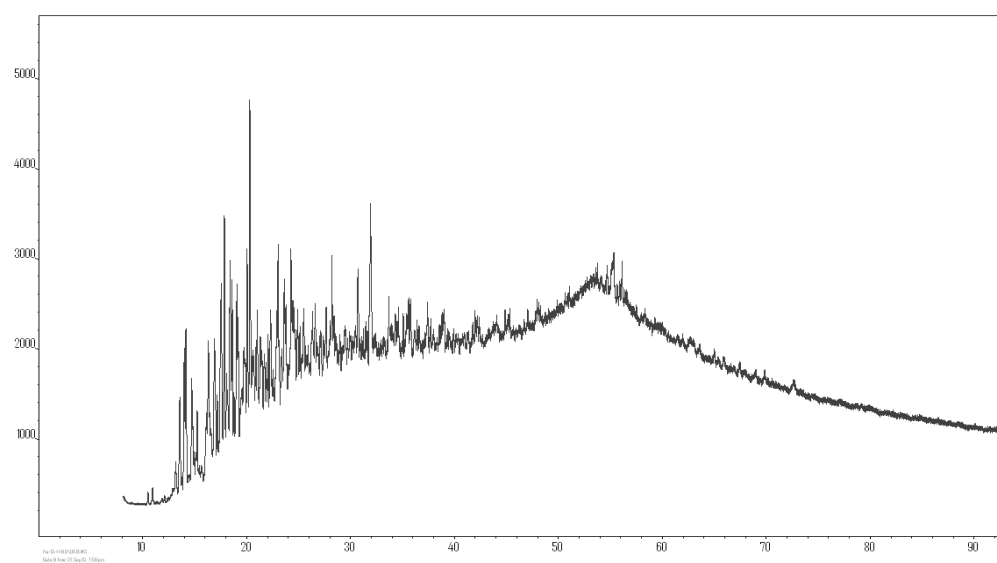
TOM-0019



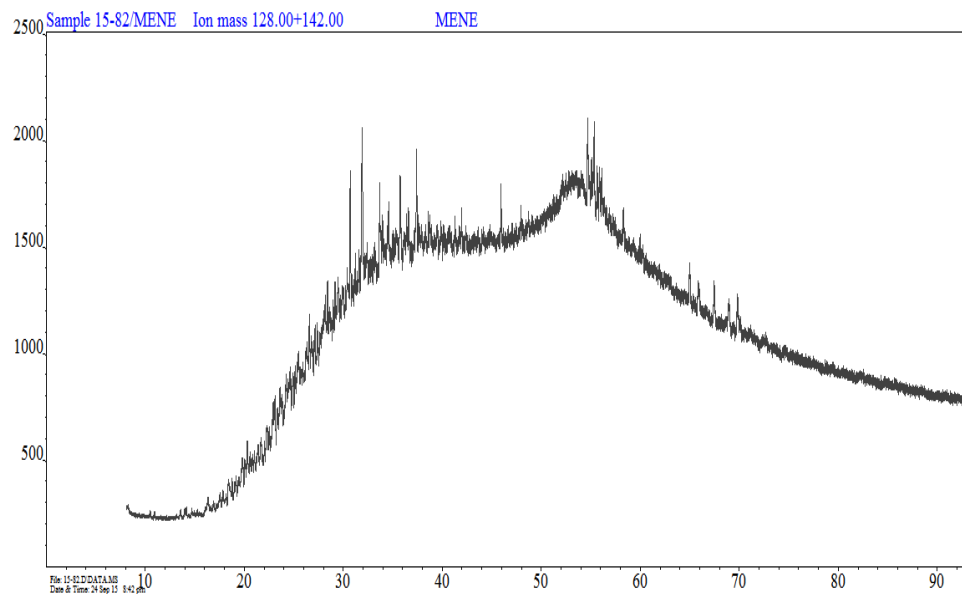
CEI-0004



CEI-0005

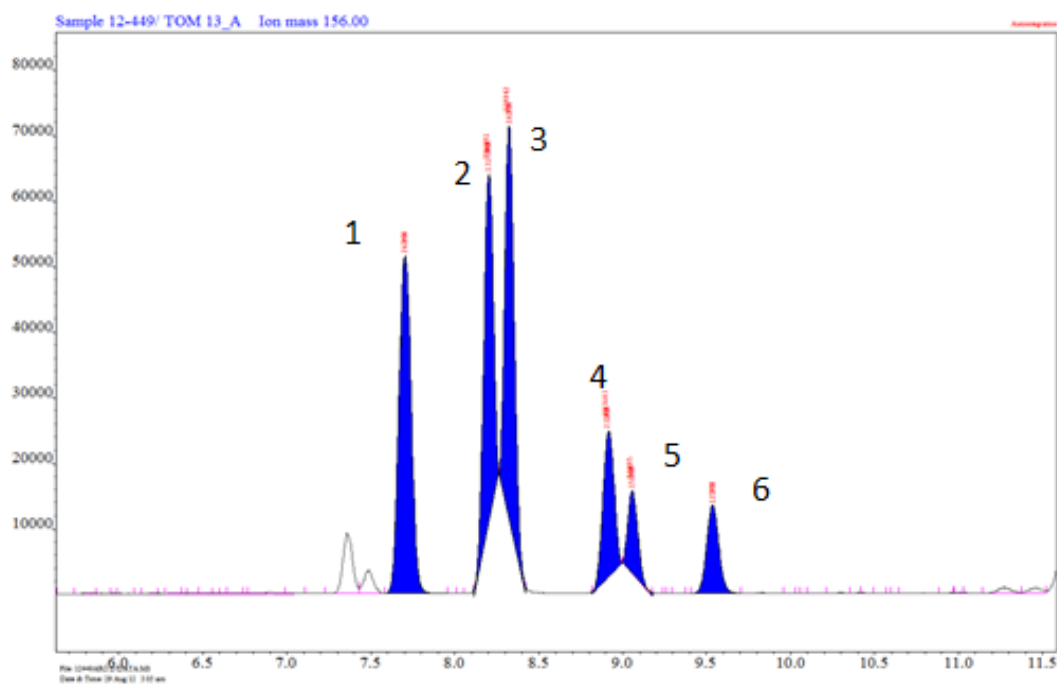


FRA-0008

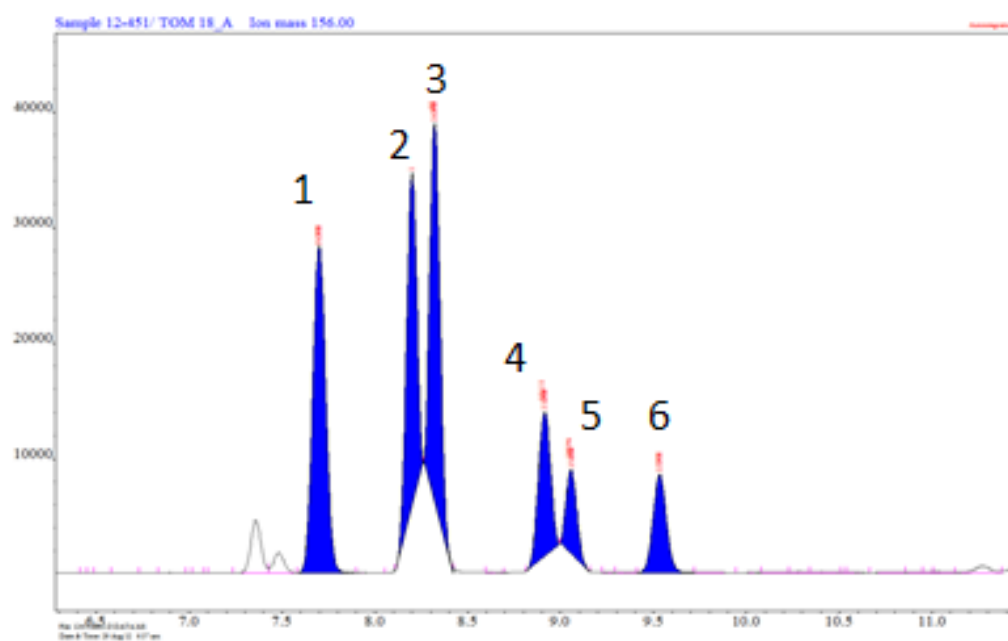


MENE

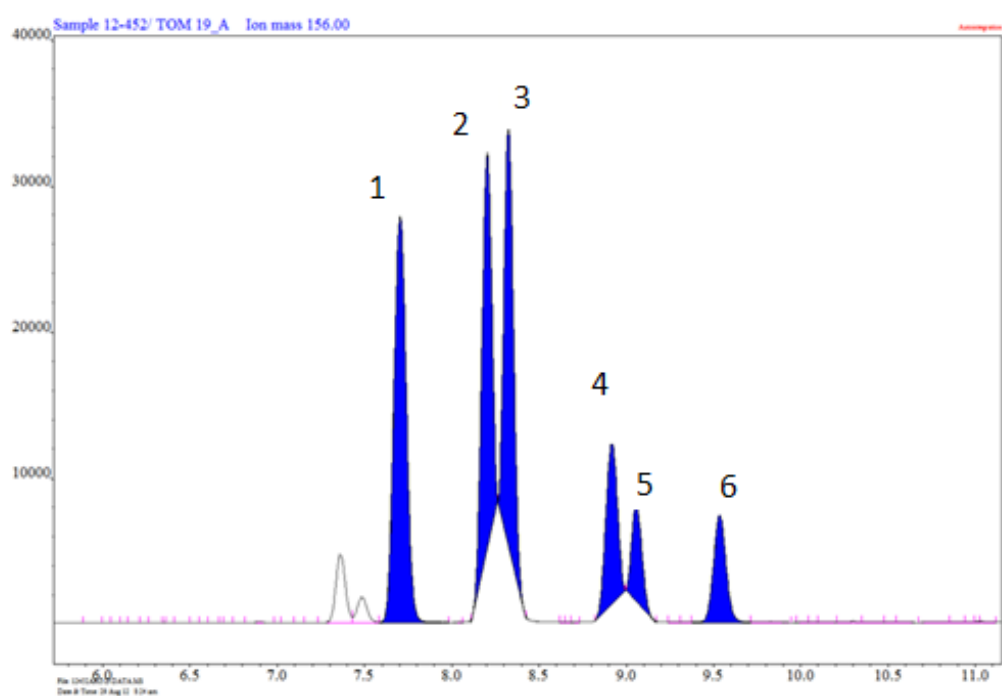
ANEXO 7: CROMATOGRAMA m/z 156 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC MENE. 1=2,6 + 2,7 DMN; 2=1,3 +,1,7 DMN; 3= 1,6 DMN; 4= 1,4 + 2,3 DMN; 5= 1,5 DMN; 6= 1,2 DMN.



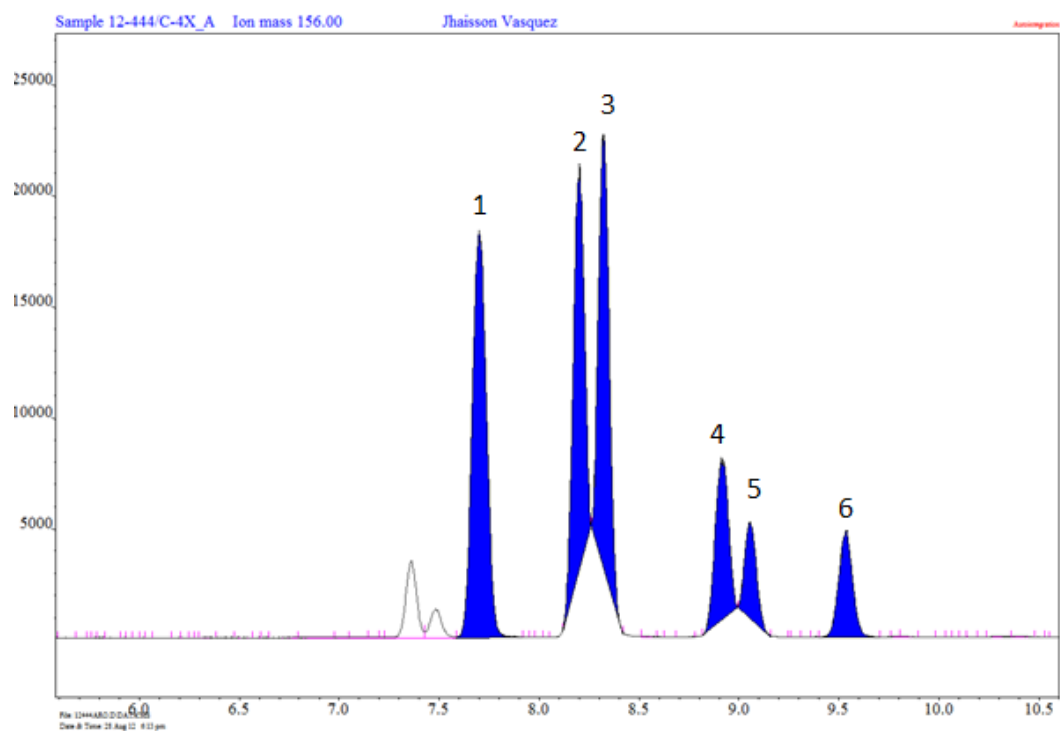
TOM-0013



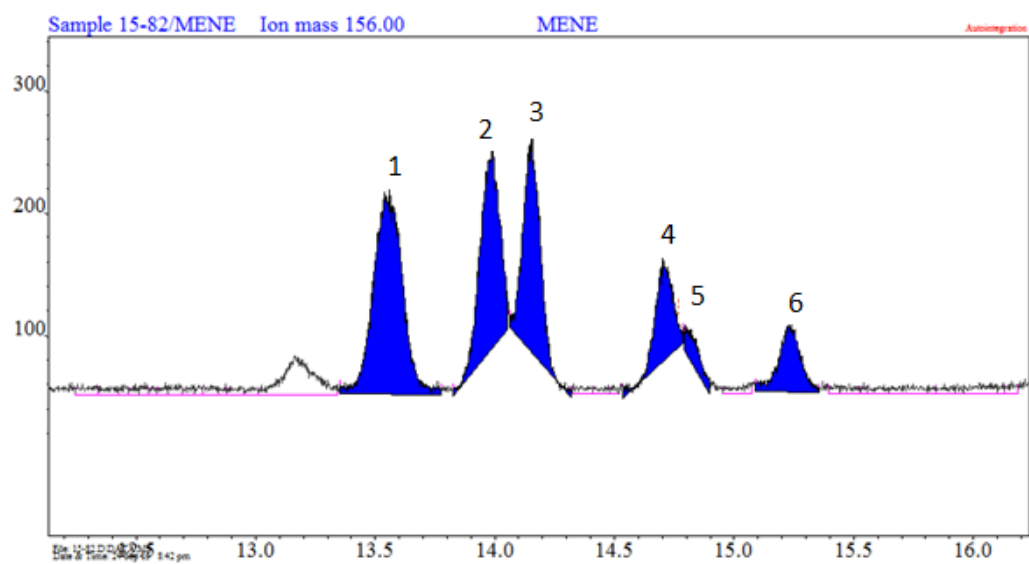
TOM-0018



TOM-0019

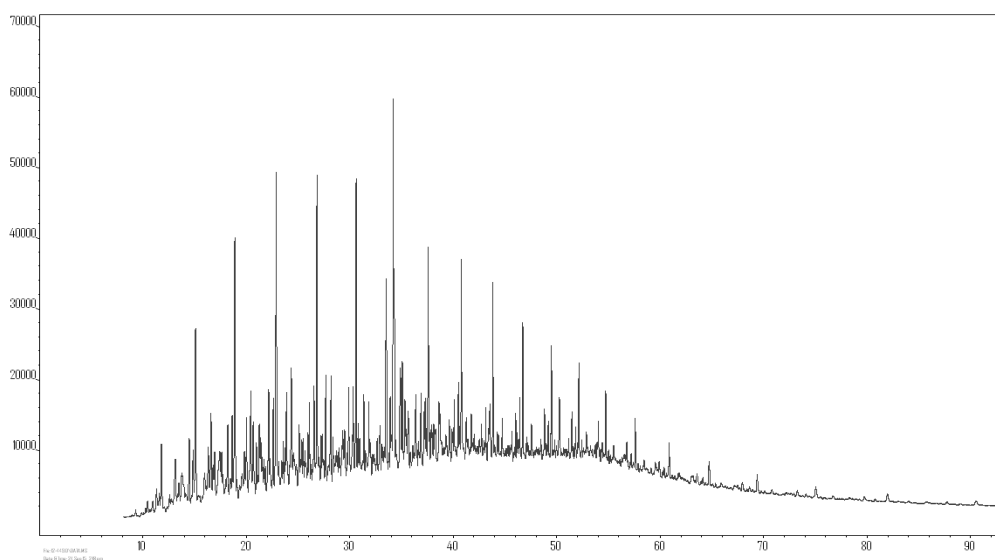


FRA-0008

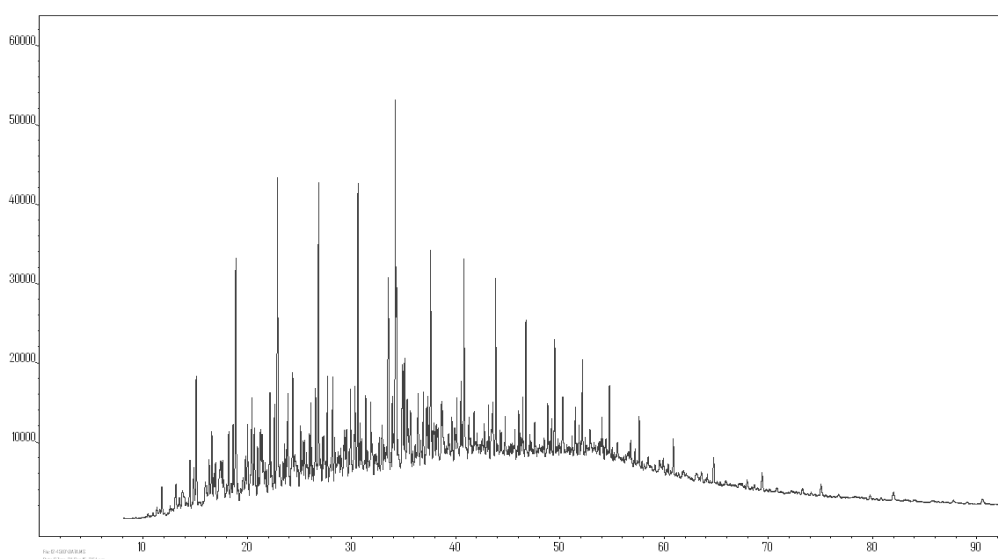


MENE

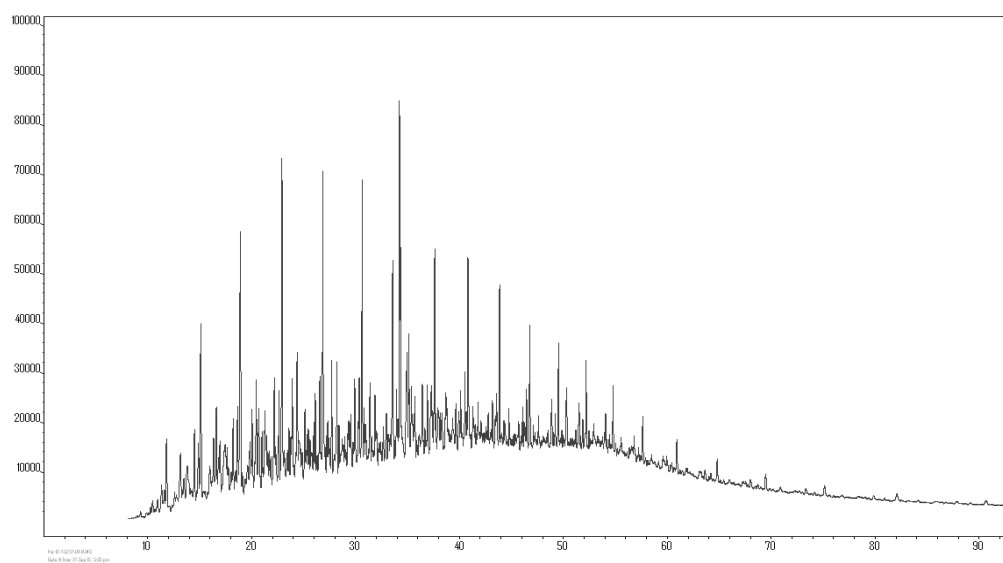
ANEXO 8: CROMATOGRAMA m/z 105 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE



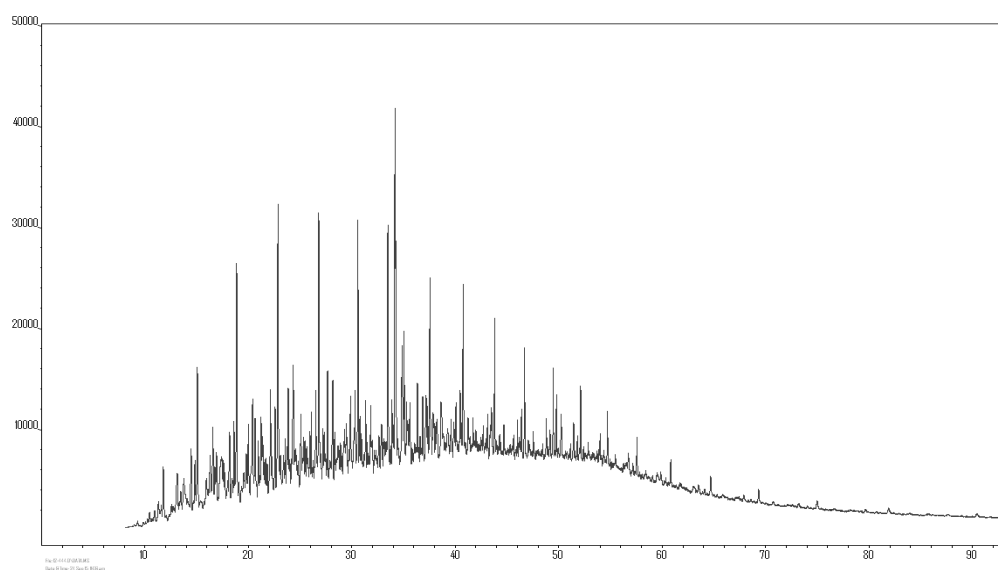
TOM-0013



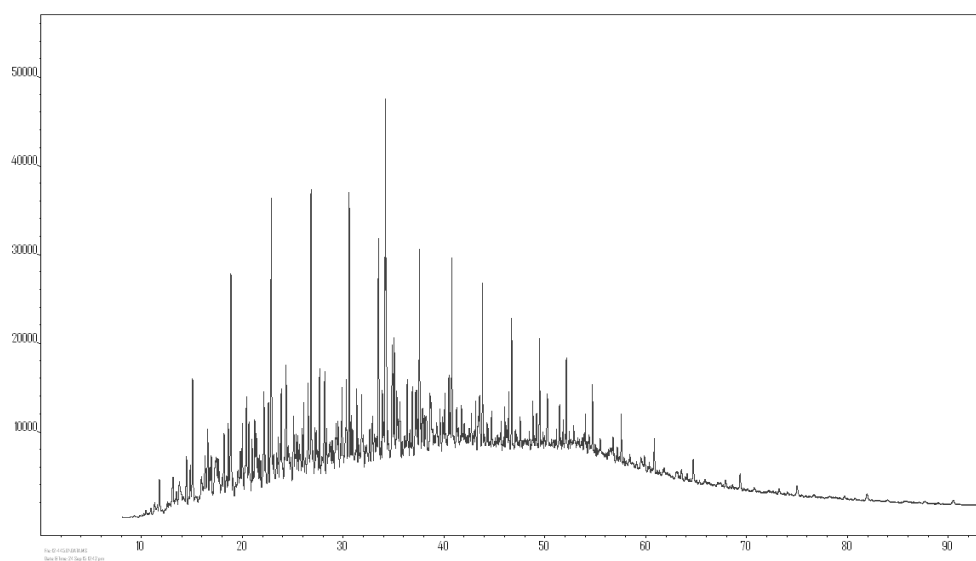
TOM-0018



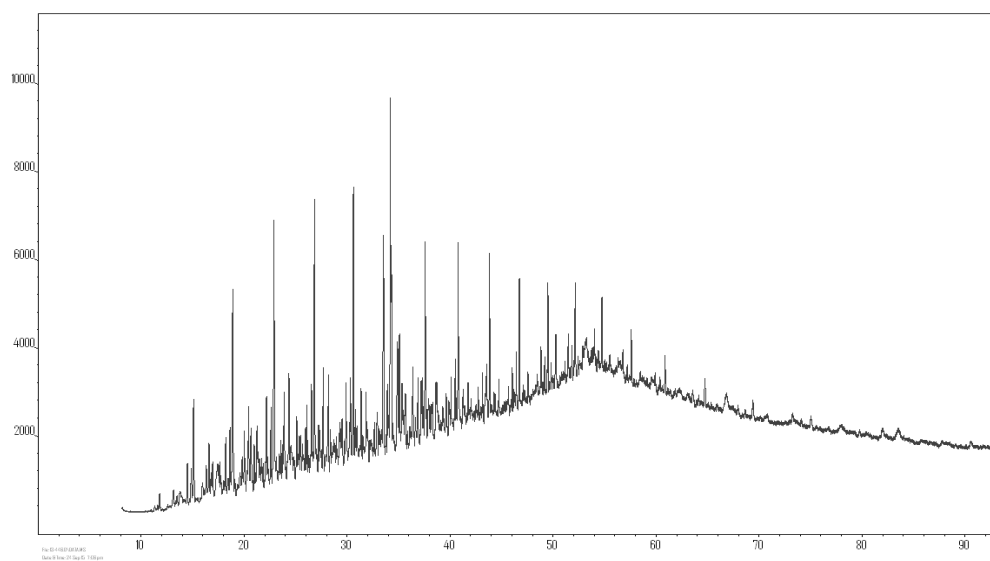
TOM-0019



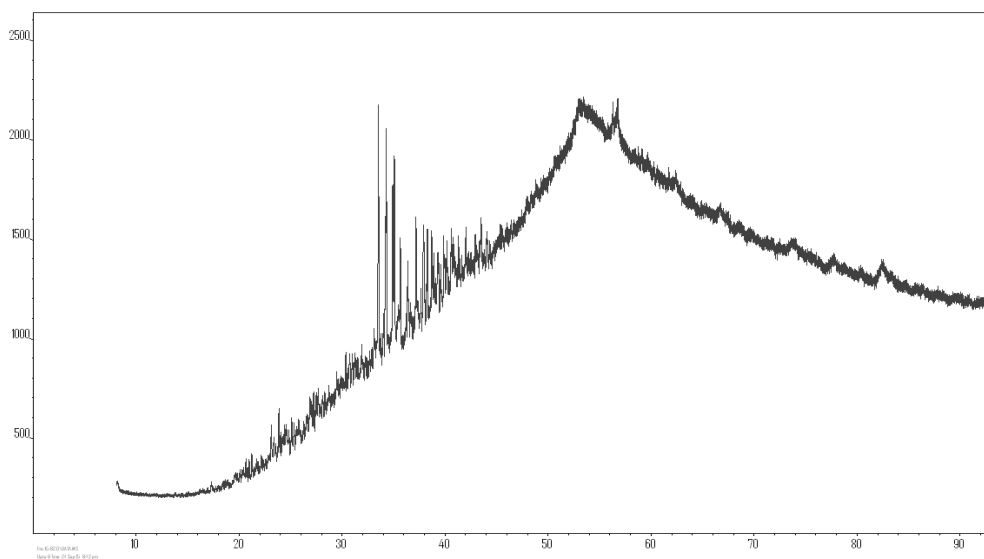
CEI-0004



CEI-0005

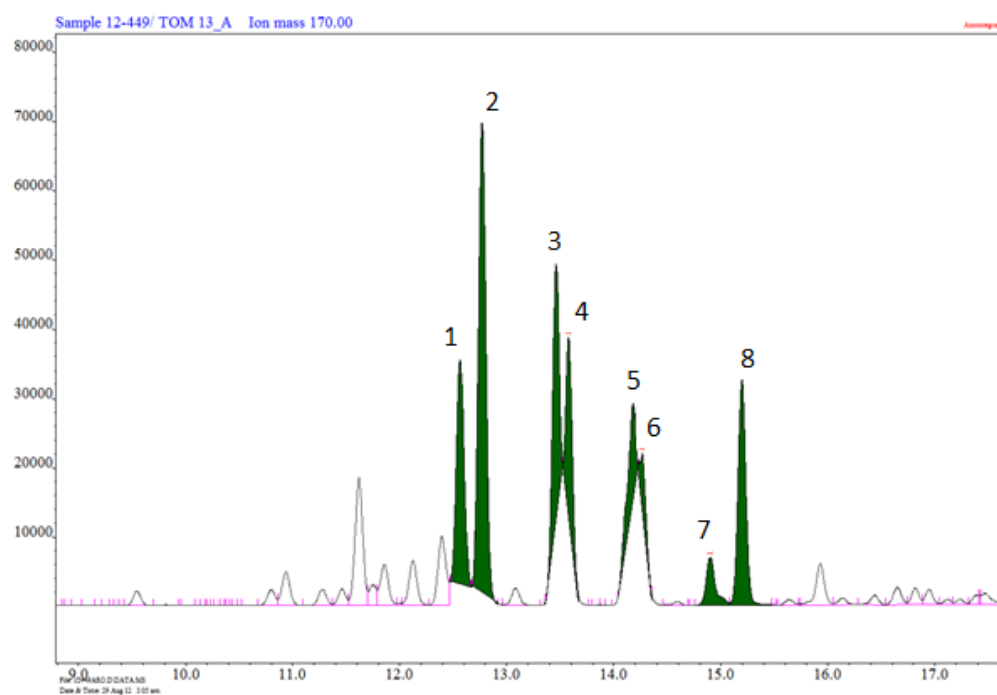


FRA-0008

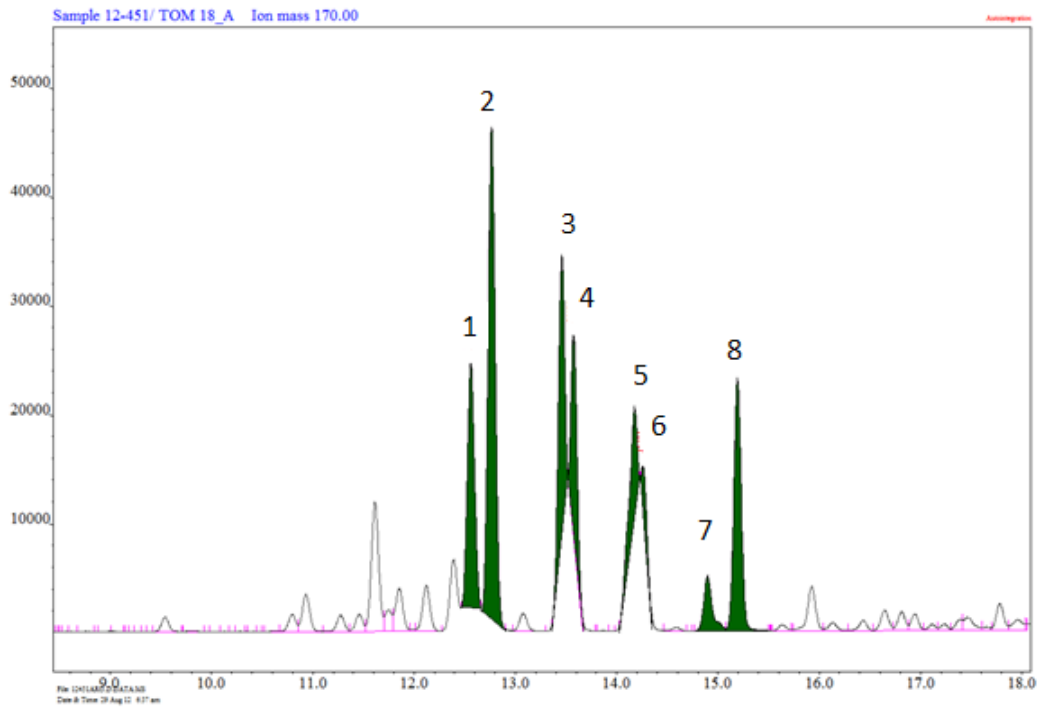


MENE

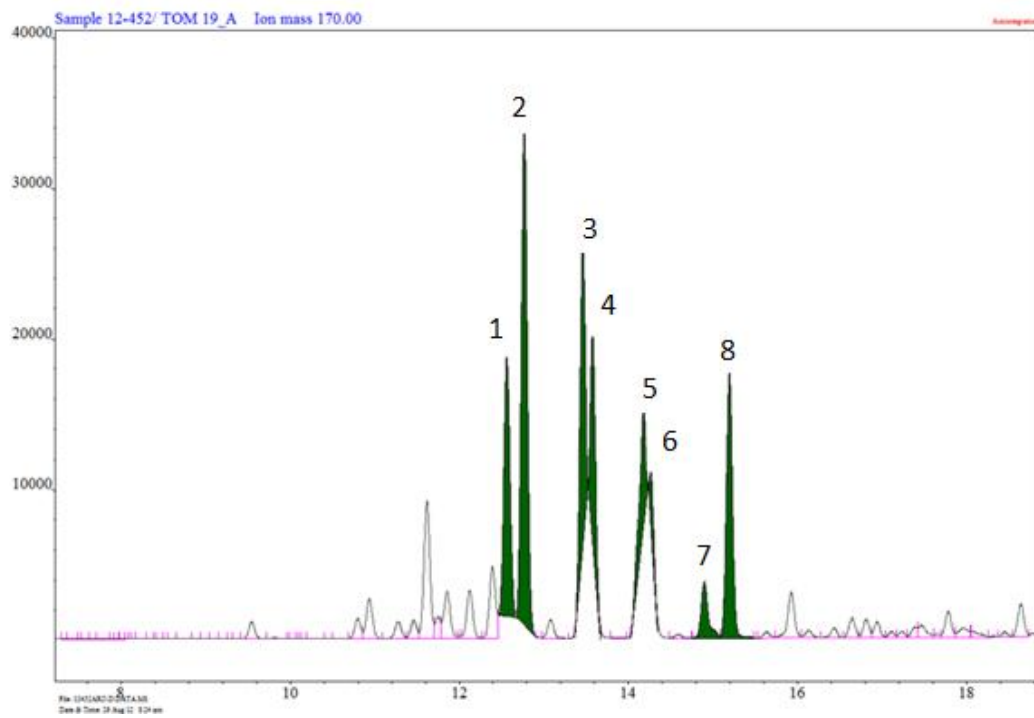
ANEXO 9: CROMATOGRAMA m/z 170 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE. 1=1,3,7 TMN; 2=1,3,6 TMN; 3=1,3,5 + 1,4,6 TMN; 4= 2,3,6 TMN; 5= 1,2,7 TMN; 6= 1,2,6 + 1,6,7 TMN; 7= 1,2,4 TMN; 8= 1,2,5 TMN.



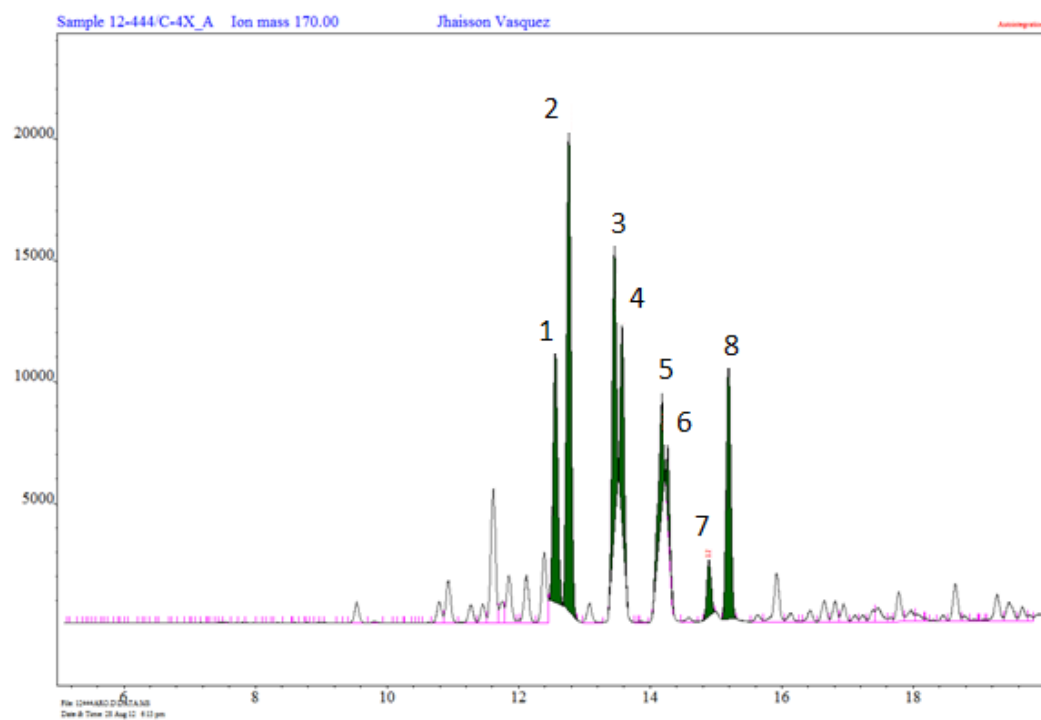
TOM-0013



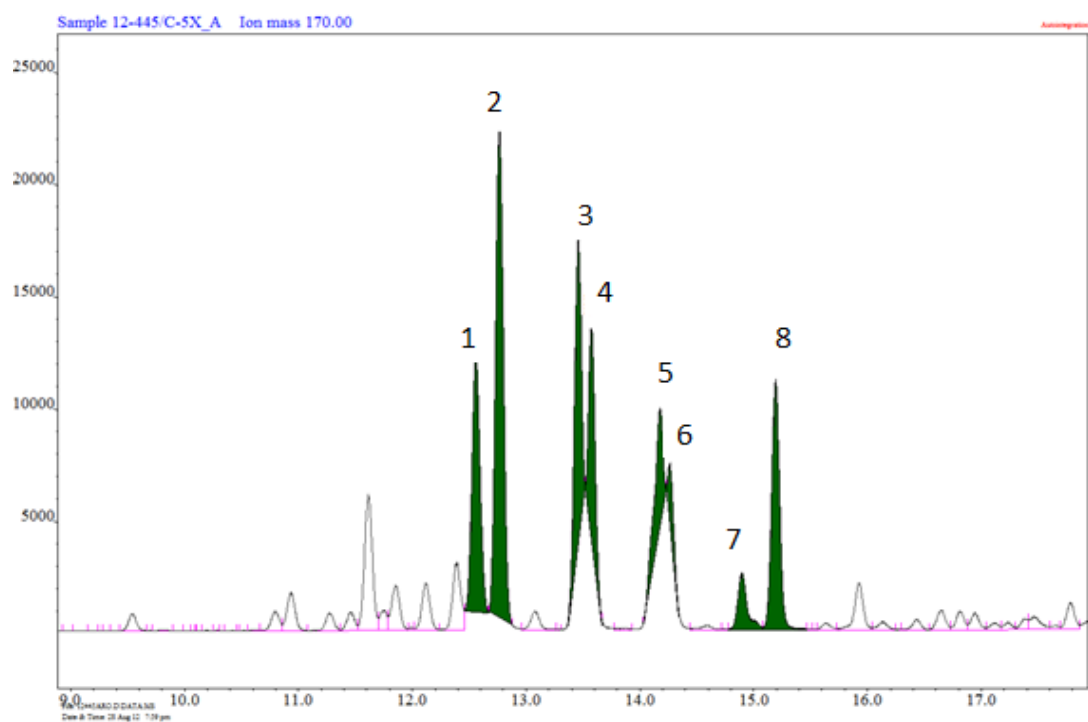
TOPM-18



TOM-0019

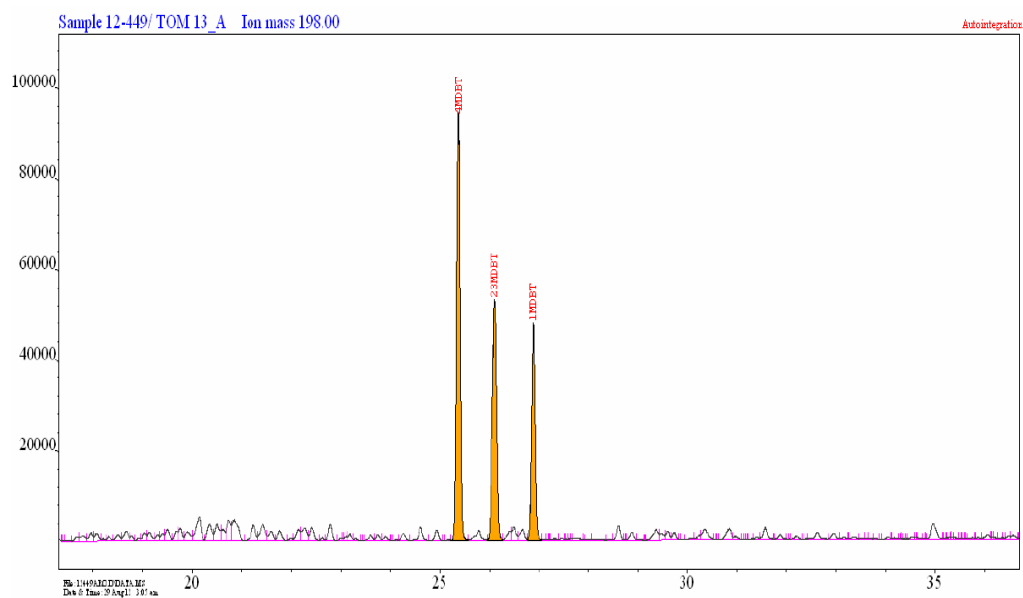


CEIBA-4

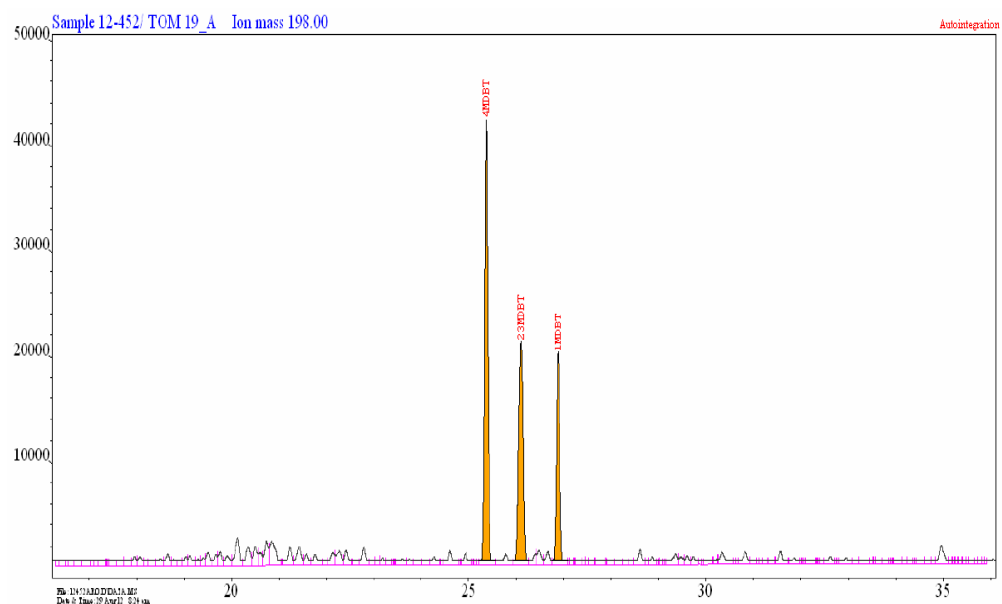


CEI-0005

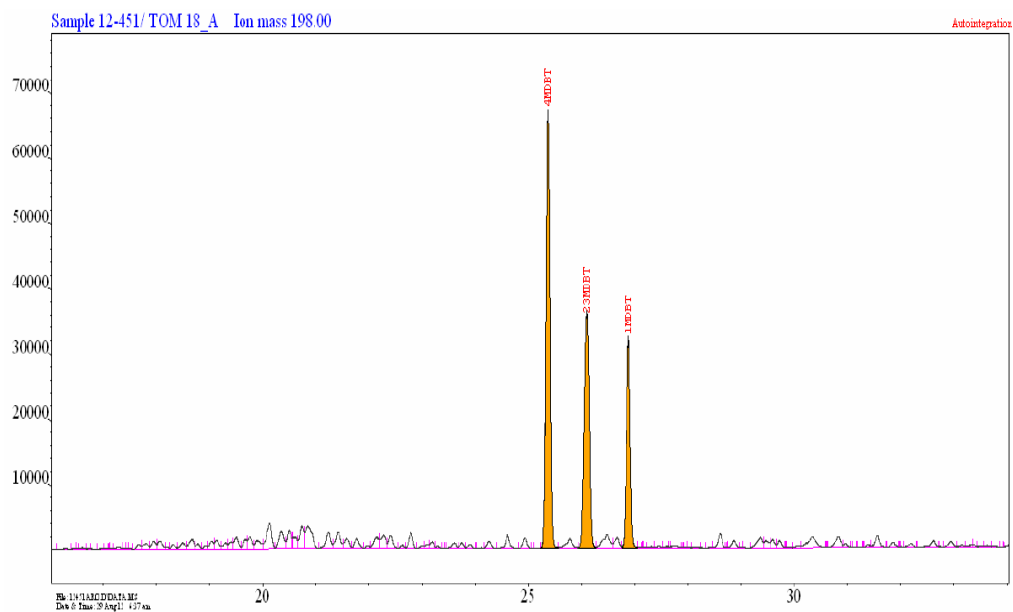
ANEXO 10: FRAGMENTOGRAMA IÓN m/z 198 DE LOS DIBENZOTIOFENOS PARA LAS MUESTRAS DE FRAMOLAC Y LOS MENALES



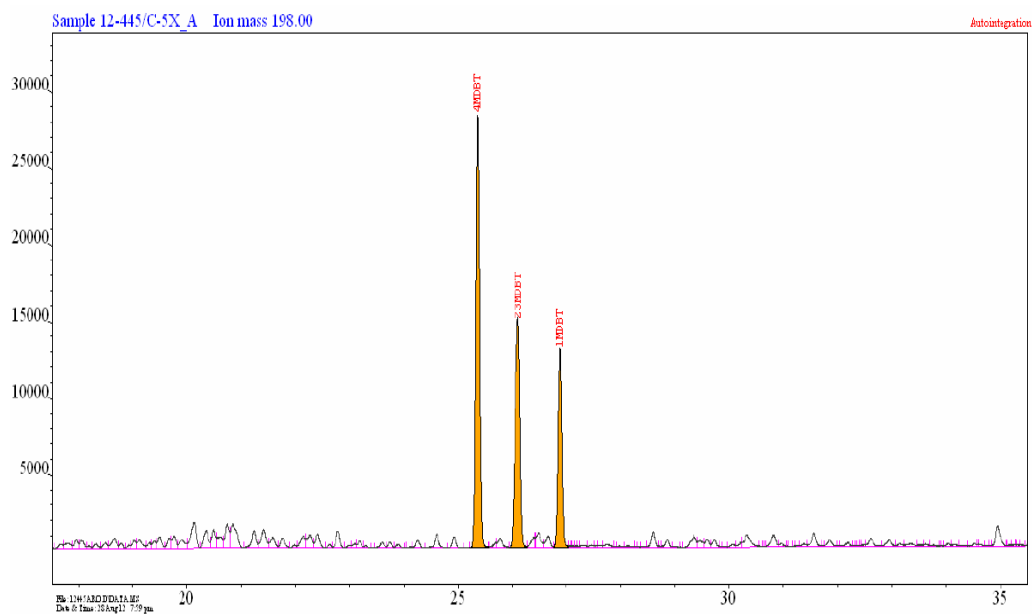
TOM-0013



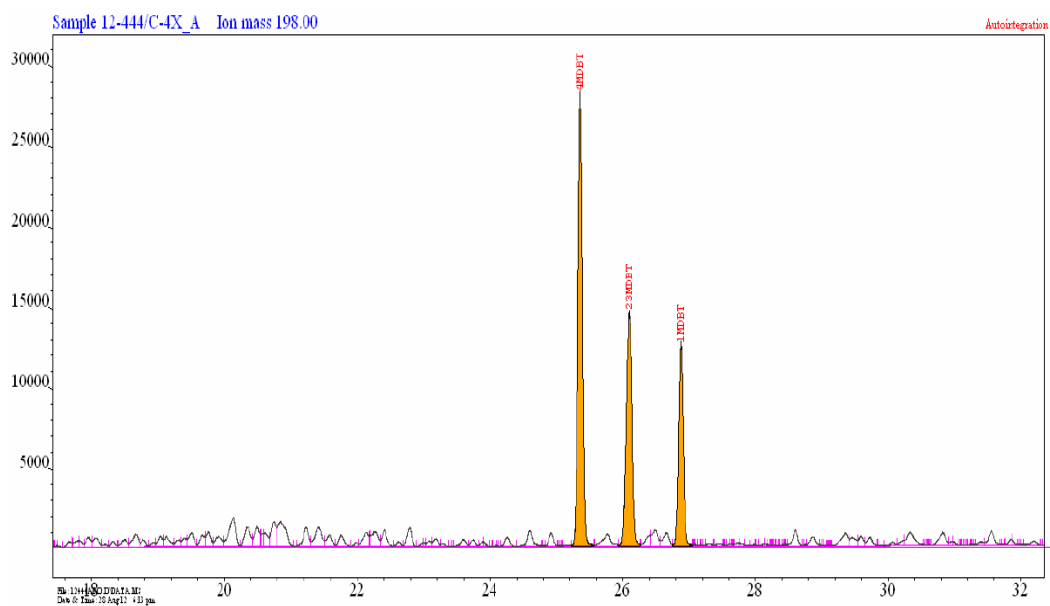
TOM-0018



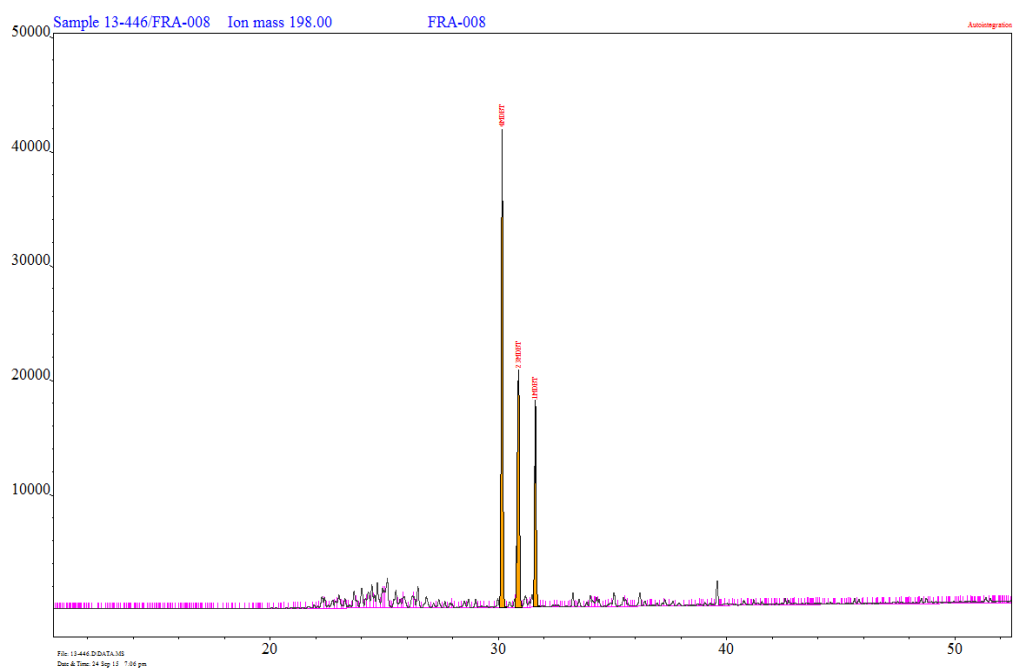
TOM-0019



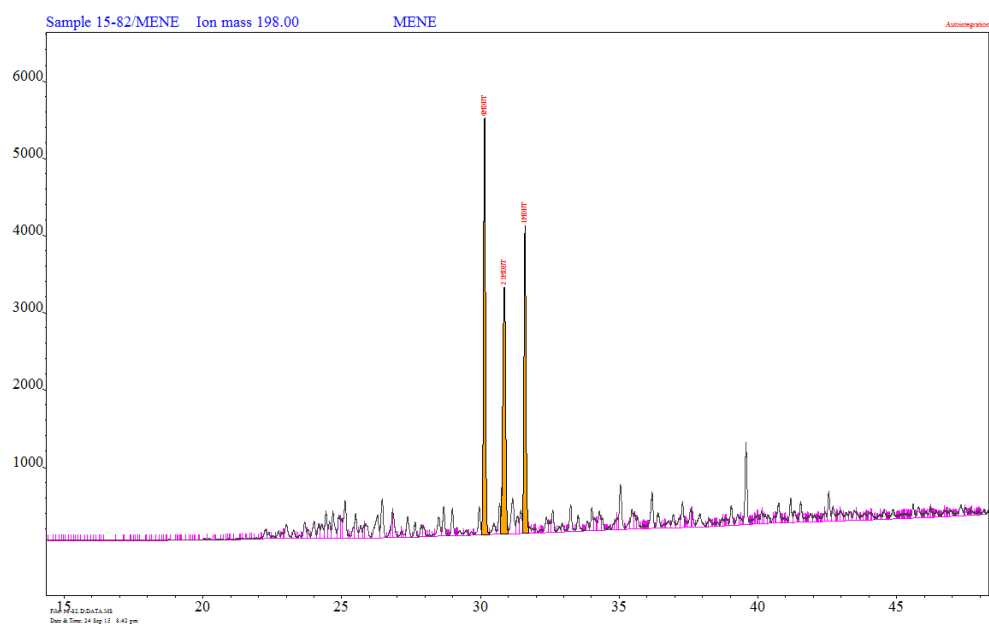
CEI-0004



CEI-0005

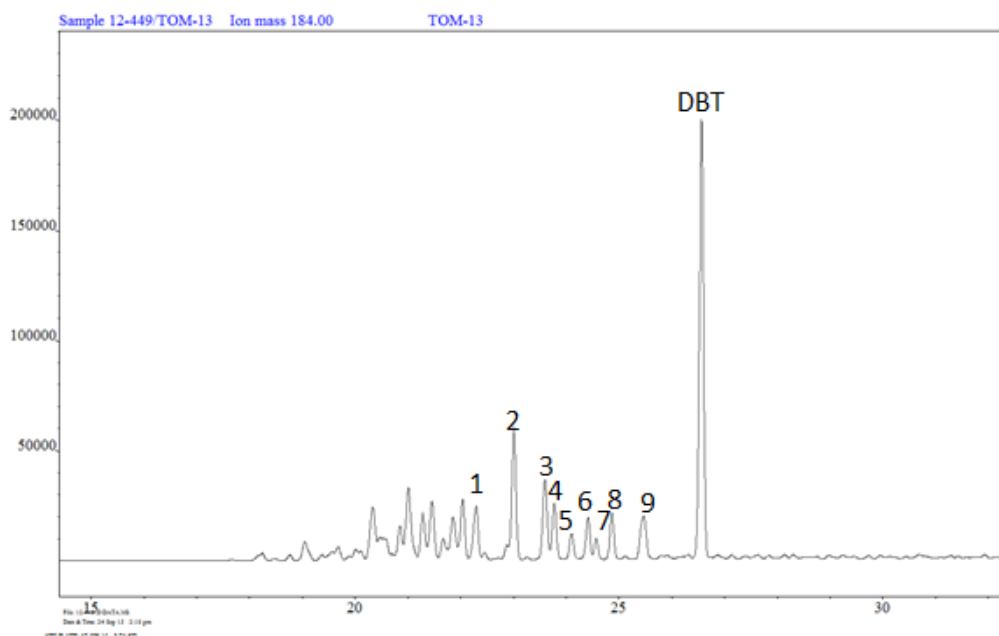


FRA-0008

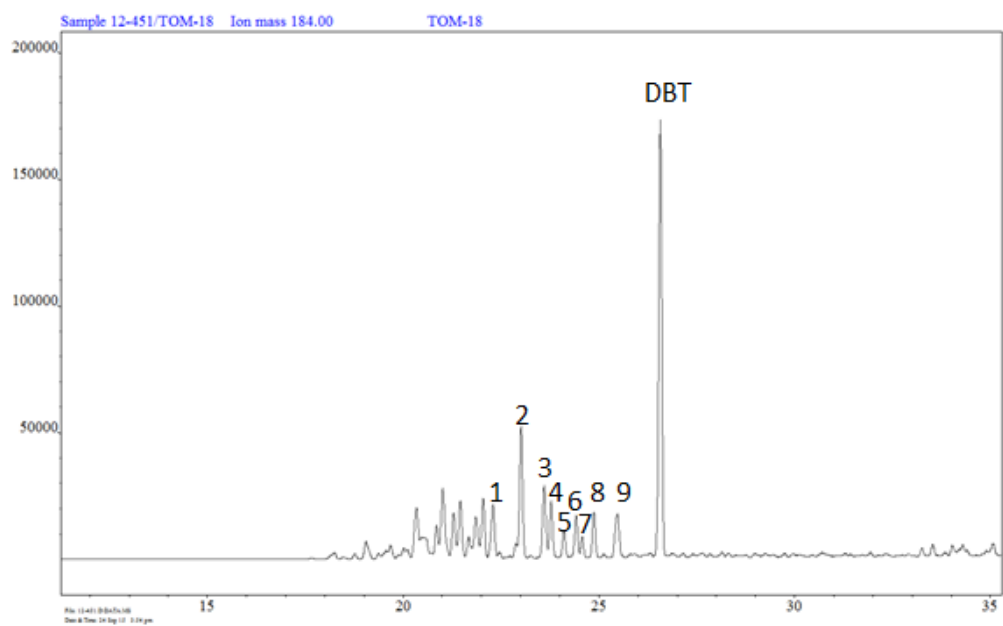


MENE

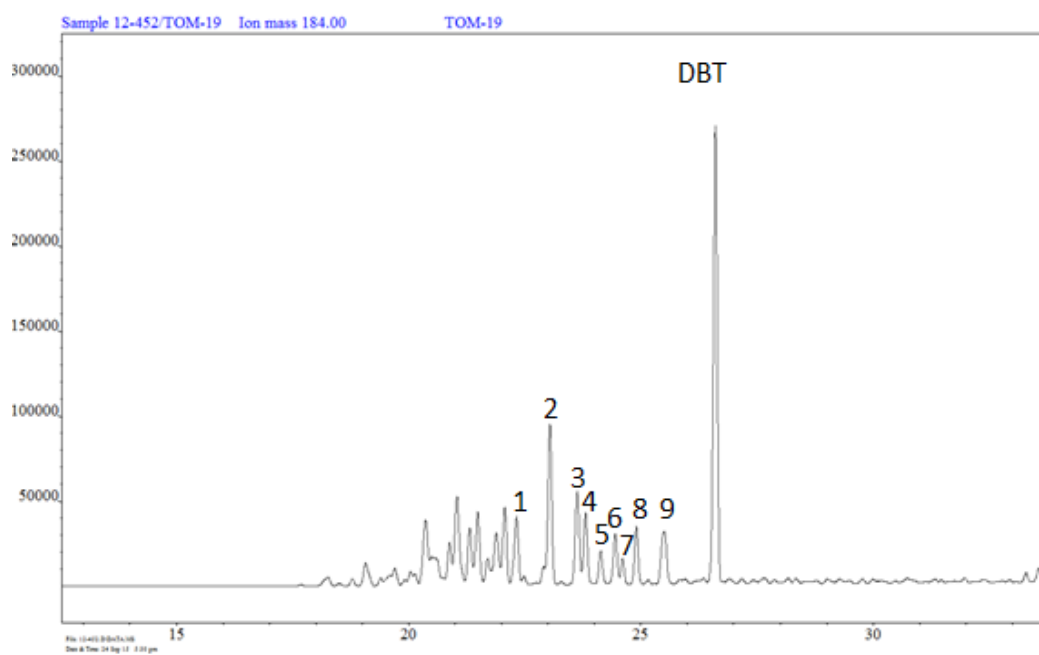
ANEXO 11: CROMATOGRAMA m/z 184 PARA LAS MUESTRAS FRAMOLAC Y MENE.1: 1357TeMN, 2: 1367 TeMN, 3: 1246, 1247, 1467TeMN, 4: 1257 TeMN, 5: 2367 TeMN 6: 1267 TeMN, 7: 1237 TeMN, 8: 1236 TeMN, 9: 1256, 1235.



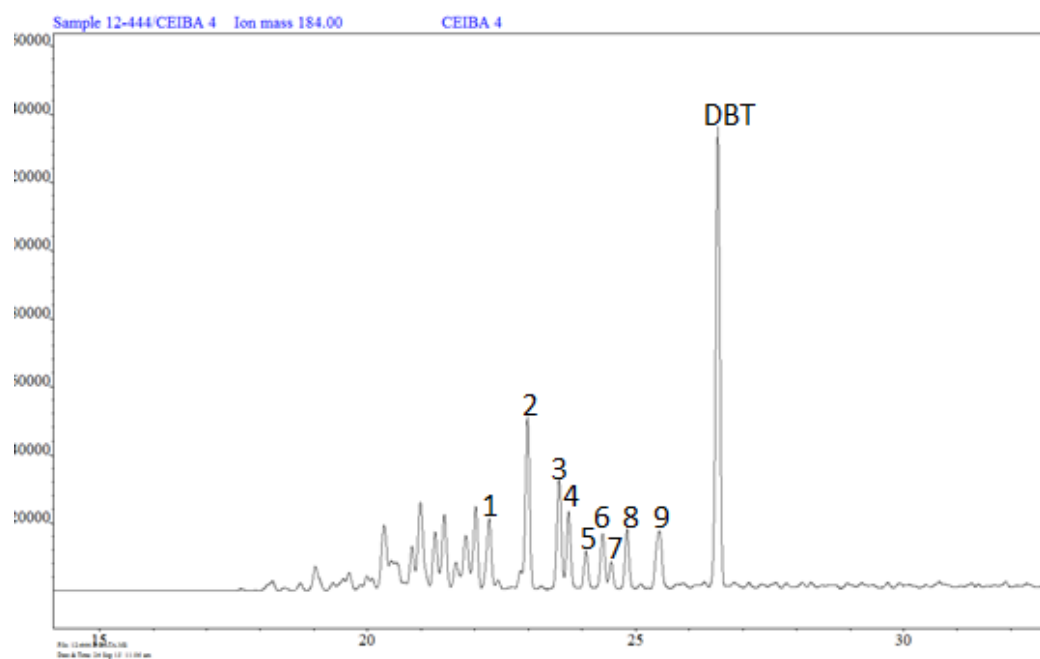
TOM-0013



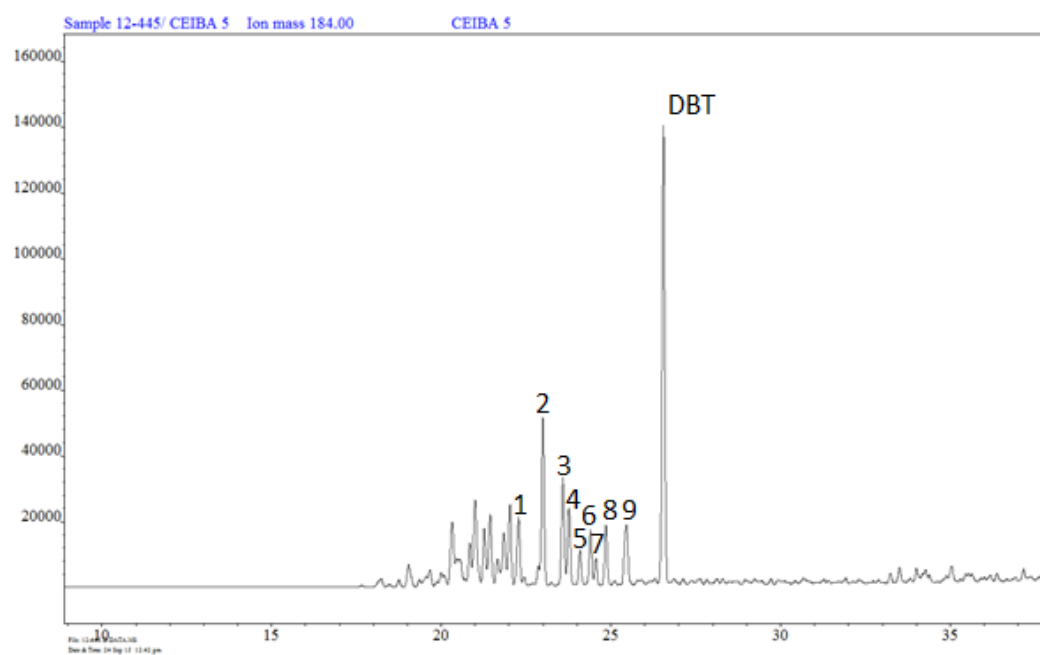
TOM-0018



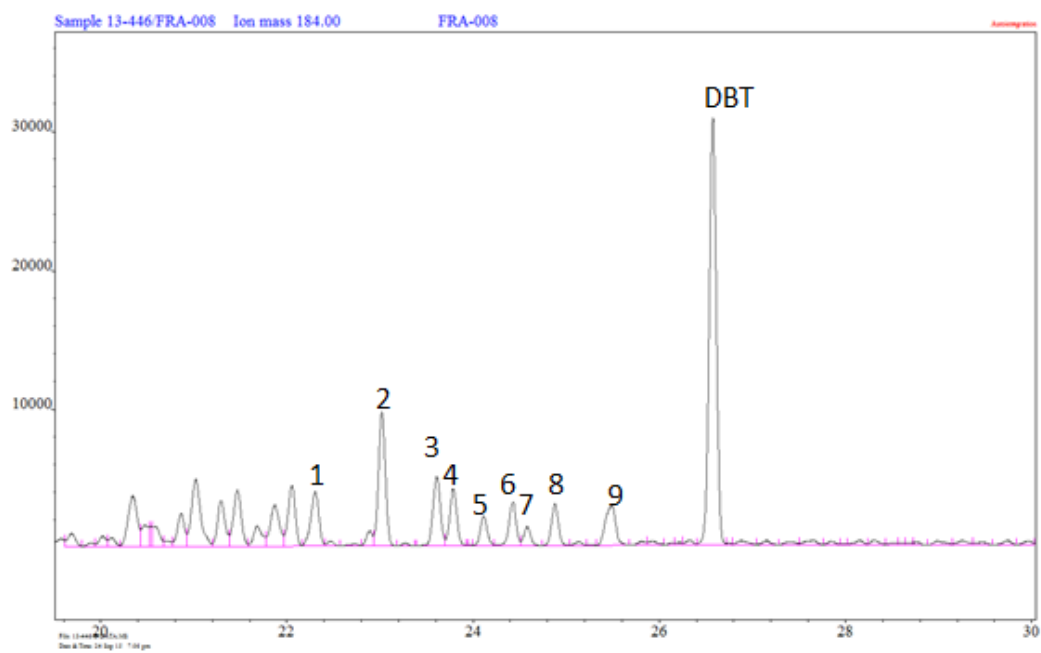
TOM-0019



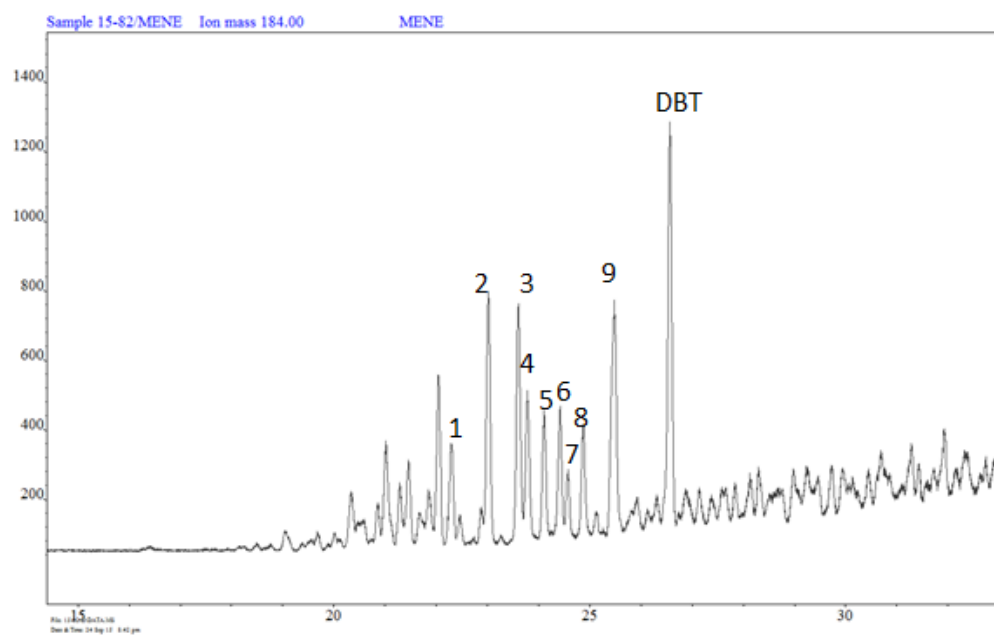
CEI-0004



CEI-0005

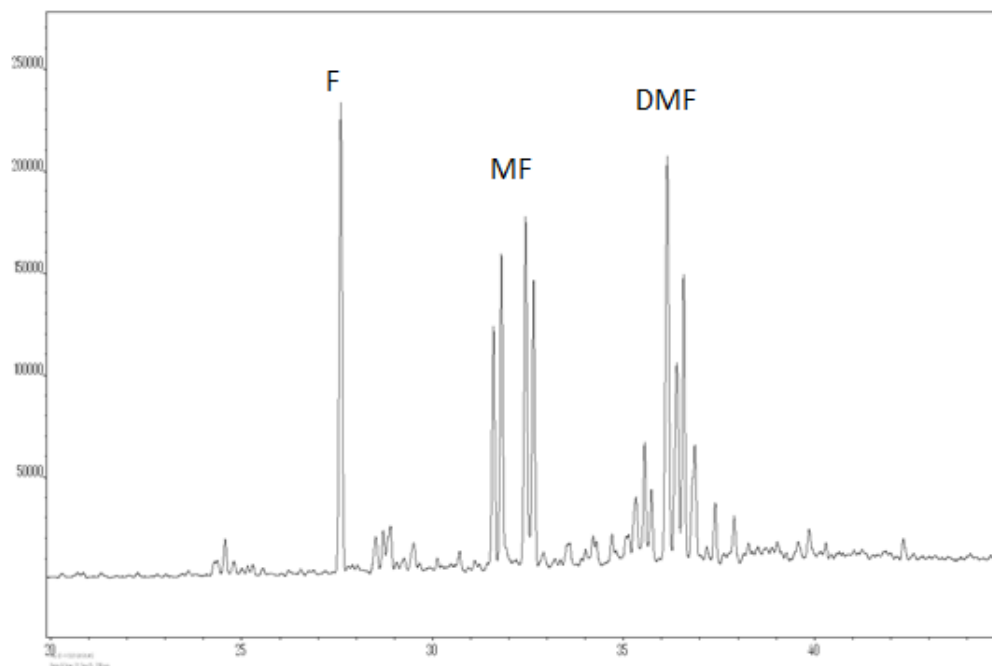


FRA-0008

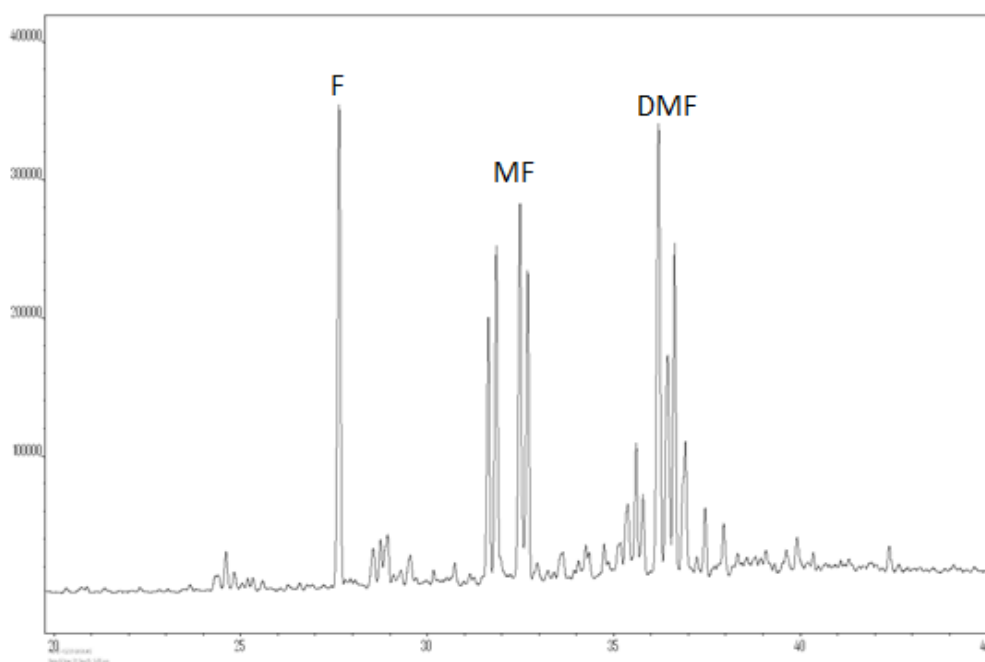


MENE

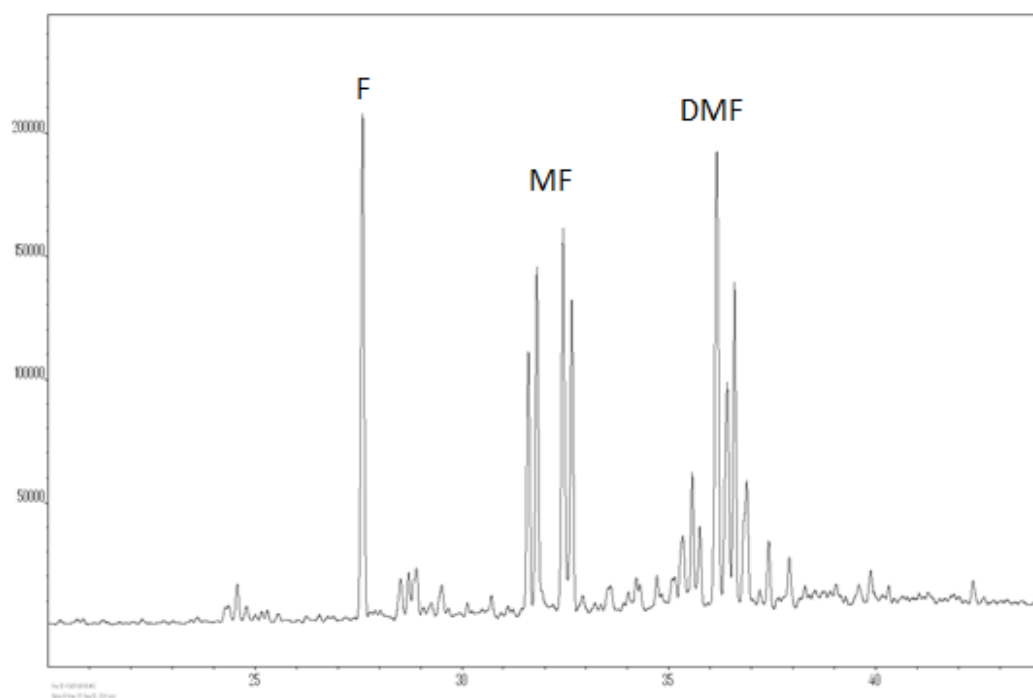
ANEXO12: FRAGMENTOGRAMA IÓN m/z 172+192+206 PARA LAS MUESTRAS DE FRAMOLAC Y LOS MENALE. F=FENANTRENO, MF=METILFENANTRENO, DMF=DIMETILFENANTRENO



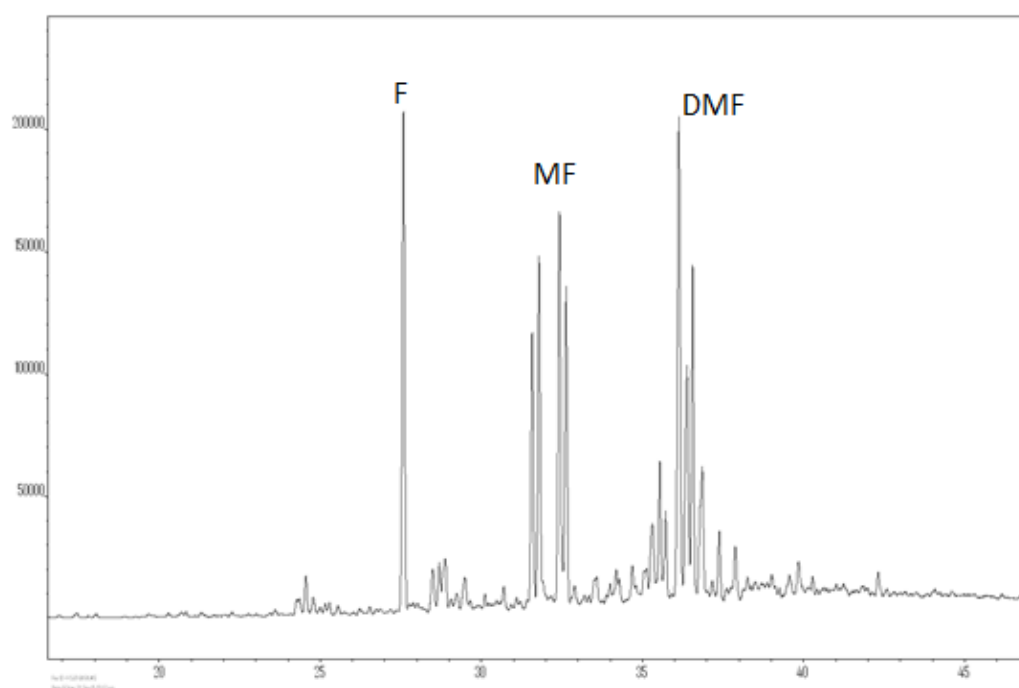
TOM-0013



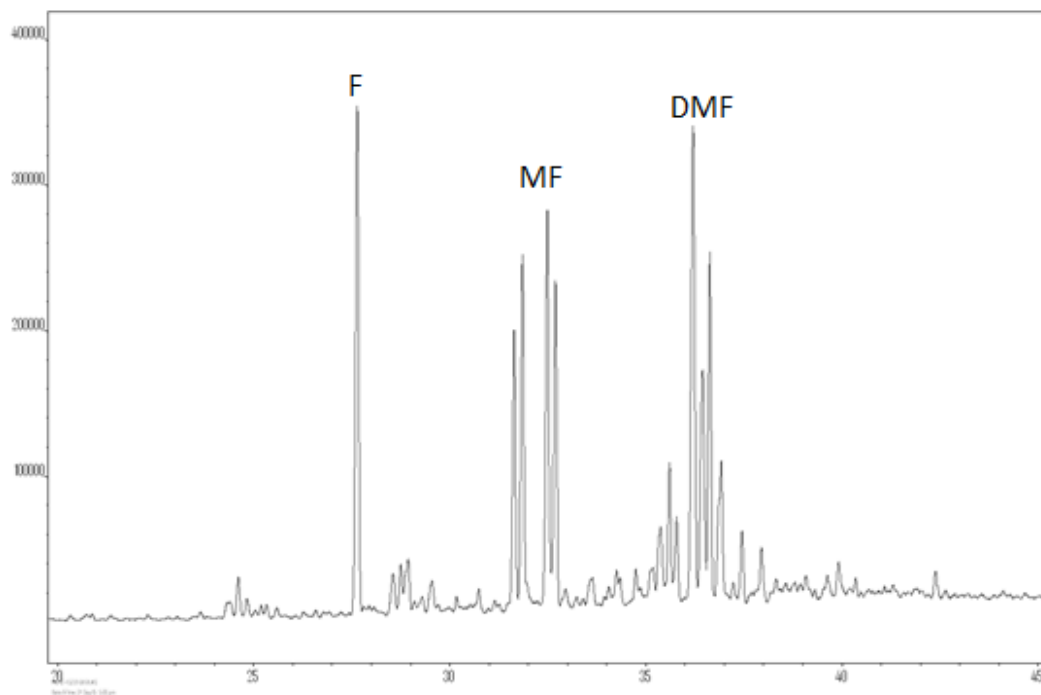
TOM-0018



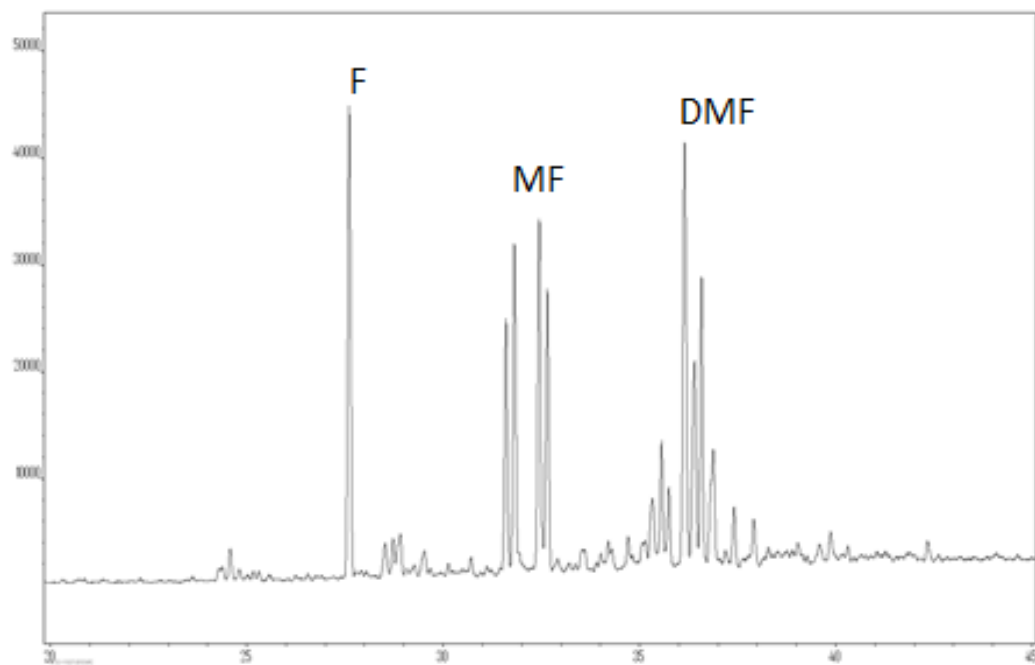
TOM-0019



CEI-0005



CEI-0005



FRA-0008

