

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



**EVALUACIÓN DEL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS Y SU
RELACIÓN CON LOS SISTEMAS DE FALLAS EN EL CAMPO QUIRIQUIRE,
SUBCUENCA DE MATURÍN, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el **Br. Jesús A. Romero C.**,
para optar al título de Licenciado
en Geoquímica.

CARACAS, MAYO 2017

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



**EVALUACIÓN DEL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS Y SU
RELACIÓN CON LOS SISTEMAS DE FALLAS EN EL CAMPO QUIRIQUIRE,
SUBCUENCA DE MATURÍN, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por el **Br. Jesús A. Romero C.**,
para optar al título de Licenciado en
Geoquímica.

TUTORES:

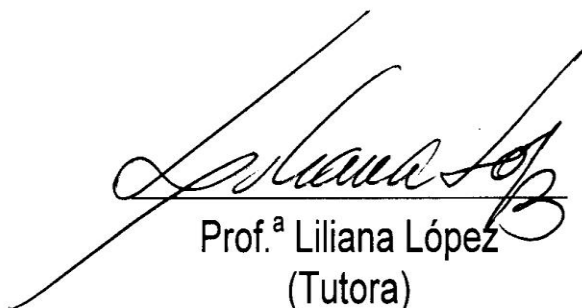
Prof. Liliana López

Prof. Salvador Lo Mónaco

CARACAS, MAYO 2017

ACTA

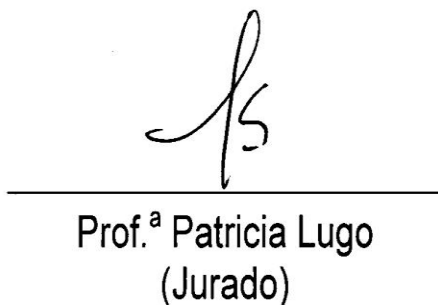
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **"EVALUACIÓN DEL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS Y SU RELACIÓN CON LOS SISTEMAS DE FALLAS EN EL CAMPO QUIRIQUIRE, SUBCUENCA DE MATURÍN, CUENCA ORIENTAL DE VENEZUELA"**, presentado por el Br. Jesús Antonio Romero Cisneros, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



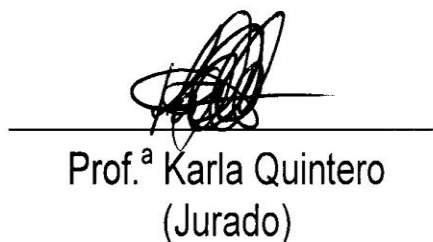
Prof.ª Liliana López
(Tutora)



Prof. Salvador Lo Mónaco
(Tutor)



Prof.ª Patricia Lugo
(Jurado)



Prof.ª Karla Quintero
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Ante todo a Dios y a la gloriosa Universidad Central de Venezuela, por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en sus aulas, como no lo habría hecho en otra casa de estudios.

Agradezco enormemente a mi madre y padre por brindarme su apoyo incondicional durante el transcurso de la carrera, sobre todo por creer en que podría alcanzar esta meta, a pesar de las adversidades.

A mis tutores, especialmente a la profesora Liliana López, por confiar en mí y proponerme un tema de tesis que tenía pensado realizar desde sus estudios de doctorado; por sus enseñanzas, orientaciones, tiempo, paciencia y amistad.

A las profesoras Patricia Lugo y Karla Quintero, quienes como jurado, a través de sus valoraciones y sugerencias mejoraron este trabajo.

A los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, los cuales durante el transcurso de la carrera me instruyeron y sus enseñanzas permitieron mi crecimiento y desarrollo académico.

A mi compañera de carrera, de tutores, trabajo de laboratorio y amiga Jetsy Crespo, cuya colaboración, apoyo y sobre todo buena compañía, fueron muy importantes durante la realización de esta tesis.

Al profesor Eduardo Barreto, quien brindó su apoyo, orientación y tiempo durante el trabajo de laboratorio; así como a Luis Vilchez, Neidy Hernández y Erika Roque por el apoyo durante los análisis cromatográficos.

Al CDCH-UCV (PG-03-8204-2011/2) y al FONACIT (012002299) por el financiamiento a este TEG.

Por último, a todos mis compañeros de la universidad que conocí y con los cuales compartí buenos momentos durante mi vida universitaria.

RESUMEN

La investigación de 5 muestras de crudos del campo Quiriquire, Subcuenca de Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela, permitió la evaluación del nivel de biodegradación y su relación con la ubicación de los pozos, respecto a los sistemas de fallas presentes en la estructura geológica del campo Quiriquire. Los crudos del campo Quiriquire, cuya composición SARA fue determinada empleando *n*-hexano (en 5 muestras) y *n*-heptano (en 3 muestras) para la elución de hidrocarburos saturados, clasificaron a los crudos como aromáticos asfálticos y reflejaron una mayor eficiencia del *n*-heptano en la obtención de mayores concentraciones de hidrocarburos saturados. Por otro lado, la caracterización de los biomarcadores evidenció que los crudos se encuentran severamente biodegradados, y en los resultados obtenidos por cromatografía de gases, se observó la ausencia de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), la alteración fuerte - severa de los esteranos, moderada - severa de hopanos, ligera - moderada de los terpanos tricíclicos y moderada - fuerte de los diasteranos; siendo relevante mencionar la presencia de 25-norhopanos y la identificación de señales de terpanos tricíclicos desmetilados, así como la degradación de los esteroides monoaromáticos y triaromáticos de baja masa molecular. Adicionalmente, los marcadores aromáticos fenantreno, metilfenantrenos, dibenzotiofeno y metildibenzotiofenos se encuentran considerablemente alterados. Todo lo indicado, llevo a la conclusión que los crudos del campo Quiriquire presentan un nivel de biodegradación de 10 en la escala PM (Peters y Moldowan, 1993), aun cuando se apreciaron diferencias en la alteración de los biomarcadores entre los pozos QQ-77 y QQ-349, así como QQ-599 y QQ-652, probablemente por la existencia de fallas sellantes al movimiento de los hidrocarburos, haciendo a sus yacimientos compartimentalizados; y similitudes entre los pozos QQ-77 y QQ-641, y QQ-349 y QQ-599, no siendo posible discernir si están separados por fallas sellantes o no sellantes en este caso. No obstante, estas variaciones en la alteración de biomarcadores también pueden deberse a la existencia de mezclas de crudos con diferentes niveles de biodegradación, o de diferentes comunidades de bacterias a lo largo del campo Quiriquire; y no necesariamente por el efecto de las fallas.

Palabras claves: biodegradación, fallas, campo Quiriquire.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVOS	15
2. MARCO TEÓRICO	
CONCEPTOS BÁSICOS	
Petróleo	16
Composición SARA de crudos	17
Clasificación del crudo	18
Biomarcadores	20
Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados	21
Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos	26
Marcadores aromáticos	27
Compartimentalización	28
ALTERACIÓN DEL PETRÓLEO	
Procesos que afectan la composición del crudo en el yacimiento	29
Biodegradación	30
Biomarcadores indicadores de biodegradación	31
Escalas de Biodegradación	33
ZONA DE ESTUDIO	
Cuenca Oriental de Venezuela	36
Subcuenca de Maturín	39
Campo Quiriquire	40
ANTECEDENTES	44

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	51
POBLACIÓN Y MUESTRA	51
TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE RESULTADOS	
Separación SARA	52
Análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos	53
4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN SARA	54
NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS	58
RELACIÓN DEL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN CON SISTEMAS DE FALLAS	77
5. CONCLUSIONES	80
6. RECOMENDACIONES	82
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
8. ANEXOS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama ternario donde se muestra la clasificación de los crudos (Tissot y Welte, 1984)	20
Figura 2. Estructura del fitano, pristano y la biomolécula precursora, el fitol (modificado de Ortiz <i>et al.</i> , 2003)	22
Figura 3. Ejemplo de estructura del C ₃₀ terpano tricíclico (Wang <i>et al.</i> , 2007)	24
Figura 4. Ejemplo de estructura del C ₂₄ terpano tetracíclico (Wang <i>et al.</i> , 2007)	24
Figura 5. Ejemplo de estructura de C ₃₀ hopano (Wang <i>et al.</i> , 2007)	25
Figura 6. Ejemplo de estructura de C ₂₉ esterano (Wang <i>et al.</i> , 2007)	26
Figura 7. Relación entre el índice de metilfenantreno (IMF) y la reflectancia de la vitrinita (Radke y Welte <u>en</u> Peters <i>et al.</i> , 2005)	27
Figura 8. Escala de biodegradación de hidrocarburos (Peters y Moldowan, 1993)	34
Figura 9. Escala de biodegradación de Wenger <i>et al.</i> (2002) (Larter <i>et al.</i> , 2012)	35
Figura 10. Ubicación del campo Quiriquire (Shell International Petroleum, 1983)	37
Figura 11. Corte geológico de la Subcuenca de Maturín (Schlumberger, 1997)	39
Figura 12. Sección norte-sur representativa de las etapas de margen pasivo y la colisión oblicua (Naval, 2011)	39

Figura 13. Estructura del campo Quiriquire (Shell International Petroleum, 1983)	40
Figura 14. Columna estratigráfica del campo Quiriquire (modificada de Naval, 2011)	42
Figura 15. Geometría optimizada de los epímeros 22S y 22R C ₃₅ hopano (Peters <i>et al.</i> , 1996)	45
Figura 16. Diagrama de estrella para evaluar las heterogeneidades composicionales (Lopes <i>et al.</i> , 2014)	47
Figura 17. Comparación de hidrocarburos saturados eluidos con <i>n</i> -hexano y <i>n</i> -heptano	55
Figura 18. Comparación hidrocarburos aromáticos de muestras cuyos hidrocarburos saturados fueron eluidos con <i>n</i> -hexano y <i>n</i> -heptano	56
Figura 19. Comparación del contenido de resinas y asfaltenos en muestras de hidrocarburos eluidos con <i>n</i> -hexano y <i>n</i> -heptano	56
Figura 20. Diagrama ternario que muestra la composición de los crudos, empleando <i>n</i> -hexano y <i>n</i> -heptano para eluir hidrocarburos saturados	57
Figura 21. Distribución de <i>n</i> -alcanos e isoprenoides acíclicos obtenida por CG-FID y CG-EM ($m/z = 113$)	58
Figura 22. Fragmentograma 191 que muestra diferencias en el nivel de alteración de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos para crudos del campo Quiriquire	59
Figura 23. Visualización de la alteración de los: 1. C ₂₉ terpanos tricíclicos R y S; 2. C ₃₀ terpanos tricíclicos R y S; 3. C ₂₈ bisnorhopano; 4. C ₂₉ norhopano y 5. C ₃₀ hopano	60

Figura 24. Identificación de 25-norhopanos en crudos ligeramente y fuertemente biodegradado del campo Quiriquire	61
Figura 25. Identificación de 17-norterpanos tricíclicos en crudos del campo Quiriquire	63
Figura 26. Fragmentogramas $m/z = 217$ que muestran la alteración de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} en crudos del campo Quiriquire	65
Figura 27. Fragmentograma $m/z = 259$ donde se muestra la alteración de los C_{27} diasteranos en crudos del campo Quiriquire	66
Figura 28. Fragmentogramas $m/z = 253$ y 231 , donde se evidencia la alteración de los esteroides monoaromáticos y triaromáticos respectivamente, usando como referencia el patrón SSW-43 (crudo no biodegradado)	67
Figura 29. Gráficos de relaciones entre biomarcadores, que evidencian la existencia de dos grupos de crudos, según el nivel de alteración de los hopanos	70
Figura 30. Gráficos y diagramas de estrella donde se muestra la alteración de los isómeros S y R de la serie C_{31} - C_{35} homohopanos	71
Figura 31. Comparación de relaciones de terpanos tricíclicos con relaciones de terpanos tricíclicos desmetilados (NTT) para la correlación de crudos del campo Quiriquire	72
Figura 32. Abundancia relativa de los terpanos tricíclicos en crudos del campo Quiriquire	73
Figura 33. Fragmentogramas $m/z = 178, 192, 184$ y 198 , donde se muestra la alteración de fenantreno, metilfenantrenos, dibenzotiofeno y metildibentiofenos respectivamente	76

- Figura 34.** Mapa estructural del campo Quiriquire a nivel del tope de la Formación Caratas, donde se dividen a los pozos según su ubicación: a) norte – sur y b) oeste – este (modificado de Sánchez, 2010) **77**
- Figura 35.** Mapa estructural del campo Quiriquire a nivel del tope del miembro Zeta de la Formación Quiriquire, construido a partir de datos de Salvador y León (1992) **78**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Gravedad API, concentraciones de azufre, vanadio, níquel y relación V/Ni para los crudos a estudiar del campo Quiriquire	51
Tabla 2.	Composición SARA de crudos del campo Quiriquire	52
Tabla 3.	Relaciones de biomarcadores indicadores de madurez y biodegradación, calculadas para los crudos del campo Quiriquire	68
Tabla 4.	Nivel de biodegradación de crudos del campo Quiriquire	74

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, los estudios de biodegradación del crudo y la geología estructural de yacimientos petroleros, han sido fundamentales para la geoquímica de yacimientos de hidrocarburos. Por un lado, la evaluación de los biomarcadores presentes en el crudo ha permitido su caracterización, en cuanto a su origen, condiciones del ambiente de sedimentación (tipo de materia orgánica, litología y condiciones redox) y madurez térmica de la roca fuente; además, estudios de migración y de la alteración originada por la biodegradación. Por otro lado, la caracterización de los sistemas de fallas en el yacimiento, siendo estas fallas sellantes o no sellantes al movimiento de los hidrocarburos, permite establecer si los crudos se encuentran de forma compartimentalizada o continua en los yacimientos.

En Venezuela, la producción de petróleo es de enorme importancia para la economía, siendo el principal producto de exportación y fuente de ingresos para la nación, por lo cual, se hace indispensable realizar diversos estudios geocientíficos sobre todos los yacimientos en el territorio nacional.

El campo Quiriquire es un campo petrolero localizado dentro de la Subcuenca de Maturín en la Cuenca Oriental de Venezuela, geológicamente constituido por una estructura compleja, de tipo anticlinal de corrimiento, cortado por un sistema de fallas normales (LEV, 2016); en la cual, algunas de las fallas actúan como sellos de presión, haciendo al yacimiento compartimentalizado, mientras que otras permiten la comunicación horizontal en el yacimiento (Naval, 2011). Dichas características estructurales, sugieren que los crudos acumulados en el campo Quiriquire posiblemente formen parte de yacimientos continuos o compartimentalizados, debido a la presencia de fallas sellantes y no sellantes al movimiento de los hidrocarburos.

En cuanto a las características de los crudos del campo Quiriquire, la literatura señala que algunos crudos se encuentra biodegradados (Alberdi, 1987; Peters, 2000); sin embargo, no se relaciona la biodegradación con la estructura geológica que caracteriza al campo, existiendo la posibilidad que los crudos en distintos yacimientos,

como consecuencia de la continuidad o compartimentalización, tengan igual o diferente nivel de biodegradación. Si se considera el efecto negativo de la biodegradación sobre la calidad del crudo, la existencia de diferentes niveles de biodegradación en los yacimientos implicaría que el crudo producido en distintos pozos, presentaría variaciones en su calidad. Por lo tanto, la evaluación del nivel de biodegradación, constituye un estudio de interés para establecer los métodos de recuperación más favorables a ser aplicados en la producción de la industria petrolera.

En el presente trabajo de investigación, se realiza una revisión bibliográfica sobre el estado actual del conocimiento teórico, metodológico y experimental sobre conceptos básicos de la geoquímica del petróleo, biomarcadores (con énfasis en su aplicación en los estudios de biodegradación) y de trabajos geoquímicos realizados en el campo Quiriquire. Adicionalmente, se incluye una revisión de la geología regional y local, y trabajos relacionados en la Cuenca Oriental de Venezuela y en el campo Quiriquire; para determinar el nivel de biodegradación y su relación con la ubicación de los pozos, respecto a los sistemas de fallas, en la estructura geológica del campo Quiriquire.

En base a la propuesta de este trabajo de investigación, a continuación se indica el objetivo general y los objetivos específicos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el nivel de biodegradación de crudos del campo Quiriquire y su relación con la ubicación de los pozos (respecto a los sistemas de fallas) en la estructura geológica que conforma el campo, como evidencia de la continuidad o compartimentalización de los yacimientos.

Objetivos específicos

- Evaluar el tipo de crudo a través de la composición de los hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (composición SARA); empleando *n*-hexano (5 muestras) y *n*-heptano (en 3 de las 5 muestras anteriores) para la elución de los hidrocarburos saturados.
- Comparar las composiciones SARA de los crudos, obtenidas utilizando *n*-hexano y *n*-heptano para la elución de los hidrocarburos saturados.
- Estimar el nivel de biodegradación de los crudos, a partir del análisis de la distribución de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, y los marcadores aromáticos, por las técnicas de cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM).
- Evaluar la relación del nivel de biodegradación de los crudos con la ubicación de los pozos (respecto a las fallas), en la estructura geológica del campo.

2. MARCO TEÓRICO

CONCEPTOS BÁSICOS

Petróleo

El petróleo es una forma de bitumen compuesto principalmente de hidrocarburos encontrados en yacimientos naturales (Hunt, 1979). El bitumen es liberado por la roca fuente, luego por migración y entrapamiento en la roca yacimiento, se origina una mezcla natural de hidrocarburos en estado gaseoso (gas natural), líquido (crudo), sólido y semisólido (asfalto, bitumen), conocida como petróleo (Tissot y Welte, 1984). El petróleo es definido como una mezcla natural de compuestos orgánicos formados predominantemente de hidrógeno y carbono (Peters *et al.*, 2005), compuestos orgánicos con azufre, nitrógeno y oxígeno, así como, por compuestos que contienen elementos metálicos como hierro, vanadio y níquel (Mullins *et al.*, 2007).

La fracción líquida del petróleo, conocida como crudo, está constituida por hidrocarburos saturados y aromáticos, y compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructuras complejas y alta masa molecular, denominados resinas y asfaltenos (Tissot y Welte, 1984). De modo general, el crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos y no-hidrocarburos que van desde compuestos volátiles de baja masa molecular a moléculas complejas de alta masa molecular y baja volatilidad (Wang *et al.*, 2007).

Composición SARA del crudo

La composición del crudo es determinada tomando los principales grupos de compuestos: los hidrocarburos saturados y aromáticos, las resinas y los asfaltenos. Esta composición se conoce como SARA (Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984).

Los hidrocarburos saturados son sustancias formadas principalmente por carbono e hidrógeno (además de oxígeno, azufre y nitrógeno en menor proporción), contienen enlaces sencillos y poseen el máximo número de hidrógenos posibles para enlazar a los carbonos (Wade, 2004). Los hidrocarburos saturados se encuentran constituidos por *n*-alcanos, isoalcanos y cicloalcanos; siendo la abundancia relativa de los *n*-alcanos y cicloalcanos similar en muchos crudos, excepto en crudos parafínicos y crudos pesados degradados (Tissot y Welte, 1984).

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos cíclicos que contienen dobles enlaces conjugados y poseen una energía de resonancia inusualmente elevada (Wade, 2004), comprenden los aromáticos puros, naftenoaromáticos (aromáticos condensados y ciclos saturados) y benzotiofenos derivados (con heterociclos con azufre) (Tissot y Welte, 1984). El benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, conocidos como BTEX, son los compuestos aromáticos más frecuentes en el crudo, aunque también se encuentran los denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Adicionalmente, están presentes compuestos de nitrógeno como pirroles, indoles, piridinas, quinolinas y carbazoles, y de oxígeno principalmente como anillos ácidos (Hunt, 1979; 1996).

Las resinas y los asfaltenos son moléculas policíclicas de alta masa molecular que contienen átomos de N, S y O (Tissot y Welte, 1984). Las moléculas de las resinas contienen unidades básicas de anillos aromáticos, grupos alquilo ramificados (mayormente grupos metilo y en menor proporción cadenas con un alto número de átomos de carbono) y cicloalquilos, además de algunos grupos polares que incluyen átomos de metales como vanadio y níquel, así como cantidades menores de ácidos, ésteres y éteres. Mientras que los asfaltenos poseen una gran cantidad de anillos

aromáticos y nafténicos condensados, que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos y metales como hierro, vanadio y níquel (Tissot y Welte, 1984).

Clasificación del crudo

En la literatura, los geoquímicos e ingenieros del petróleo han propuesto varias clasificaciones del crudo, cada uno con distintos objetivos, utilizando diferentes parámetros químicos y físicos. Tissot y Welte (1984) proponen una clasificación basada en el contenido de los tipos estructurales de hidrocarburos presentes en el crudo: alcanos, cicloalcanos (naftenos) y compuestos aromáticos, además de compuestos de N, S, O (resinas y asfaltenos); clasificación que además considera la concentración de azufre.

Según la clasificación de Tissot y Welte (1984) (figura 1), los crudos pueden ser divididos en seis clases:

1. Crudos parafínicos: son crudos livianos con gravedades específicas menores a 0,85; que poseen una cantidad de resinas más asfaltenos menor al 10 %. Así mismo, su viscosidad es generalmente baja excepto cuando los *n*-alcanos de alta masa molecular son abundantes. La concentración de aromáticos suele ser menor a la concentración de saturados, y mayormente están compuestos de mono- y diaromáticos, incluyendo con frecuencia esteroides monoaromáticos. Los benzotiofenos son escasos y el contenido de S es menor al 1 %.
2. Crudos parafínicos-nafténicos: son crudos que tienen un contenido moderado de resinas más asfaltenos (usualmente entre 5 - 15 %) y una baja concentración de S (0 - 1 %). Los hidrocarburos aromáticos están entre el 25 - 40 %, siendo los benzo- y dibenzotiofenos moderadamente abundantes. En cuanto a la densidad y viscosidad, estas son mayores que la clase parafínica, pero sigue siendo moderada.

3. Crudos aromáticos-intermedios: son crudos frecuentemente pesados con un contenido de resinas más asfaltenos entre el 10 - 30 % (algunas veces más), la concentración de S es mayor al 1 % y el contenido de hidrocarburos aromáticos va del 40 – 70 %. El contenido de monoaromáticos, y especialmente algunos tipos de esteroides, es relativamente bajo. Los tiofenos derivados (benzo- y dibenzotiofenos) son abundantes (25 – 30 % de los hidrocarburos aromáticos y más). La gravedad específica es usualmente alta ($>0,85$).
4. Crudos nafténicos: son pocos los crudos de esta clase; corresponden a crudos inmaduros del Jurásico y Cretácico de Suramérica. No obstante, esta clase incluye principalmente crudos degradados que usualmente contienen menos del 20 % de *n*-alcanos más isoalcanos; que son originados de la alteración bioquímica de los crudos parafínicos y parafínico-nafténicos, presentando bajas concentraciones de S, aunque son degradados.
5. Crudos aromáticos-nafténicos: corresponden a crudos parafínicos o parafínicos-nafténicos que han sido alterados. Los crudos aromáticos-nafténicos corresponden a crudos pesados que tienen un contenido de resinas más asfaltenos superior al 25 %, pudiendo alcanzar el 60 %, y una concentración de S menor al 1 %. Sin embargo, el contenido de resinas más asfaltenos así como la concentración de S, variará dependiendo del tipo de crudo de origen.
6. Crudos aromáticos-asfálticos: en esta clase están incluidos algunos crudos aromáticos de Venezuela y Suráfrica, aparentemente no degradados. Sin embargo, corresponden principalmente a crudos pesados, viscosos e inclusive asfaltos, que resultan de la alteración de crudos aromáticos-intermedios (particularmente con altas concentraciones de S); originando crudos asfálticos con concentraciones de azufre superiores al 1 %, que en casos extremos alcanzan el 9 %; y un contenido de resinas más asfaltenos entre el 30 - 60 %, con una menor relación resinas/asfaltenos que en los crudos aromáticos-nafténicos.

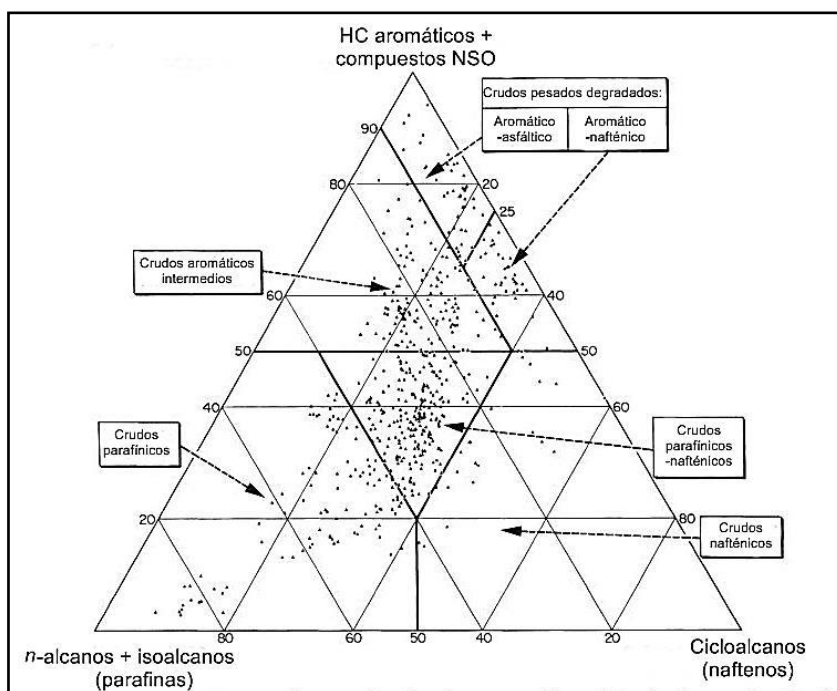


Figura 1. Diagrama ternario donde se muestra la clasificación de los crudos (Tissot y Welte, 1984).

Biomarcadores

Un biomarcador es cualquier compuesto orgánico detectado en la biósfera, cuyo esqueleto básico sugiere un origen relacionado con un producto natural contemporáneo, es decir, los biomarcadores o marcadores biológicos son “moléculas fósiles” derivadas de organismos vivos (Mackenzie, 1984). Estas moléculas pueden relacionarse de forma directa con sus precursores biológicos, gracias a la preservación de la cadena o esqueleto de la molécula, ya que durante los procesos de diagénesis y gran parte de catagénesis, solo sufre pérdidas de grupos funcionales, hidrogenación o aromatización (Killops y Killops, 1993). Los biomarcadores están compuestos principalmente por carbono e hidrógeno, y se hallan en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos de la materia orgánica de sedimentos, rocas, crudos y bitúmenes (Peters *et al.*, 2005).

Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados

En la fracción de hidrocarburos saturados del crudo pueden ser identificados los *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos y cíclicos, y los esteranos (Peters *et al.*, 2005).

Los *n*-alcanos son hidrocarburos saturados que provienen del fitoplancton, zooplancton, plantas superiores y algas, los cuales pueden ser analizados por cromatografía de gases con detector FID o CG-EM en el $m/z = 99$ o 113 . La evaluación de la distribución de los *n*-alcanos permite determinar la fuente de la materia orgánica, ya que los organismos de origen marino y lacustre, se caracterizan por tener *n*-alcanos y *n*-ácidos grasos de bajo masa molecular (*n*-alcanos $< C_{25}$), mientras que los organismos terrígenos poseen *n*-alcanos de mayor masa molecular (*n*-alcanos $> C_{25}$). Por lo tanto, una distribución preferencial en el cromatograma hacia los *n*-alcanos de menor masa molecular, mayor masa molecular o una no preferencia, es un indicador del origen de la materia orgánica, ya que sería, marina o lacustre, terrígena o mixta respectivamente (Peters *et al.*, 2005). Adicionalmente, la predominancia en la distribución de carbono par o impar, es determinada mediante las relaciones de predominancia par-impar e índice preferencial de carbono (OEP y CPI por sus siglas en inglés), debido que los organismos sintetizan *n*-alcanos impares y ácidos grasos pares. Estos ácidos pueden descarboxilarse durante la sedimentación (condiciones subóxicas), o reducirse (condiciones anóxicas), generando *n*-alcanos con número de átomos de carbono impar o par respectivamente. Adicionalmente, durante la catagénesis el craqueo térmico del querógeno genera nuevos *n*-alcanos sin predominancia específica, los cuales van diluyendo los hidrocarburos pre-existentes, perdiéndose de este modo, la predominancia par-impar heredada de los organismos vivos (Peters *et al.*, 2005).

La distribución de *n*-alcanos tiene como limitante el no poder usarse para crudos y bitúmenes derivados de una roca con madurez térmica avanzada, debido a la generación de nuevos *n*-alcanos durante el craqueo térmico de los hidrocarburos (Killops y Killops, 1993); así como, en crudos que hayan sufrido procesos de alteración en el yacimiento tales como biodegradación y lavado por aguas (Peters *et al.*, 2005).

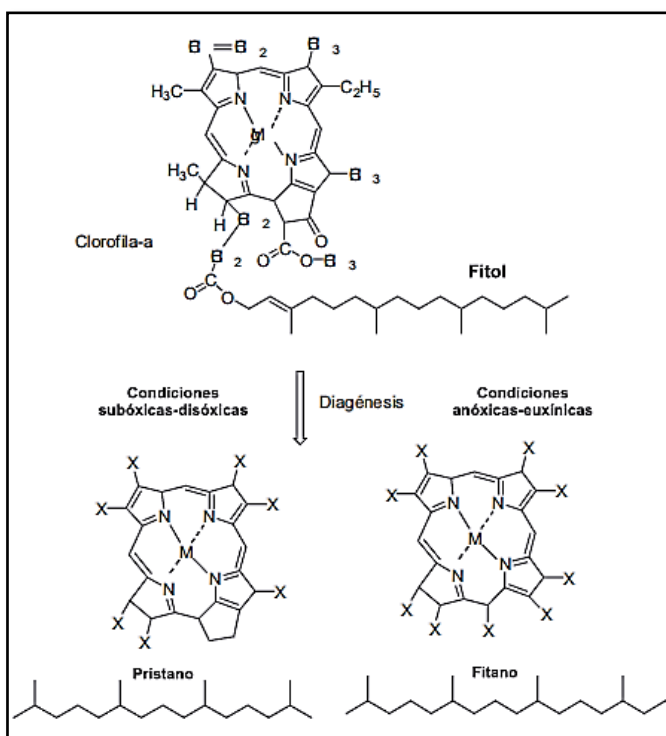


Figura 2. Estructura del fitano, pristano y la biomolécula precursora, el fitol (modificado de Ortiz *et al.*, 2003).

Los isoprenoides acíclicos más abundantes en el crudo son el pristano (P) y fitano (F), los cuales son compuestos derivados de la cadena fitol de la clorofila (figura 2), que pueden identificarse por CG-EM ($m/z = 99, 113$ o 183) y las proporciones en las que se encuentren, dependerá de las condiciones redox del ambiente de sedimentación. El P y F son originados por el clivaje térmico del fitol durante la diagénesis; en condiciones anóxicas-euxínicas una alta proporción del fitol se reduce para generar fitano (C_{20}), mientras que bajo condiciones subóxicas-disóxicas ocurre su descarboxilación, con la formación de una mayor proporción de pristano (C_{19}). Por lo tanto, los valores de la relación P/F se pueden utilizar como indicadores de condiciones redox de sedimentación de la roca fuente de acuerdo a: $P/F < 1$ condiciones anóxicas, $P/F > 1$ subóxicas a disóxicas, $P/F > 3$ de materia orgánica terrígena sedimentada en condiciones óxicas y $P/F < 0,8$ de materia orgánica marina sedimentada bajo condiciones anóxicas en ambientes carbonáticos o hipersalinos (Peters *et al.*, 2005). No obstante, el uso de P y F como indicadores de condiciones paleoambientales tiene limitantes como: (1) la posible fuente de F y P proveniente de otras biomoléculas; (2) más fitano en etapas tempranas de madurez, respecto a muestras del mismo origen

con mayor grado de madurez; (3) coelución con otros isoprenoides pueden alterar la relación P/F. Por todo ello, es recomendable corroborar la información obtenida si los valores de P/F se encuentran entre 0,8 - 3,0 (Peters *et al.*, 2005).

Para los isoprenoides P y F las relaciones con los *n*-alcanos C₁₇ y C₁₈ (P/*n*-C₁₇ y F/*n*-C₁₈) se utilizan como indicadores de madurez de la roca fuente de biodegradación de crudos. Estas relaciones disminuyen con el aumento de la madurez, debido a la generación de *n*-alcanos o aumentan en las etapas tempranas de biodegradación por la alteración de estos (Connan y Cassou, 1980; Hunt, 1996).

Los isoprenoides cíclicos comprenden a los terpanos tricíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos, estos últimos también conocidos como hopanos, los cuales se identifican en el cromatograma de masas $m/z = 191$. Los terpanos son moléculas del crudo derivadas de los terpenoides, los cuales son el producto natural más abundante, cuya fuente son las bacterias, algas y plantas terrestres. Los terpenoides presentan grupos funcionales con oxígeno en su estructura, como alcoholes, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, así como grupos funcionales con azufre, halógenos (principalmente en compuestos de origen marino) y nitrógeno (Peters *et al.*, 2005).

Los terpanos tricíclicos (TT) o triterpanos (figura 3) son relacionados con rocas con gran contenido de Tasmanitas (alga primitiva). Estas algas se han encontrado en rocas fuente carbonáticas de origen lacustre y marino, por lo que son indicadoras de fuente de materia orgánica en estos ambientes. Algunas relaciones entre TT, se utilizan para identificar fuente y ambiente de sedimentación de la materia orgánica; por ejemplo, la relación C₂₆₋₃/C₂₅₋₃ permite diferenciar la materia orgánica marina de la lacustre ya que en esta última el C₂₆₋₃ es más abundante. En cuanto al C₂₃₋₃ está presente en crudos de origen marino o lacustre y no se observa en crudos o rocas fuente cuyo principal aporte es de materia orgánica terrígena (por ejemplo: carbones). Por otro lado las relaciones C₂₃₋₃/C₂₄₋₃, C₂₁₋₃/C₂₃₋₃ y TT/17 α -hopanos aumentan con la madurez; y con respecto al tipo roca fuente, C₂₂₋₃/C₂₁₋₃ $\geq 0,4$ y C₂₄₋₃/C₂₃₋₃ $\leq 0,6$ para carbonáticas y margas; C₂₂₋₃/C₂₁₋₃ 0,2 - 0,4 y C₂₄₋₃/C₂₃₋₃ > 1 para evaporitas y lutitas marinas (Peters *et al.*, 2005).

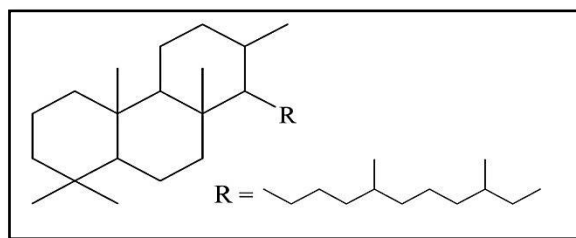


Figura 3. Ejemplo de estructura del C_{30} terpano tricíclico (Wang *et al.*, 2007).

Los terpanos tetracíclicos (figura 4) están presentes en crudos originados de materia orgánica de origen terrígeno, siendo el C_{24-4} abundante en ambientes de sedimentación evaporíticos o carbonáticos. La concentración del C_{24-4} aumenta con la madurez, teniendo su señal una alta intensidad en rocas carbonáticas en comparación a rocas siliciclásticas (Peters *et al.*, 2005).

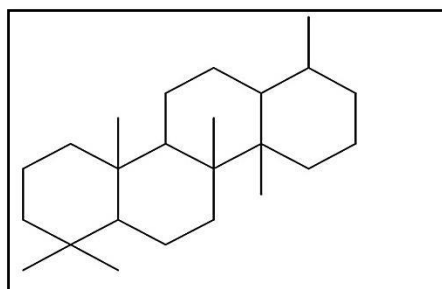


Figura 4. Ejemplo de estructura del C_{24} terpano tetracíclico (Wang *et al.*, 2007).

Los terpanos pentacíclicos u hopanos (C_{30}) (figura 5), incluyendo norhopanos (C_{28} , C_{29}) y los hopanos extendidos (C_{31} a C_{35}) se utilizan para identificar fuente de materia orgánica, condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez. En cuanto al ambiente de sedimentación: (1) la relación Ts/Tm es alta en condiciones hipersalinas, (2) la presencia de gammacerano indica estratificación en la columna de agua en el ambiente de sedimentación, (3) el patrón de distribución en forma de escalera de los homohopanos indica condiciones disóxicas a subóxicas ($C_{34} > C_{35}$), mientras que un patrón en “V” corresponde a condiciones anóxicas y/o euxínicas ($C_{35} > C_{34}$). Con respecto a la madurez: (1) las relaciones Ts/Tm y homohopanos $22S/(22R+22S)$ incrementan con la madurez, (2) la relación moretanos/hopanos disminuye con el incremento de la madurez térmica. En cuanto a la fuente de materia orgánica y tipo de roca: (1) la relación Ts/Tm es baja en calizas pobres en arcillas y alta en rocas siliciclásticas, (2) la presencia de $18\alpha(H)$ -oleanano indica fuente terrígena, y (3) el C_{31} y

C₃₀ son de utilidad para la distinción entre origen lacustre y marino; ya que los crudos de origen marino suelen tener valores mayores de C₃₁R/C₃₀ respecto a crudos de origen lacustre (>0,25) (Peters *et al.*, 2005).

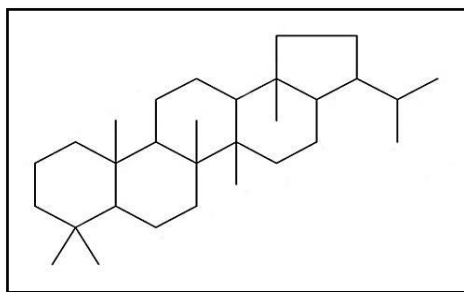


Figura 5. Ejemplo de estructura de C₃₀ hopano (Wang *et al.*, 2007).

Los esteranos son compuestos que se originan a partir de la ciclación del escualeno, con la formación de estructuras tetracíclicas. Si bien son biogénicamente relacionados a los terpanos, se considera este grupo separado por sus características estructurales, ya que no cumplen la regla del isopreno. Los esteranos (figura 6) pueden ser identificados en el cromatograma de masas $m/z = 217$, 218 y en el caso de los diasteranos (transposición del grupo CH₃ de la posición C₁₀ al C₅ ubicado en los anillos A y B), pueden ser verificados en el $m/z = 259$. Los esteranos C₂₇, C₂₈ y C₃₀ indican materia orgánica de origen marino y lacustre, el C₂₉ materia orgánica de origen terrígeno. Sin embargo, cuando las algas marrones están presentes en ambientes marinos, el C₂₉ puede ser abundante y no es indicativo de materia orgánica de origen terrígena solamente. Por otro lado, altos valores de la relación diasteranos/esteranos indica litología predominantemente siliciclástica, ya que la presencia de arcillas en las lutitas cataliza la transformación de esteranos a diasteranos; lo que también se asocia a condiciones subóxicas a disóxicas del ambiente de sedimentación; mientras que bajos valores, indica una litología predominantemente carbonática y condiciones del ambiente de sedimentación anóxicas-euxínicas. No obstante, la relación de diasteranos/esteranos debe ser usada en crudos no biodegradados o con igual nivel de biodegradación, para evitar el efecto de la alteración de los esteranos en los valores de esta relación. En cuanto a la madurez, la relación de isómeros de los esteranos regulares (C₂₇, C₂₈ y C₂₉) incrementa a medida que aumenta la madurez, utilizándose las relaciones del esteroano C₂₉ (C₂₉ 20S y C₂₉ ββ) para identificar el nivel de madurez en crudos y rocas fuente (Peters *et al.*, 2005).

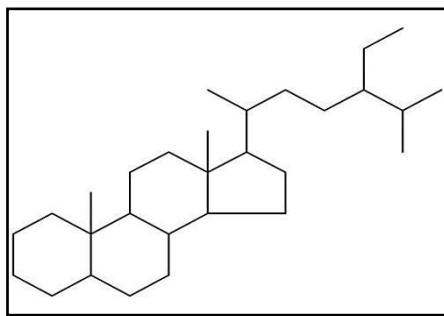


Figura 6. Ejemplo de estructura de C₂₉ esterano (Wang *et al.*, 2007).

Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos

En la fracción de hidrocarburos aromáticos del crudo se encuentran los esteroides mono- y triaromáticos, los cuales son originados por la deshidrogenación y aromatización de los esteranos durante la catagénesis (Peters *et al.*, 2005), o por la alteración de esteroides insaturados o poli-insaturados. Inicialmente se generan los esteroides monoaromáticos de alta masa molecular (C₂₇, C₂₈ y C₂₉), los cuales con el avance de la madurez sufren la pérdida de la cadena alifática, para producir los esteroides monoaromáticos de baja masa molecular (C₂₁ y C₂₂). Por otro lado, si la aromatización continúa con el incremento de la madurez del crudo, se generan los esteroides triaromáticos (Peters *et al.*, 2005).

Los esteroides monoaromáticos I (21 y 22 átomos de carbono), conocidos como MASI, son medidos en el $m/z = 253$. Los MASI se generan a partir del craqueo térmico de la cadena alifática de los esteroides monoaromáticos II (27, 28 y 29 átomos de carbono), conocidos como MASII; por lo tanto la relación $MAS = MASI/(MASI + MASII)$; donde: $MASI = \sum(C_{21}+C_{22})$, y $MASII = \sum(C_{27}+C_{29})$; incrementa con el avance de la madurez (Peters *et al.*, 2005). En cuanto a los esteroides triaromáticos, medidos en el $m/z = 231$, se forman por procesos similares a los esteroides monoaromáticos; sin embargo, los esteroides triaromáticos poseen una mayor resistencia y sensibilidad a la madurez térmica que los monoaromáticos (Peters *et al.*, 2005).

Marcadores aromáticos

Los marcadores aromáticos son hidrocarburos aromáticos cuya estructura no ha sido relacionada con un precursor biológico, pero son de utilidad para la caracterización de crudos (Radke *et al.*, 1982; Radke y Welte, 1983; Hughes *et al.*, 1995; Chakhmakhchev *et al.*, 1997; Jinggui *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2008). Entre estos compuestos se encuentran el fenantreno y dibenzotiofeno junto a sus homólogos metilados.

El fenantreno y sus homólogos metilados (1-, 2-, 3-, 9-metil) medidos en los m/z = 178 y 192 respectivamente, aunque no se relacionan con un precursor directo, pueden ser originados de esteroides y triterpenoides presentes en el material biológico de partida (Greiner *et al.*, 1976), pero su mecanismo de formación a partir de estos precursores no han sido explicado de manera satisfactoria (Tissot y Welte, 1984).

A partir del fenantreno y sus isómeros metilados se calcula el índice de metilfenantreno (IMF), basado en el patrón de distribución de los cuatros homólogos metilados del fenantreno, los cuales presentan cambios progresivos con la madurez (Radke *et al.*, 1982); siendo termodinámicamente más estables los isómeros 2- y 3-metilfenantreno, frente a 1- y 9-metilfenantrenos. Por lo tanto, el IMF se usa como indicador de madurez, así como, para estimar el porcentaje de reflectancia de vitrinita calculado (figura 7), debido que el IMF guarda una correlación lineal (pendiente positiva y negativa) con la reflectancia de vitrinita calculada (Peters *et al.*, 2005).

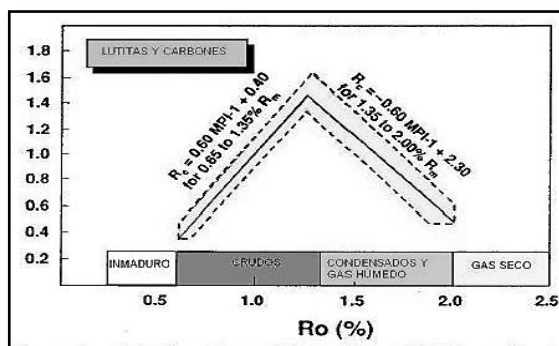


Figura 7. Relación entre el índice de metilfenantreno (IMF) y reflectancia de la vitrinita. % Rc = reflectancia de la vitrinita calculada; %Rm = reflectancia de la vitrinita promedio y %Ro = reflectancia de la vitrinita en crudos (Radke y Welte, 1983 en Peters *et al.*, 2005).

El dibenzotiofeno (DBT) y metil-dibenzotiofeno (MDBT), medidos en los $m/z = 184$ y 198 (1-, 2-, 3-, 4-MDBT) respectivamente, son comunes en la fracción de hidrocarburos aromáticos de crudos y bitúmenes, y de mayor abundancia relativa en rocas fuentes de tipo carbonáticas y materia orgánica marina, en comparación con los crudos de origen terrígeno (Philp *et al.*, 1988). El DBT y los MDBT pueden usarse como indicadores de madurez y para inferir la litología de roca fuente (Hughes, 1984; Hughes *et al.*, 1995). Con respecto a la madurez, su uso se basa en la mayor estabilidad térmica del 4-MDBT comparada con la del 1-MDBT (Schou y Myhr, 1988). En cuanto a la litología de la roca fuente, se emplea el patrón de distribución de los MDBT, ya que, en bitúmenes y crudos originados de las rocas carbonáticas tienen un patrón en forma de “V” ($4\text{-MDBT} > 2\text{-} + 3\text{-MDBT} < 1\text{-MDBT}$), mientras que para los originados de rocas silisiclásticas poseen un patrón en forma de “escalera” ($4\text{-MDBT} > 2\text{-} + 3\text{-MDBT} > 1\text{-MDBT}$) (Hughes, 1984; Hughes *et al.*, 1995). No obstante, debido que los 4 y 2 + 3 MDBT son favorecidos termodinámicamente con el incremento de la madurez, respecto al 1-MDBT, solo debe usarse el patrón de distribución de los MDBT como indicadores de litología, cuando se comparan crudos con igual madurez térmica (Radke *et al.*, 1982).

Compartimentalización

La compartimentalización corresponde al proceso mediante el cual un yacimiento sufre segmentación geológica, es decir, se generan segmentos aislados en la estructura, en los cuales no existe comunicación de los fluidos con el resto del yacimiento. Dicha compartimentalización puede generarse durante o después de la sedimentación en la etapa de diagénesis o por cambios estructurales, originados por fallas sellantes (Schlumberger, 2016).

Por otro lado, la geoquímica de yacimientos parte del principio básico que dentro de un yacimiento donde no existan barreras de permeabilidad (sellos, fallas, diferencias petrofísicas) ocurrirá una composición homogénea del crudo, de tal forma que en cualquier parte del yacimiento se presentara la misma composición o huella digital (*fingerprints*; Kaufman *et al.*, 1990) para la fracción C_{15-} (incluyen los hidrocarburos con

número de carbono menores a 15). Por tal razón, mientras existan diferencias (sutiles o notorias) en la composición de los crudos, éstas podrán ser atribuidas al efecto de compartimentalización, el cual evita la homogeneización del crudo en el yacimiento (Hunt, 1996; Bissada y Kelley, 1995). Cabe mencionar, que a pesar que la determinación de la compartimentalización señalada por estos autores se refiere a estudios con la fracción C_{15-} , investigadores como Lopes *et al.* (2014) han realizado modificaciones al método de Kauffman *et al.* (1990) trabajando con la fracción C_{15}^{+} , lo que se describe posteriormente en la sección de antecedentes.

ALTERACIÓN DEL PETROLEO

Procesos que afectan la composición del crudo en el yacimiento

Una vez que el crudo ha migrado de la roca fuente, y es entrampado en la roca yacimiento, ocurren una serie de cambios en su composición por procesos químicos o físicos. Como resultado de estos procesos de alteración, la composición y características físicas del crudo cambian, dificultando la realización de estudios de correlación; modificando además, la calidad y el valor económico del petróleo (Hunt, 1979; Tissot y Welte, 1984; Volkman *et al.*, 1983; Volkman *et al.*, 1984; Peters *et al.*, 2005; Larter *et al.*, 2012).

Entre los procesos que mejoran la calidad del crudo, mediante el incremento de la cantidad de hidrocarburos livianos y parafinas, y reducción del porcentaje del componente asfáltico alto en N, S y O (Hunt, 1979), se encuentran: 1) la alteración térmica del crudo generada por el incremento de la temperatura en el yacimiento, lo que produce el craqueo térmico de los hidrocarburos (Tissot y Welte, 1984); 2) la desasfaltación, que corresponde a la precipitación de los asfaltenos de crudos medianos a pesados por la disolución del crudo en grandes cantidades de gas o hidrocarburos livianos de entre uno a seis átomos de carbono (Tissot y Welte, 1984); 3) la segregación gravitacional, que se produce cuando una columna estática de crudo es afectada por el campo gravitacional de la Tierra, generando un gradiente de

concentración de los componentes según su densidad: las moléculas más densas (con más de seis átomos de carbono) descienden, mientras que las moléculas menos densas (como metano y otros compuestos livianos), ascienden (Gluyas y Swarbrick, 2004); y 4) el fraccionamiento evaporativo, que consiste en la separación de los fluidos en el yacimiento en una fase gaseosa y una fase residual empobrecida en compuestos volátiles (Thompson, 1987).

Por otra parte, entre los procesos que reducen la calidad del crudo, al disminuir la proporción de los hidrocarburos livianos, degradar los compuestos parafínicos y oxidar las fracciones remanentes del crudo (Hunt, 1979), se encuentran: 1) el lavado por aguas, que corresponde al proceso de remoción de compuestos solubles en agua del crudo, comúnmente observado en yacimientos localizados en áreas en contacto con aguas meteóricas (Tissot y Welte, 1984). Dichas aguas contienen oxígeno disuelto y algunos nutrientes, permitiendo el desarrollo de microorganismos, los cuales son introducidos al yacimiento y entran en contacto con el crudo en la zona de transición crudo-agua (Tissot y Welte, 1984); y 2) la biodegradación, que se refiere a la alteración selectiva de ciertos tipos de hidrocarburos por la acción de microorganismos (Connan *et al.*, 1975; Tissot y Welte, 1984).

En este trabajo se hace énfasis en el proceso de biodegradación, ya que su estudio en crudos del Campo Quiriquire es de interés para el alcance de los objetivos planteados.

Biodegradación

La biodegradación corresponde al proceso de alteración de crudos en el yacimiento por la acción de las bacterias (Connan *et al.*, 1975). Al introducirse en el yacimiento aguas meteóricas que transportan oxígeno disuelto y microorganismos, éstas entran en contacto con el crudo, iniciando así la alteración del mismo. La biodegradación, al ser controlada por la actividad biológica, es un proceso selectivo en

el que los organismos usan algunos compuestos como fuentes de energía (Connan *et al.*, 1975).

La biodegradación del crudo ocurre a temperaturas no mayores a los 80°C, durante la migración, mientras está en el yacimiento y en aquellos lugares cercanos a la superficie. Adicionalmente, puede ocurrir bajo condiciones anaeróbicas (promovida por las bacterias sulfato reductoras) o bajo condiciones aeróbicas (generadas por el contacto del yacimiento con aguas con oxígeno disuelto). En esta última situación, el lavado por aguas viene acompañado de biodegradación (Peters *et al.*, 2005).

En cuanto a la composición del crudo, los microorganismos lo degradan atacando a los compuestos molecularmente menos complejos, comenzando por los compuestos ricos en hidrógeno. Por tal razón, los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos son atacados muchos antes que los esteranos y los terpanos tricíclicos, sin embargo, dicho orden de alteración, dependerá también del tipo de bacterias presentes en el yacimiento y la cinética de alteración de cada grupo de hidrocarburos (Peters *et al.*, 2005).

Biomarcadores indicadores de biodegradación

El uso de los biomarcadores en los estudios de biodegradación se fundamenta en su susceptibilidad a la alteración o resistencia ante este proceso (Moldowan *et al.*, 1995). Por tal razón, son usadas secuencias de alteración de los hidrocarburos saturados y aromáticos, además de algunas relaciones y parámetros para determinar la existencia de biodegradación (Peters *et al.*, 2005).

Los *n*-alcanos en el rango C₈ a C₁₂ son removidos preferencialmente a etapas tempranas de biodegradación. Los hidrocarburos livianos, en el intervalo C₂ a C₆, también exhiben una secuencia de biodegradación, donde el propano es alterado primero, seguido por el butano, pentano y luego los hidrocarburos de más de 6 átomos de carbono (James y Burns, 1984 en Peters *et al.*, 2005). Un indicio del proceso de biodegradación, es la presencia del UCM (*unresolved complex mixture*), por encima de

la línea base en el cromatograma de la fracción de hidrocarburos saturados y aromáticos (Tissot y Welte, 1984).

Los isoprenoides acíclicos, pristano y fitano, presentan mayor resistencia a la biodegradación que los *n*-alcanos pero menor resistencia que los compuestos cíclicos. Los grupos metilo inhiben la biodegradación, sin embargo, un grupo metilo individual parece tener poca o ninguna resistencia a la remoción microbial en comparación con el *n*-alcano correspondiente. Las relaciones $P/n-C_{17}$ y $F/n-C_{18}$ pueden ser empleadas para medir el grado relativo de biodegradación, ya que los crudos livianos a moderadamente biodegradados, poseen altas relaciones, en comparación a crudos no biodegradados. Por otra parte, la remoción selectiva de isoprenoides sobre los esteranos u hopanos bioresistentes, pueden emplearse para determinar un nivel de biodegradación entre 3 y 4 en la escala (Peters *et al.*, 2005).

Los alcanos monocíclicos incrementan su concentración relativa durante los inicios de la alteración microbial (nivel 1 - 2) como consecuencia de la remoción preferencial de *n*-alcanos; sin embargo, el ciclopentano tiende a ser más susceptible a la biodegradación que el ciclohexano. Por otra parte, los cicloalcanos con cadenas ramificadas son más bioresistentes que aquellos con cadenas lineales. Los alcanos monocíclicos están ausentes o en cantidades trazas en un nivel de biodegradación entre 4 - 5 (Peters *et al.*, 2005).

Los terpanos tricíclicos y tetracíclicos poseen alta resistencia a la biodegradación y a los efectos de la maduración térmica en comparación a los hopanos, sin embargo, los terpanos tricíclicos pueden ser alterados a altos niveles de biodegradación. Con respecto a la biodegradación de los isómeros de los homohopanos, se observa una mayor susceptibilidad del 22R en comparación al isómero 22S (Peters *et al.*, 2005). Por otra parte, gammacerano y 18 α (H)-oleanano, presentan una mayor resistencia a la biodegradación en comparación a los hopanos (Zhang *et al.*, 1988). Adicionalmente, la alteración de los hopanos origina los 25-norhopanos, pero estos no están presentes cuando los hopanos muestran una mayor bioresistencia que los esteranos, como consecuencia de las comunidades de bacteria que producen la biodegradación. Los 25-

norhopanos son compuestos que van desde el C₂₆ hasta el C₃₄, equivalentes a los homohopanos, excepto por la pérdida de un grupo metilo en la posición C-10, por lo que el isómero C₃₀ 17 α ,21 β (H)-hopano, corresponde al C₂₉ 25-nor-17 α ,21 β (H)-hopano, mientras que cada par de isómeros (22S y 22R) del intervalo C₃₁-C₃₅ 17 α -hopanos, corresponde a dos isómeros en el intervalo C₃₀-C₃₄ 25-norhopanos (Peters *et al.*, 2005).

Los esteranos son generalmente resistentes a la degradación microbial, siguiendo la secuencia: $\alpha\alpha\alpha 20R \gg \alpha\beta\beta 20R \geq \alpha\beta\beta 20S \geq \alpha\alpha\alpha 20S \gg$ diasteranos y C₂₇ > C₂₈ > C₂₉ > C₃₀ (Peters *et al.*, 2005). Por otro lado, los esteranos regulares pregnano (C₂₀) y homopregnano (C₂₁), poseen una mayor resistencia a la biodegradación en comparación a los diasteranos y a los esteranos regulares en el rango de C₂₇ a C₂₉ (Peters *et al.*, 2005). Adicionalmente, en crudos con alto grado de biodegradación donde los esteranos y hopanos han sido totalmente removidos, sin la presencia de 25-norhopanos, pueden detectarse algunos diasteranos (Peters *et al.*, 2005).

Los hidrocarburos aromáticos presentan una susceptibilidad a la biodegradación que disminuye con el incremento del número de anillos aromáticos y aumenta con el número de grupos alquílicos sustituyentes y la posición que tengan estos grupos, siendo más lenta la biodegradación para los compuestos aromáticos con grupos alquílicos adyacentes (Volkman *et al.*, 1984; Huang *et al.*, 2004; Bennett y Larter, 2008).

Escalas de biodegradación

La primera escala de biodegradación en desarrollarse, se basó en la alteración de los compuestos de la fracción de hidrocarburos saturados en el siguiente orden: *n*-alcanos > pristano y fitano > terpanos > esteranos (Volkman *et al.*, 1983); luego fueron incluidos en la escala los hidrocarburos aromáticos (Volkman *et al.*, 1984), con el siguiente orden de biodegradación bajo condiciones óxicas: benceno > tolueno > naftaleno > fenantreno >>> hidrocarburos aromáticos policíclicos; así como, que C₁ > C₂ > C₃ > C_n (siendo n el número total de carbonos en el alquilo sustituyente) para la biodegradación dentro de cada clase. Para la concentración relativa de los

alquilonaftalenos, fue planteado el orden de biodegradación: 2MN > 1MN > 2,7-, 1,7- y 1,6-DMN > 1,3- y 2,6-DMN > 1,4- y 1,5-DMN > 1,2-DMN > 2,3-DMN y 1-EN > 2-EN > 1,8-DMN (MN = metilnaftaleno, DM = dimetilnaftaleno y EN = etilnaftaleno). Así mismo, con respecto a la biodegradación selectiva de los isómeros estructurales, se consideró que los sustituyentes β -metilo son oxidados más rápido que los sustituyentes α -metilo (Volkman *et al.*, 1984).

En años posteriores, se establece una escala que clasifica el nivel de biodegradación del crudo mediante una clasificación cuasi sistemática (Peters y Moldowan, 1993), con valores que van desde 1 (menos alterado) hasta 10 (muy alterado). En los crudos no alterados, se observarían básicamente los *n*-alcanos, indicando una biodegradación incipiente del crudo, es decir, 1 - 2 en la escala PM; por otro lado, en crudos muy alterados, los diasteranos y los esteroides (hidrocarburos aromáticos de alta masa molecular) estarían degradados, es decir, el nivel de biodegradación sería 9 - 10 en la escala PM (figura 8).

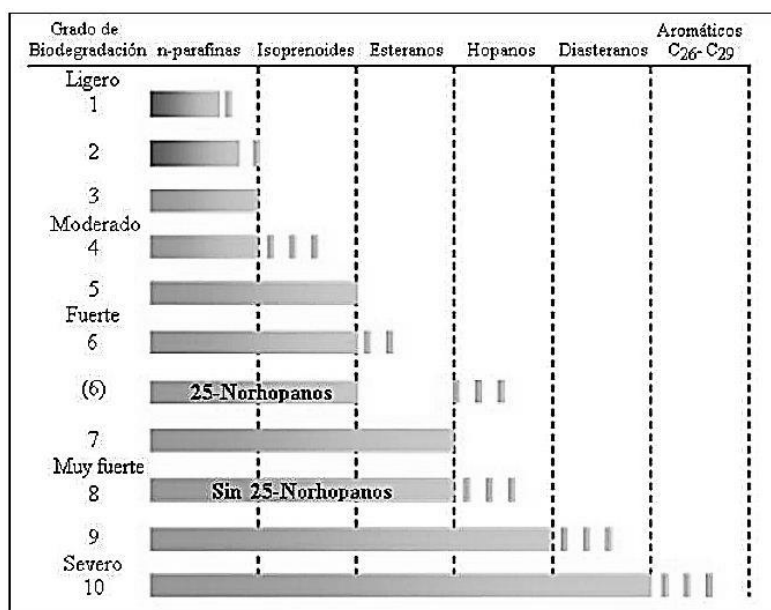


Figura 8. Escala de biodegradación de hidrocarburos de Peters y Moldowan (1993).

Luego, debido a la necesidad de incluir otros biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos del crudo, es creada una nueva escala que utiliza las categorías, “alta” y “muy alta” degradación, para la descripción de las etapas de biodegradación entre 4 - 10 en la escala PM (Wenger *et al.*, 2002) (figura 9). No

obstante, ambas escalas presentaban problemas para describir la extensión de la biodegradación de crudos extra pesados, porque todos los crudos pesados tenían un nivel entre 5 - 8 PM, cayendo en las dos categorías “alta” y “muy alta” alteración de Wenger *et al.* (2002).

Wenger et al. (2002)	L M A MA										
Escala de biodegradación de biomarcador	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-alcanos											
alquilciclohexanos											
isoprenoides											
terpanos bicíclicos C ₁₄ -C ₁₆							?				
hopanos (formados los 25-norhopanos)											
esteranos											
25-norhopanos o hopanos											
diasteranos											
esteroides aromáticos C ₂₆ -C ₂₉											
porfirinas											
metil- y dimetilnaftalenos											
trimetilnaftalenos											
metilfenantrenos											
tetrametilnaftalenos											
dimetilfenantrenos											
metilbifenilos											
etilfenantrenos											
etil- y trimetilbifenilos											?

Figura 9. Escala de biodegradación de Wenger *et al.* (2002). En la escala se muestran los compuestos primeros en alterarse (gris claro), considerablemente alterados (gris medio), y completamente alterados (negro); así como los cambios en el nivel de biodegradación del crudo (L, ligera; M, moderada; A, alta y MA, muy alta).

Diez años más tarde, Larter *et al.* (2012) desarrollaron una nueva escala llamada escala MANCO (*Modular Analysis and Numerical Classification of Oils*), basada en la integración de la biodegradación extendida de varios compuestos aromáticos tales como los componentes aromáticos alquilo (ejemplo: alquilotoluenos, naftalenos, metilnaftalenos, fenantrenos, metilfenantrenos, metildibenzotiofenos) y los esteranos; escala que según sus autores puede ser aplicada a crudos pesados y extra pesados con biodegradación entre 4 – 8 PM, debido que mejora la resolución y diferencia la extensión de la biodegradación de los compuestos aromáticos de estos tipos de crudos.

Recientemente, Huang y Li (2017) establecieron una nueva escala a partir del estudio de crudos con un nivel de biodegradación extremo (NBE), por encima de 8 en la escala PM; indicando que en un NBE 1 son alterados los terpanos tricíclicos y pregnanos, en un NBE 2 son degradados los terpanos tetracíclicos y los terpanos pentacíclicos (inclusive oleanano y gammacerano), en un NBE 3 los norhopanos y norterpanos tricíclicos son removidos, y finalmente en un NBE 4 el C₂₃ norterpanos tricíclico y el C₂₉ norhopano están presentes en niveles traza.

ZONA DE ESTUDIO

La zona de estudio del presente proyecto de investigación corresponde al campo Quiriquire (CQQ), un campo petrolero ubicado al noreste de Venezuela, en el extremo sureste de la Serranía del Interior, a 25 km al norte de la ciudad de Maturín y dentro de la Cuenca Oriental de Venezuela (COV) (figura 10).

Cuenca Oriental de Venezuela

La COV es una depresión estructural localizada en el centro-este del país, que se extiende por los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Delta Amacuro y una parte del estado Sucre; y se prolonga por la plataforma continental hasta el sur de Trinidad; limita al norte con la Cordillera de la Costa (Serranía del Interior) y el cinturón ígneo metamórfico de Araya-Paria, al este tiene continuidad sobre la corteza oceánica del Atlántico, hacia el oeste tiene límites con el Arco de El Baúl, y hacia el sur está limitada por el escudo de Guayana, siguiendo el curso del Río Orinoco (González de Juana *et al.*, 1980). La cuenca se caracteriza por ser de tipo asimétrica y elongada, tener una extensión aproximada de 800 Km este-oeste y 200 Km norte-sur, un espesor de sedimentos del período terciario de aproximadamente 8 Km y llanuras de alrededor de 165000 Km (González de Juana *et al.*, 1980).

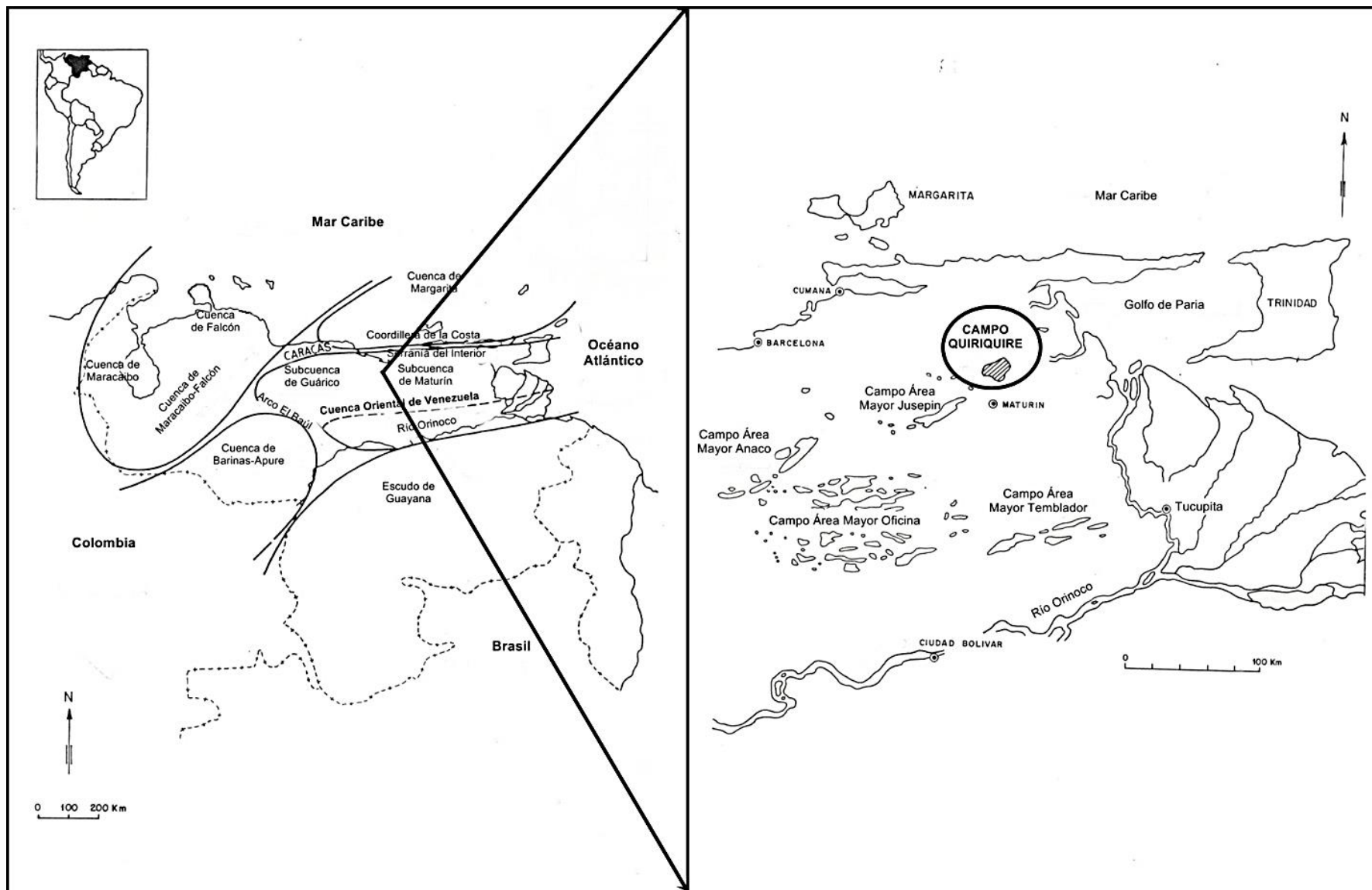


Figura 10. Ubicación del campo Quiriquire (Shell International Petroleum, 1983).

Adicionalmente, debido a sus características tectónicas, estratigráficas y sedimentológicas, fue dividida en dos subcuencas: la de Guárico ubicada al oeste y la de Maturín al este; separadas de los plegamientos de la Serranía del Interior por el sistema de fallas de Úrica; mientras que entre sí, por el sistema de fallas de Anaco y sus estructuras asociadas (Di Croce *et al.*, 1999).

En cuanto a la evolución tectónica de la COV, Parnaud *et al.* (1995) señalan cuatro eventos principales: (1) la fase *pre-rift* en el paleozoico, que se asocia con las formaciones Hato Viejo y Carrizal de la Subcuenca de Guárico, (2) la fase de *rifting* y *drifting* durante el Jurásico y el Cretácico temprano, definida por la generación de corteza oceánica en la zona correspondiente al mar de Thetis y Caribe, además por el desarrollo de una gran inconformidad regional; que originó el levantamiento vertical del borde cratónico, actividad volcánica en el Macizo de El Baúl y un largo período de erosión sobre la mayor parte de la Cuenca Oriental; que terminó con la sedimentación de clásticos y calizas marinas de la Formación Barranquín y la depositación hacia el sur del Grupo Temblador con la Formación Canoa de ambiente continental; (3) el periodo de margen pasivo durante el Cretácico y el Paleoceno, caracterizado por tres fases principales transgresivas, una fase inicial que comenzó con la depositación de las arenas basales de la Formación Barranquín (Van der Osten, 1957), hasta la depositación de la principal roca fuente durante el máximo avance transgresivo; luego la siguiente transgresión tuvo lugar durante la edad Paleoceno– Eoceno, seguida por la regresión del Maestrichtiense, representada por fenómenos tectonotérmicos que afectaron las rocas mesozoicas al norte de las actuales costas de Venezuela (González de Juana *et al.*, 1980); y la fase final transgresiva durante el Oligoceno, donde se depositaron arenas bajo un ambiente continental en la parte sur de la cuenca y hacia el norte bajo un ambiente arrecifal, siendo la principal roca yacimiento del campo El Furrial; (4) la fase final durante la colisión oblicua en el Plioceno–Mioceno y el Cuaternario, donde se forma la Serranía del Interior y se transforma la cuenca de margen pasivo a una cuenca tipo antepaís con la colisión de la placa del Caribe contra la placa de Suramérica durante el Oligoceno, así mismo, la interacción de la placa Caribe y el borde meridional de Suramérica durante el Neógeno desarrollaron un cinturón orogénico por la actual Serranía del Interior, que fue intensamente plegada y

fallada por movimientos compresivos de norte a sur, indicados por largos pliegues, asimetría, fuertes volcamientos hacia el sur y numerosas fallas de corrimiento (figura 11) (González de Juana *et al.*, 1980).

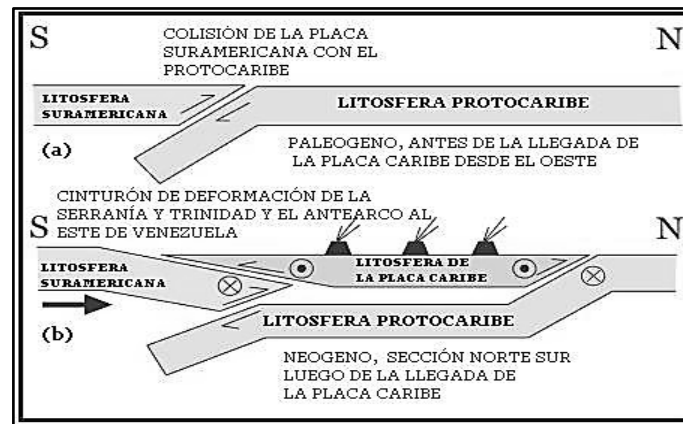


Figura 11. Sección norte-sur representativa de las etapas de margen pasivo (a) y la colisión oblicua (b) (Naval, 2011).

Subcuenca de Maturín

La Subcuenca de Maturín es la principal unidad petrolífera de la Cuenca Oriental (figura 12); debido a sus características estructurales, la subcuenca es dividida en dos provincias tectónicas: la extensional (autóctona) y la compresional (alóctona) (Parnaud *et al.*, 1995).

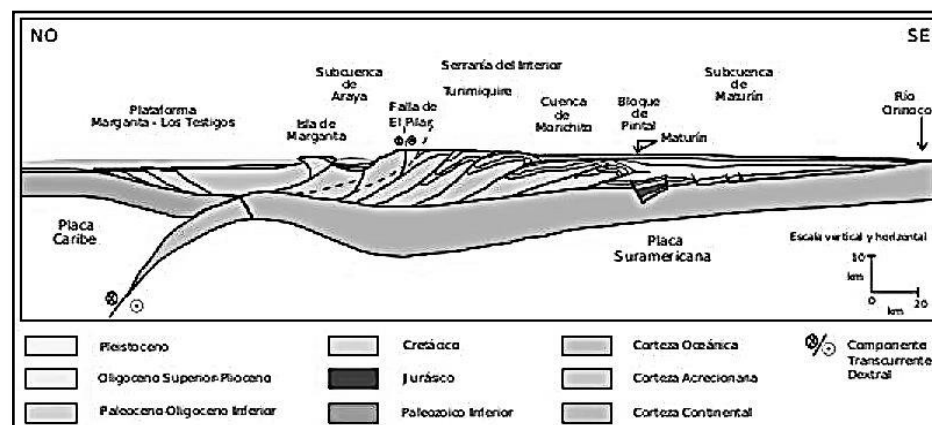


Figura 12. Corte geológico de la Subcuenca de Maturín (Schlumberger, 1997).

La provincia extensional posee fallas lístricas observadas en sedimentos del Mioceno, asociadas a estructuras *roll over*; y fallas normales, que cortan desde el

basamento ígneo–metamórfico y la cubierta sedimentaria del Cretácico y Terciario, hasta la Faja Petrolífera del Orinoco, permitiendo el entrapamiento de hidrocarburos alrededor de la inconformidad del Mesozoico y Cenozoico sobre el basamento. Mientras que la provincia compresional, corresponde a una zona de capas delgadas frontales desarrolladas durante la sedimentación de las lutitas pertenecientes a la Formación Carapita, en las que las capas más jóvenes se encuentran hacia el sur producto del transporte tectónico generado desde el noroeste hacia el sureste (Parnaud *et al.*, 1995).

Campo Quiriquire

El campo Quiriquire (CQQ) se formó producto de la colisión entre las placas Suramérica y la del Caribe, originando una serie de anticlinales de orientación SO-NE. La estructura geológica es un anticlinal de corrimiento, está cortado por un sistema de fallas normales que buzcan hacia el oeste con un desplazamiento que oscila entre los 100 pies hasta más de 2000 pies (Figura 13). Las fallas normales se encuentran en un ángulo recto con respecto al rumbo del anticlinal. Las fallas son sellantes y no sellantes, unas actúan como sellos de presión y hacen al yacimiento compartimentalizado; y otras fallas menores son no sellantes y permiten comunicación horizontal en el yacimiento (Naval, 2011).

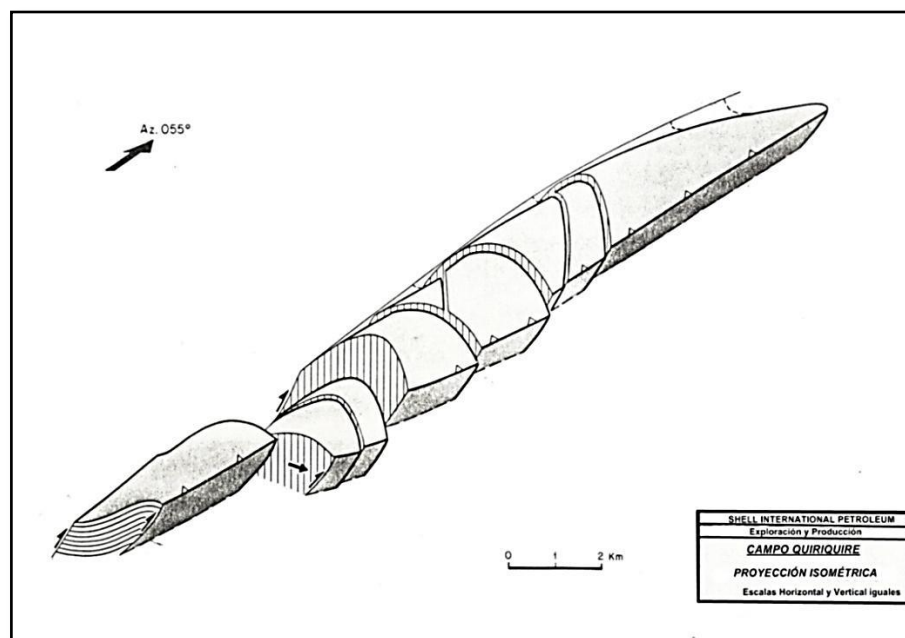


Figura 13. Estructura del campo Quiriquire (Shell Internacional Petroleum, 1983).

En el CQQ se encuentran conjuntos de arenas que fueron separadas en "miembros" de tope a base, denominados de manera informal: Alfa, Beta, Gamma, Delta, Épsilon, Zeta, Eta y Theta (Salvador y León, 1992). Particularmente, a nivel del miembro Zeta, el CQQ es un homoclinal muy suave, de rumbo noreste-suroeste y buzamiento de 4 a 10° hacia el sureste. No obstante, el Oligoceno y demás formaciones profundas pre-Quiriquire presentan una estructura compleja, que van desde el Cretácico medio hasta el Mioceno (Formación Carapita). Adicionalmente, debajo de una discordancia mayor, se encuentran secciones severamente falladas y plegadas en bloques imbricados, originados por un sistema de fallas inversas de dirección noreste-suroeste y buzamiento norte derivados de los movimientos orogénicos de la Serranía Oriental (Salvador y León, 1992; LEV, 2016).

En cuanto a la estratigrafía, el CQQ posee arenas con alta productividad, siendo la columna de arena neta petrolífera de 9 -183 m, aun cuando en ciertos pozos de la zona norcentral del campo se encontraron 223 m en la columna (LEV, 2016). Adicionalmente, el espesor de la Formación Quiriquire va desde 763 m en el norte hasta 1678 m en el sur, presentando sedimentos tipo arcillas arenosas no consolidadas, intercaladas por capas delgadas de otros clásticos, desde arenas limosas no consolidadas hasta conglomerados y peñones; en las que no fue posible establecer una correlación confiable de las capas individuales de arena, como resultado de la variación de la litología entre los pozos (LEV, 2016).

Con respecto a la columna estratigráfica del CQQ, de acuerdo con Inter-Rock (2008) en ella pueden ser diferenciadas las siguientes formaciones (figura 14): (1) Formación Carapita, conformada por lutitas gris oscuro a negro, calcáreas y con un alto contenido de foraminíferos, posee un espesor entre los 4500 - 6000 m; (2) Formación Los Jabillos-Areo, subdividida en dos miembros: el inferior, con areniscas medianas a finas con una porosidad del 8 - 12 %, y el miembro superior con sedimentos finos con estratos ricos en glauconita; (3) Formación Caratas, dividida en un miembro inferior compuesto por areniscas finas glauconíticas, limolitas y arcillas intercaladas, un miembro medio con una unidad inferior arenosa y otra superior compuesta por sedimentos y areniscas finas glauconíticas, y el miembro superior compuesto por

areniscas gruesas glauconíticas, cuarzosa y limolitas arcillosa glauconíticas; (4) Formación Vidoño, dividida en dos secuencias estratigráficas, una inferior de carácter arenoso y la superior lutítica; (5) Formación San Juan, compuesta por areniscas cuarzosas de grano fino y lutitas intercalas; y (6) Formación San Antonio compuesta por areniscas cuarzosas limpias de grano fino intercaladas con lutitas negras y cherts.

COLUMNA ESTRATIGRÁFICA CAMPO QUIRIQUIRE				
Era	Período		Edad	Formaciones
Cenozoico	Terciario	Neógeno	Plioceno	QUIRIQUIRE
				MESA LAS PIEDRAS
		Mioceno	CARAPITA	
		Paleógeno	Oligoceno	LOS JABILLOS
			Eoceno	CARATAS
Paleoceno	VIDOÑO			
Mesozoico	Cretácico	Superior	SAN JUAN	
			SAN ANTONIO	
			QUERECUAL	
LEYENDA		Conglomerado/Arenisca/Lutita		
		Lutita/Arenisca		
		Arenisca		
		Lutita		

Figura 14. Columna Estratigráfica del campo Quiriquire (modificado de Naval, 2011).

En cuanto a la producción del CQQ, se inicia en 1928 con el descubrimiento de la parcela Moneb por parte de la *Standard Oil Company of Venezuela*; en la cual, el pozo Moneb-1 pasaría más tarde a denominarse Quiriquire-1 (LEV, 2016). El CQQ fue

operado desde ese mismo año por la *Creole Petroleum Corporation*, hasta la nacionalización petrolera en Venezuela en 1976, en la que Lagoven, una filial de PDVSA se encargó del mismo. Luego en 1994, el campo Quiriquire fue adjudicado a Maxus, mediante un convenio para la reactivación de la producción del campo. Posteriormente, en 1999 Repsol YPF compró a la empresa Maxus, comenzando entonces la operación del campo (Naval, 2011). Actualmente, el CQQ es operado por una empresa mixta creada en 2006 por PDVSA y Repsol, llamada Petroquiriquire (Finanzas Digital, 2016).

En el CQQ las principales arenas productoras son los tres miembros basales de la Formación Quiriquire, que contienen el crudo más liviano. Mientras que los miembros superiores producen crudo muy pesado en el sector norte del campo, pero hacia el sur, también producen agua. No obstante, el yacimiento es considerado como uno solo, debido a la comunicación entre las arenas. Por otra parte, el yacimiento es encerrado dentro de un marco de crudo de alta viscosidad biodegradado, producto del contacto con aguas meteóricas (LEV, 2016); el cual a profundidades entre 1200' y 500', posee gravedades API promedio de 18° y una concentración de azufre aproximada de 1,2 % (LEV, 2016). En cuanto a la migración del crudo, ocurrió desde las formaciones infrayacentes, y fue retenido en los sedimentos de la Formación Quiriquire, debido al buzamiento de los estratos y a la presencia de sellos asfálticos (LEV, 2016).

Con respecto a las reservas estimadas de crudo, en el CQQ se estimaron 812 millones de barriles (Salvador y León, 1992). Para el año 2014, Petroquiriquire (PDVSA–REPSOL) firmó un convenio para incrementar la producción en el CQQ, que para la fecha tenía una producción cercana a los 50 mil barriles por día (PDVSA, 2016).

ANTECEDENTES

En esta sección se presenta la revisión de trabajos geoquímicos en crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela (con énfasis en el campo Quiriquire) y estudios relevantes sobre la biodegradación de crudos; investigaciones desarrolladas por diversos autores que sustentan el desarrollo del presente proyecto de investigación.

En la Cuenca Oriental de Venezuela fueron identificadas distintas familias de crudos, mediante el análisis de S, V y Ni en crudos procedentes del Área Mayor de Oficina (AMO), Área Mayor de Temblador–Tucupita (AMTT), Jusepín, Orocuál, Quiriquire, Quiamare y la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO). Los crudos del campo Quiriquire presentaron concentraciones de $S > 1 \%$; con la construcción del diagrama de Lewan (1984), se determinó que la roca fuente fue sedimentada en un ambiente anóxico-euxínico y que su litología era predominantemente carbonática, con facies sedimentarias del Cretácico superior (posiblemente Grupo Guayuta), lo cual favoreció la hipótesis de migración a larga distancia, desde el norte, para los crudos de Quiriquire, FPO, oeste del AMO y AMTT. Por otro lado, la relación $V/Ni = 3,6$ determinó que los crudos de los campos Quiriquire, Orocuál, Jusepín, oeste y sur del AMO, AMTT, Hamaca, parte del área de Carabobo (anteriormente Cerro Negro) y parte de Junín (anteriormente Zuata); pertenecían a una misma familia (Alberdi, 1987; Alberdi *et al.*, 1996). Por último, resultados de análisis complementarios en los crudos de Quiriquire, a partir de la cuantificación de las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA) y cromatografía de gases, señalaron que los mismos estaban alterados, ya que los cromatogramas de la fracción de hidrocarburos saturados no presentaban *n*-alcanos, infiriéndose así procesos de biodegradación y lavado por aguas en estos crudos (Alberdi, 1987).

En cuanto a los estudios de biodegradación, el uso de los 25-norhopanos permitió relacionar la presencia de los 17 α (H)-25-norhopanos con una biodegradación severa de crudos. Adicionalmente, la identificación de hopanos desmetilados en crudos no biodegradados con altas concentraciones de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), se relacionó a una biodegradación severa de una primera carga de

crudo al yacimiento (Volkman *et al.*, 1983). Durante la biodegradación, la extensión de la desmetilación del carbono en posición 25 (C-25), es controlada por el tamaño y conformación estructural de los epímeros (22S en forma de escorpión y 22R en forma de riel, figura 15), en lugar de las energías relativas por el impedimento estérico. En vista de ello, la conformación estructural del epímero 22R lo hace más susceptible, a la alteración por la acción de microorganismos o bacterias, que los epímeros 22S para formar 25-norhopanos (Peters y Moldowan, 1991). No obstante, la pérdida del grupo metilo en los homohopanos (u hopanos extendidos) a 25-norhopanos es un proceso selectivo, que solo ocurre en ciertos yacimientos, dependiendo de los tipos de bacterias o microorganismos presentes, donde los homohopanos de baja masa molecular son desmetilados preferencialmente para formar 25-norhopanos, y entre los dos epímeros, el 22S de los de baja masa molecular (C_{31} , C_{32} y C_{33}) es desmetilado preferencialmente que el 22R, mientras que ocurre lo contrario en los epímeros de los de alta masa molecular (C_{34} y C_{35}) (Peters *et al.*, 1996). Esto ha permitido sugerir en la literatura, que la degradación de los hopanos y formación de 25-norhopanos ocurre por varios mecanismos de reacción (Bennett *et al.*, 2006). Como ejemplo, se ha determinado que los homohopanos son desmetilados a 25-norhopanos antes de la degradación de los esteranos o los esteranos son degradados antes que los homohopanos sin la formación de 25-norhopanos (Peters *et al.*, 1996).

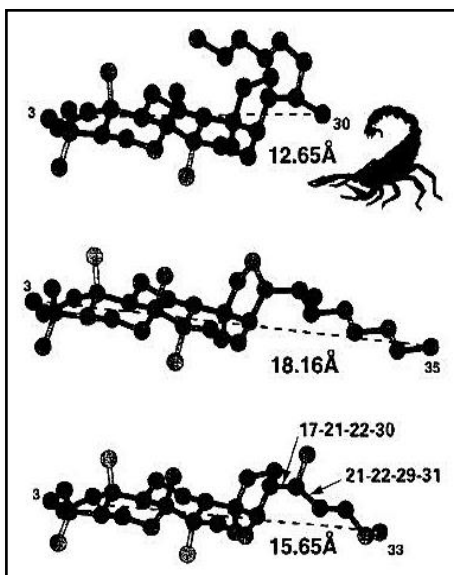


Figura 15. Geometría optimizada de los epímeros 22S y 22R C_{35} hopano: C_{35} 22S (arriba, conformación en escorpión), C_{35} 22R (en el centro, conformación en riel II), C_{33} 22R (abajo, conformación en riel I) (Peters *et al.*, 1996).

Todo lo anterior limita el uso de la relación $C_{32} \text{ 22S}/(22\text{S}+2\text{R})$ de los hopanos para evaluar la madurez térmica en crudos biodegradados (Peters y Moldowan, 1991; Peters *et al.*, 1996). Sin embargo, basado en la presencia de los hopanos desmetilados, la relación 25-norhopanos/homohopanos es de utilidad para distinguir niveles de biodegradación de los crudos fuertemente biodegradados; en comparación a la relación C_{35} hopano ($C_{35}/C_{31}\text{-}C_{35}$), debido que en los crudos con alto nivel de biodegradación la señal de los hopanos $C_{31}\text{-}C_{34}$ disminuye, e incluso puede estar ausentes, impidiendo el cálculo de esta relación (Peters *et al.*, 1996).

En Venezuela, la biodegradación aeróbica de los hopanos y norhopanos fue estudiada en crudos del área de Temblador de la Subcuenca de Maturín. En los resultados, los esteranos no se encontraban alterados, a pesar de la presencia de 25-norhopanos; indicando que los 25-norhopanos son el producto final de la desmetilación de los hopanos, y su patrón de degradación es característico de la biodegradación aeróbica que ocurre en el ambiente superficial (Bost *et al.*, 2000).

Cabe señalar, que investigadores brasileños utilizaron los hopanos como indicadores de heterogeneidades composicionales en crudos biodegradados, para la evaluación de la continuidad de yacimiento (Lopes *et al.*, 2014). En este estudio, los autores analizan la composición SARA de los crudos y los cromatogramas obtenidos por cromatografía de gases. En los resultados observaron altos niveles de biodegradación en los crudos debido a la ausencia de hidrocarburos de baja masa molecular, incluyendo los hopanos; lo que les impidió la aplicación del método de Kaufman *et al.* (1990) para estudiar la continuidad del yacimiento. Por lo tanto, deciden aplicar una modificación al método, agrupando a los crudos en familias según su localización en el yacimiento, y calculando las relaciones C_{30} /gammacerano y $C_{31}\text{-}C_{35}$ R/S homohopanos para cada familia (figura 16); obteniendo así, mediante correlaciones con diagramas de estrellas, que un conjunto de crudos pertenecían a yacimientos continuos, mientras que otros a yacimientos compartamentalizados; concluyendo entonces, que el método Kauffman *et al.* (1990) modificado, es adecuado para la evaluación de la continuidad de yacimientos y heterogeneidades en la composición de

crudos con altos niveles de biodegradación, en yacimientos donde se encuentren hopanos de procesos de alteración secundaria.

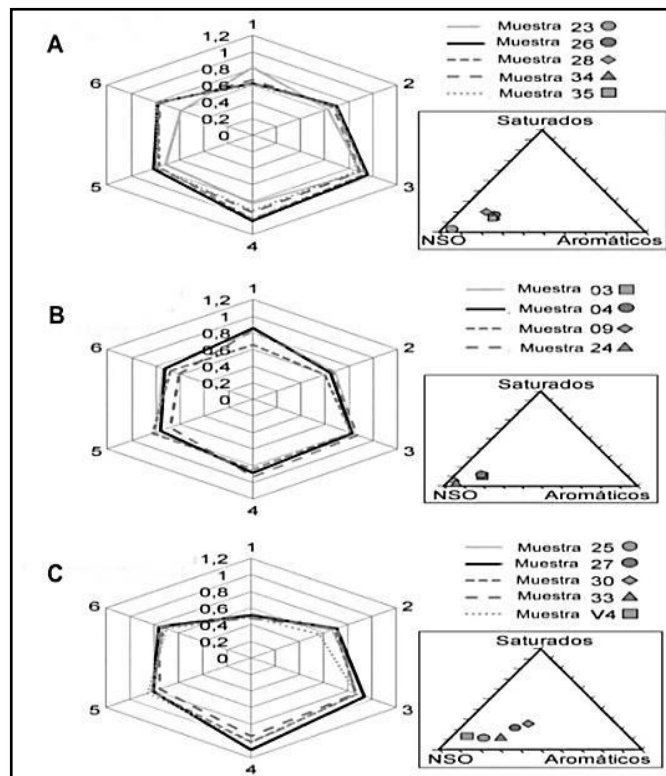


Figura 16. Diagrama de estrella para evaluar las heterogeneidades composicionales. Relaciones diagnósticas utilizadas: **1.** C_{30} hopano/gammacerano, **2.** $C_{31}R/C_{31}S$, **3.** $C_{32}R/C_{32}S$, **4.** $C_{33}R/C_{33}S$, **5.** $C_{34}R/C_{34}S$, **6.** $C_{35}R/C_{35}S$ (Lopes et al., 2014).

En cuanto al uso de los terpanos tricíclicos (TT) en estudios de biodegradación, Peters (2000) indica: 1) las señales de los epímeros 22S y 22R en cada C_{25} a $C_{29}13\beta,14\alpha(H)$ -TT muestran abundancia similar en crudos no biodegradados y extractos de rocas fuentes, diferente a lo que sucede con los 22S y 22R de los homohopanos, 2) la fuerte degradación de crudos en algunos yacimientos favorece la desmetilación en el C-10 del segundo epímero eluyente en cada doblete para formar el correspondiente 17-nortерpano tricíclico, 3) la rutina de CG-EM resuelve solamente dos señales para el C_{30} y C_{31} de los TT, mientras que los centros asimétricos en el C-22 y C-27 permiten cuatros señales para cada homólogo. Adicionalmente: 1) la relación 22S/22R para los TT entre C_{25} - C_{29} es aproximadamente 1,0 para crudos no biodegradados porque la energía total de las conformaciones similares son favorables, 2) la segunda señal eluyente para cada uno de los TT entre C_{26} - C_{29} son biodegradados más fácilmente con o sin desmetilación microbial para formar 17-nortерpanos tricíclicos,

3) ocurre un cambio en la conformación preferencial entre la geometría optimizada de los C₂₈ y C₂₉ TT, debido al punto de ramificación en el C-27, 4) los cuatro epímeros posibles para cada uno de los C₃₀ y C₃₁ TT muestran una conformación optimizada con energía similar, sugiriendo que ocurren con abundancia similar, pero solo dos señales son observadas para cada uno por CG-EM; y alrededor de una de las señales en el doblete C₃₁ consiste de dos epímeros que coeluyen; 5) los epímeros 22S eluyen primero que los 22R para los C₂₅-C₂₉ TT, basado en que la segunda señal que eluye en cada doblete de los TT se somete a biodegradación preferencial y los epímeros con gran área superficial expuesta son más fácilmente biodegradados, como ocurre con el 17 α (H)-hopanos (Peters, 2000).

En Venezuela, Alberdi *et al.* (2001) estudiaron la biodegradación estereoselectiva de los TT en crudos pesados del campo Costero Bolívar, en muestras de extractos de núcleos del Campo Lagunillas; observándose que los crudos presentaban una serie completa de TT desmetilados, producto de la fuerte biodegradación en el yacimiento, además, se evidenció que los TT desmetilados de elución temprana (C₂₅, C₂₆, C₂₇ y C₂₈) predominaban sobre los de elución tardía (C₂₅-C₂₉) en crudos fuertemente biodegradados, indicando una estereoselectiva preferencia por los estereoisómeros de elución tardía durante la biodegradación. No obstante, los TT desmetilados de elución tardía predominaban sobre los de elución temprana en la serie de 17-norterpanos tricíclicos (C₂₄-C₂₈), sugiriendo que los TT y 17-norterpanos tricíclicos están directamente vinculados como precursores y productos, respectivamente. A parte, que la desmetilación de los TT en el Campo Lagunillas es producida al mismo tiempo, aunque de forma más lenta, en comparación con la creación del 25-norhopano para los hopanos y la degradación de los esteranos; significando una mayor resistencia de los TT durante la biodegradación (Alberdi *et al.*, 2001).

Por otra parte, se han utilizado los TT como parámetro de correlación de crudos biodegradados (Pengfei *et al.*, 2015). Los resultados indicaron que los TT son resistentes a la biodegradación (8 en la escala de biodegradación PM). Los autores también proponen nuevos parámetros de correlación basados en los TT, tales como las relaciones (C₂₃-C₂₆)/(C₁₉-C₂₂)-TT, (C₁₉-C₂₆)/(C₂₈-C₂₉)-TT y (C₁₉-C₂₆)-TT/C₂₉-Ts e indican

que son parámetros de correlación efectivos para crudos con nivel 8 en la escala PM. No obstante, Peters (2000) y Alberdi *et al.* (2001) indican que los terpanos tricíclicos pueden biodegradarse; y Cheng *et al.* (2016) señalan que los TT pueden biodegradarse sin desmetilación microbial y que su susceptibilidad a biodegradarse disminuye con el incremento del número de carbono, con excepción del C₂₀ TT. Por lo tanto, las relaciones propuestas por Pengfei *et al.* (2015), son utilizables siempre que los TT no se encuentren completamente biodegradados.

Entre otras investigaciones referentes a estudios de biodegradación, se encuentra el estudio del impacto de la distribución de microorganismos en gradientes geoquímicos del petróleo (zonas donde varían en magnitud las propiedades del petróleo) sobre la composición de crudos biodegradados con la profundidad, en muestras de núcleos de arenas petrolíferas del yacimiento Formación Bluesky (Cretáceo) y de Peace River (PROS; del norte de Alberta, Canadá) (Bennett *et al.*, 2013). En esta investigación, se evidenció la degradación de los diferentes compuestos del crudo de forma simultánea, a diferentes velocidades, en una zona de varios metros de la columna de crudo. Adicionalmente, los autores determinaron que las poblaciones de bacterias más significativas se encuentran por debajo de la zona de transición crudo-agua, con una mayor abundancia en la zona de máximo agotamiento de hidrocarburos; así como, que la alta abundancia e intensa alteración de las propiedades químicas y físicas del crudo, que confirman que la biodegradación es responsable de producir gradientes en las propiedades químicas y físicas del mismo (Bennett *et al.*, 2013).

Por otro lado, la evaluación de las aplicaciones y limitaciones de las escalas de biodegradación en arenas bituminosas de Alberta (Canadá) por Bennett y Later (2008), indicó que los crudos disminuyen su calidad hacia la base de la columna. Por tal razón, aunque las tendencias de degradación de los hidrocarburos en el yacimiento pueden seguir reglas sistemáticas, la composición de los biomarcadores presenta alteraciones variables representadas por los esteranos, diasteranos, hopanos y 25-norhopanos. Adicionalmente, los isómeros 1-metilfenantrenos (C1) varían en comportamiento, debido que muestran susceptibilidades diferentes ante la biodegradación, y aún cuando el 9-metilfenantreno (9-MF) presenta una resistencia selectiva a la biodegradación

comparado al 1-metilfenantreno (1-MF), el 9-MF puede ser removido antes que el 1-MP y en algunos casos tanto el 9-MF y el 1-MF pueden ser fuertemente removidos, en comparación a los 3-metilfenantreno (3-MF) y 2-metilfenantreno (2-MF). Por lo cual, los crudos de Athabasca no pueden ubicarse fácilmente en las tendencias comúnmente prescritas por las escalas de biodegradación, como consecuencia de condiciones ambientales variables en la zona de biodegradación o procesos complejos de mezcla de crudos intra-columna, que redistribuyen verticalmente los componentes hacia y desde la zona de biodegradación (Bennett y Later, 2008).

Finalmente, en Venezuela se utilizaron las escalas PM (Peters y Moldowan, 1993) y Manco (Larter *et al.*, 2012) para determinar el nivel de biodegradación de crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco (área de Junín; López, 2014). Los resultados indicaron que ambas escalas coincidían en la presencia de diferentes niveles de biodegradación para los crudos, a pesar que se basan en distintos grupos de compuestos. La escala PM usa principalmente compuestos de la fracción de hidrocarburos saturados (por ejemplo: *n*-alcanos, isoprenoides acíclicos, terpanos y esteranos) así como los esteranos monoaromáticos; en cambio, la escala de Manco considera otros compuestos (por ejemplo: alquilotoluenos, naftaleno, metilnaftalenos, fenantreno, alquilofenantrenos y metildibenzotiofenos) no incluidos en la escala PM. Por tal razón, la combinación del uso de estas dos escalas permite la determinación del nivel de biodegradación de ambas clases de compuestos, saturados y aromáticos. En este trabajo, las diferencias observadas en los niveles de biodegradación fueron atribuidas a variaciones en los parámetros que controlan las tasas de biodegradación o a la existencia de diferentes comunidades de microorganismos, entre otros posibles factores (López, 2014).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente trabajo se desarrolla una investigación de tipo experimental, en la cual se evalúa el nivel de biodegradación de un conjunto de crudos. Adicionalmente, se relaciona el nivel de biodegradación con la ubicación de los pozos (respecto a las fallas) en la estructura geológica que caracteriza al campo, con el fin de inferir si las fallas son sellantes o no al movimiento de los hidrocarburos, y de este modo, evidenciar la posible continuidad o compartimentalización de los yacimientos.

POBLACIÓN Y MUESTRA

La investigación se efectúa con 5 crudos pertenecientes a la crudoteca del laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra, los cuales corresponden a los pozos QQ-77, QQ-349, QQ-599, QQ-641 y QQ-652 del campo Quiriquire, cuyas características se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Gravedad API, concentraciones de azufre, vanadio, níquel y relación V/Ni para los crudos a estudiar del campo Quiriquire.

Muestra	API*	S (%)**	V (ppm)**	Ni (ppm)**	V/Ni (ppm)**
QQ-77	12,9	1,36	99	26	3,7
QQ-349	18,4	1,61	133	37	3,6
QQ-599	14,0	1,61	158	45	3,5
QQ-641	-	2,08	177	49	3,6
QQ-652	16,0	2,51	273	83	3,3

Tomado de *Lagoven (1986); **Alberdi (1987).

Las muestras de los pozos estudiados, se encuentran ubicadas en distintos bloques del campo Quiriquire, los cuales están separados por sistemas de fallas que

cortan la estructura geológica del campo. Dicha disposición de las muestras en el campo, permite indicar que las muestras disponibles son representativas para el alcance de los objetivos planteados en el presente proyecto de investigación (anexo 1).

TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE RESULTADOS

Separación SARA

Las muestras de crudo fueron separadas en las fracciones de hidrocarburos saturados, aromáticos y resinas; los asfaltenos no fueron precipitados. Para ello, en una balanza analítica con una incertidumbre de $\pm 0,0001\text{g}$, se pesaron entre 0,2 - 0,3 g de cada muestra de crudo. Seguidamente, las muestras fueron sometidas a cromatografía de absorción, usando columnas (20 cm de largo y 1,5 cm de diámetro) empacadas con 20 g de alúmina. Para eluir la fracción de hidrocarburos saturados se emplearon 35 mL de *n*-hexano, la fracción de hidrocarburos aromáticos se eluyó con 25 mL de tolueno, siguiendo su elución con lámpara ultravioleta (UV), y para las resinas fueron usados 20 mL de una mezcla tolueno: metanol (70:30 v:v). Luego, los solventes se eliminaron por evaporación al vacío a 40°C para *n*-hexano, 75°C para tolueno y entre 75 - 78°C para la mezcla tolueno: metanol y una vez enfriados los balones, fueron pesados para la cuantificación de cada una de las fracciones. Finalmente, la masa de asfaltenos retenidos en la columna se determinó por diferencia. Una de las muestras de crudo se analizó por triplicado, con el objeto de determinar el grado de dispersión de los porcentajes (masa/masa: m/m) de cada una de las fracciones del crudo respecto a su valor medio. Las fracciones de hidrocarburos saturados obtenidas fueron purificadas, haciendo eluir estas a través de columnas empacadas con alúmina utilizando 35 mL de *n*-hexano, con ello se evita su contaminación con hidrocarburos aromáticos al momento del análisis por cromatografía de gases.

Adicionalmente, las muestras QQ-77, QQ-349 y QQ-641, fueron analizadas por la metodología antes descrita, pero sustituyendo *n*-hexano por *n*-heptano para eluir la

fracción de hidrocarburos saturados, y comparar las composiciones SARA obtenidas con ambos solventes.

Análisis de los biomarcadores y marcadores aromáticos

El análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos y de los marcadores aromáticos fue realizado en un cromatógrafo de gases (marca *Agilent Technologies*, modelo 6890N *Network DC System*) con detector de ionización a la llama (FID por sus siglas en inglés); y luego acoplado a un espectrómetro de masas (*MS Agilent 5973 Network*) con un detector de masas selectivo (MSD: *Mass Selective Detector*). Para los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados se utilizó una columna capilar DB-1 MS (60 m de largo y 0,250 mm x 0,25 µm de diámetro interno) y se determinó la distribución de los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano) ($m/z = 113$), terpanos ($m/z = 191$), 25-norhopanos ($m/z = 177$), esteranos ($m/z = 217$) y diasteranos ($m/z = 259$). Para la fracción de hidrocarburos aromáticos fue utilizada una columna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) y se analizaron los esteroides triaromáticos y monoaromáticos ($m/z = 231$ y 253), fenantreno ($m/z = 178$), metilfenantrenos ($m/z = 192$), dibenzotiofeno ($m/z = 184$) y metildibenzotiofenos ($m/z = 198$).

4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación son presentados y discutidos los resultados referentes a la composición SARA y la clasificación de los crudos, así como el análisis de los biomarcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, y los marcadores aromáticos presentes en los crudos estudiados; con el objeto de determinar el nivel de biodegradación y su relación con la ubicación de los pozos (respecto a los sistemas de fallas), como evidencia de la compartimentalización o continuidad de los yacimientos en el campo Quiriquire.

COMPOSICIÓN Y CLASIFICACIÓN SARA

En los resultados de la separación SARA de los crudos estudiados del Campo Quiriquire (tabla 2), se observa una concentración de hidrocarburos saturados entre 24 - 40%, una concentración de hidrocarburos aromáticos entre 21 - 34% y un contenido de resinas y asfaltenos entre 36 - 51%, correspondiendo de este modo, a crudos de tipo aromáticos asfálticos, tomando en cuenta la clasificación de crudos de Tissot y Welte (1984).

Tabla 2. Composición SARA de crudos del campo Quiriquire, con los errores calculados (anexo 2).

Muestra	%Sat ± 2	%Aro ± 1	%Res+Asf ± 2
QQ-77	34	23	43
QQ-349	24	34	42
QQ-599	29	30	41
QQ-641	33	24	43
QQ-652	27	22	51
QQ-77*	40	21	39
QQ-349*	40	24	36
QQ-641*	32	23	45

*Hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

Por otro lado, al comparar la composición SARA de los 3 crudos del campo Quirquire, en la cual se utilizó *n*-heptano como solvente para eluir la fracción de hidrocarburos saturados, con la obtenida con *n*-hexano; se tiene que la concentración de saturados obtenida con *n*-heptano en las muestras QQ-77* y QQ-349* es mayor que la obtenida con *n*-hexano (figura 17); además se observan diferencias significativas entre las concentraciones de hidrocarburos saturados de QQ-349 con QQ-349*, y que las diferencias entre QQ-641 y QQ-641* están en el intervalo del error de la medida.

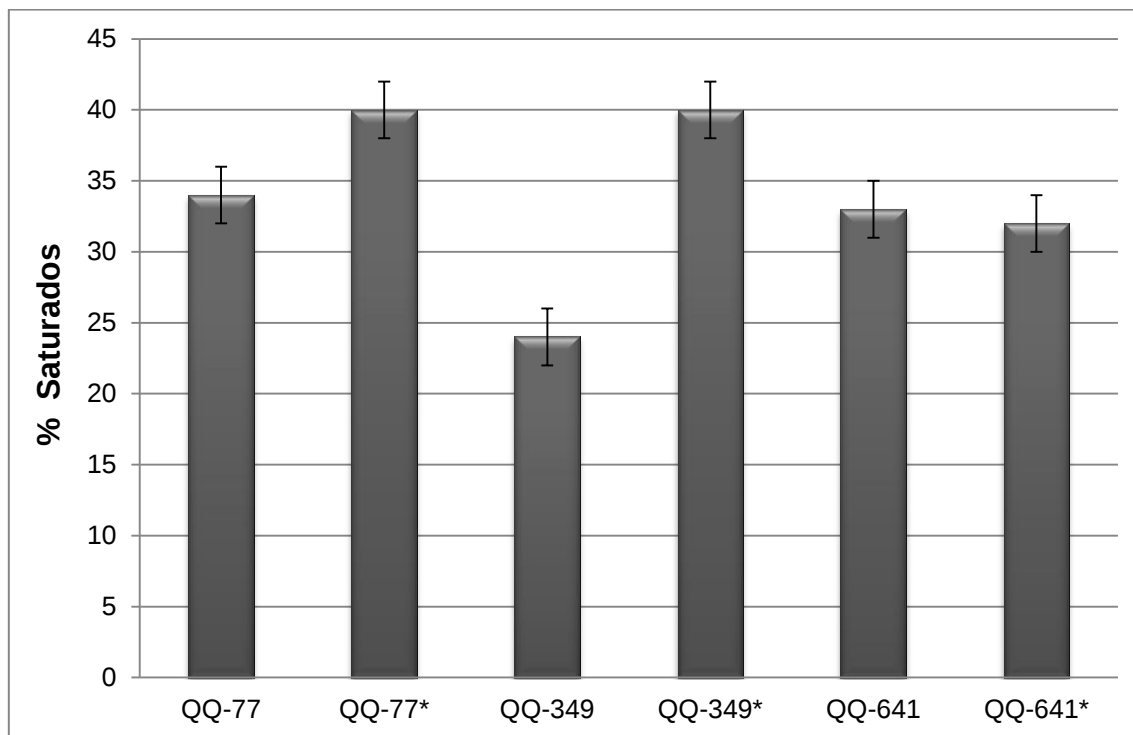


Figura 17. Comparación de hidrocarburos saturados eluidos con *n*-hexano y *n*-heptano (*).

En cuanto a los hidrocarburos aromáticos, se obtuvieron menores concentraciones en las muestras cuyos saturados fueron eluidos con *n*-heptano; sin embargo, las diferencias con las concentraciones de hidrocarburos aromáticos, de las muestras donde se eluyeron los hidrocarburos saturados con *n*-hexano, fueron significativas solo para la muestra QQ-349, ya que las diferencias en las concentraciones entre QQ-77 y QQ-649 con QQ-77* y QQ-641* respectivamente, están en el intervalo del error de la medida (figura 18).

Por último, el contenido de resinas y asfaltenos fue menor en QQ-77* y QQ-349*, y mayor en QQ-641*, el cual está en el intervalo del error de la medida (figura 19).

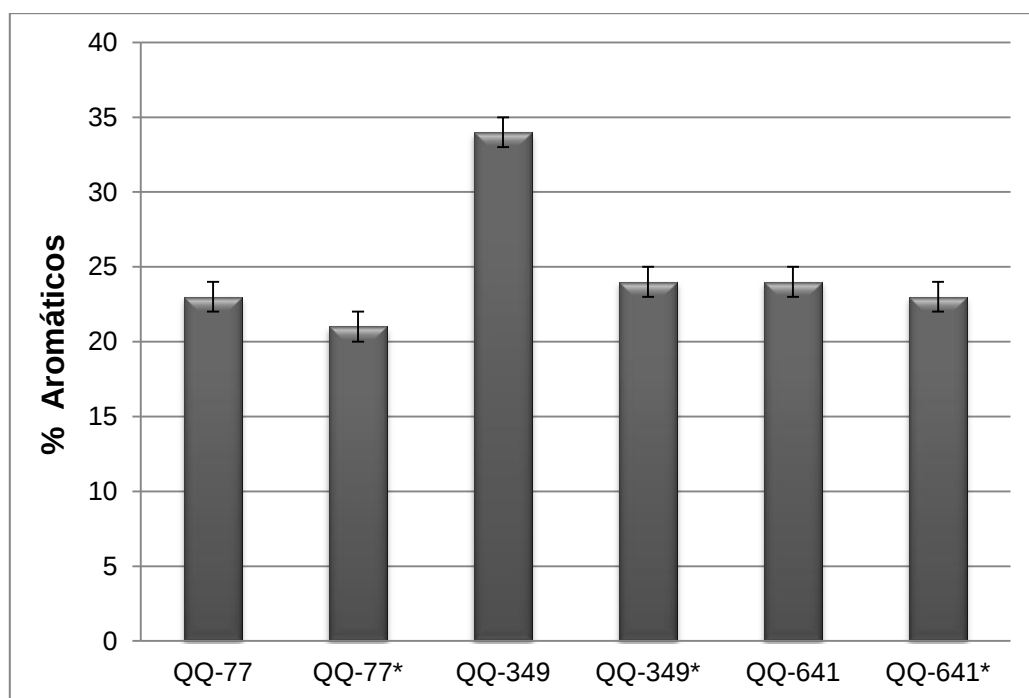


Figura 18. Comparación hidrocarburos aromáticos de muestras cuyos hidrocarburos saturados fueron eluidos con *n*-hexano y *n*-heptano (*).

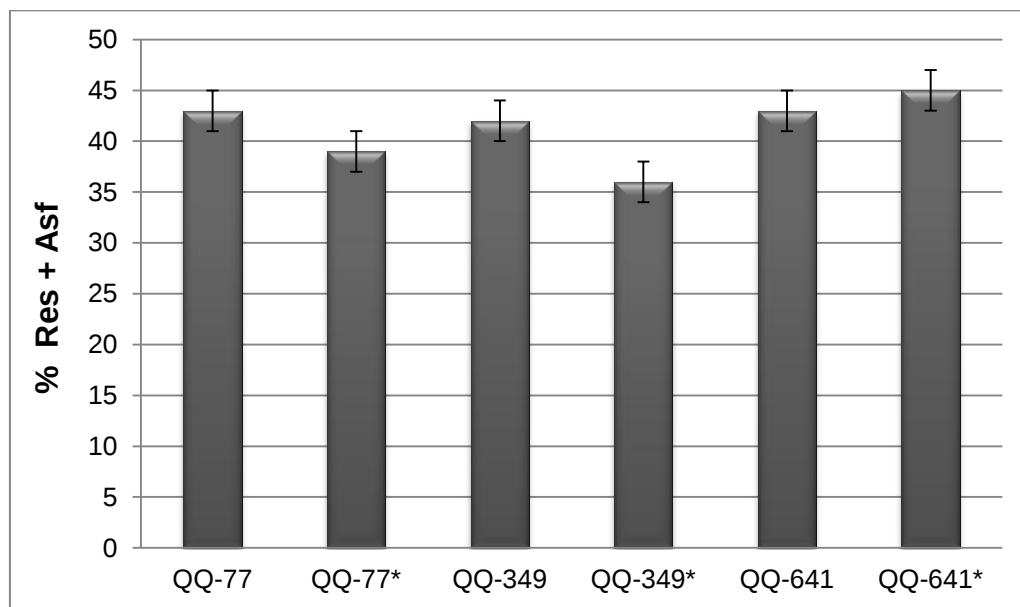


Figura 19. Comparación del contenido de resinas y asfaltenos en muestras de hidrocarburos eluidos con *n*-hexano y *n*-heptano (*).

Por lo antes expuesto, si se agregan volúmenes similares de solventes, es posible considerar que el uso de *n*-heptano resulta más eficiente que *n*-hexano en la obtención de hidrocarburos saturados, ya que permite una mayor recuperación durante la cromatografía de absorción en columna.

Cabe señalar que las fracciones de hidrocarburos saturados obtenidas con *n*-heptano, no requirieron ser recromatografiadas, ya que visualmente estaban incoloras y no presentaban fluorescencia al colocarlas ante la lámpara UV; a diferencia de las obtenidas con *n*-hexano, cuya coloración se tornó amarillenta y fluorecían.

En lo que respecta a la clasificación de los crudos, los resultados obtenidos empleando *n*-hexano y *n*-heptano (figura 20); permiten clasificar a los crudos QQ-77, QQ-349 y QQ-641 como aromáticos asfálticos. Por lo tanto, es posible considerar que aunque el uso de *n*-heptano resulte más eficiente en la obtención de concentraciones superiores de hidrocarburos saturados, concentraciones inferiores de hidrocarburos aromáticos y un menor contenido de resinas y asfaltenos, en comparación con el uso de *n*-hexano; los resultados con ambos solventes permiten clasificar a los crudos del campo Quiriquire como aromáticos asfálticos, según la clasificación de Tissot y Welte (1984).

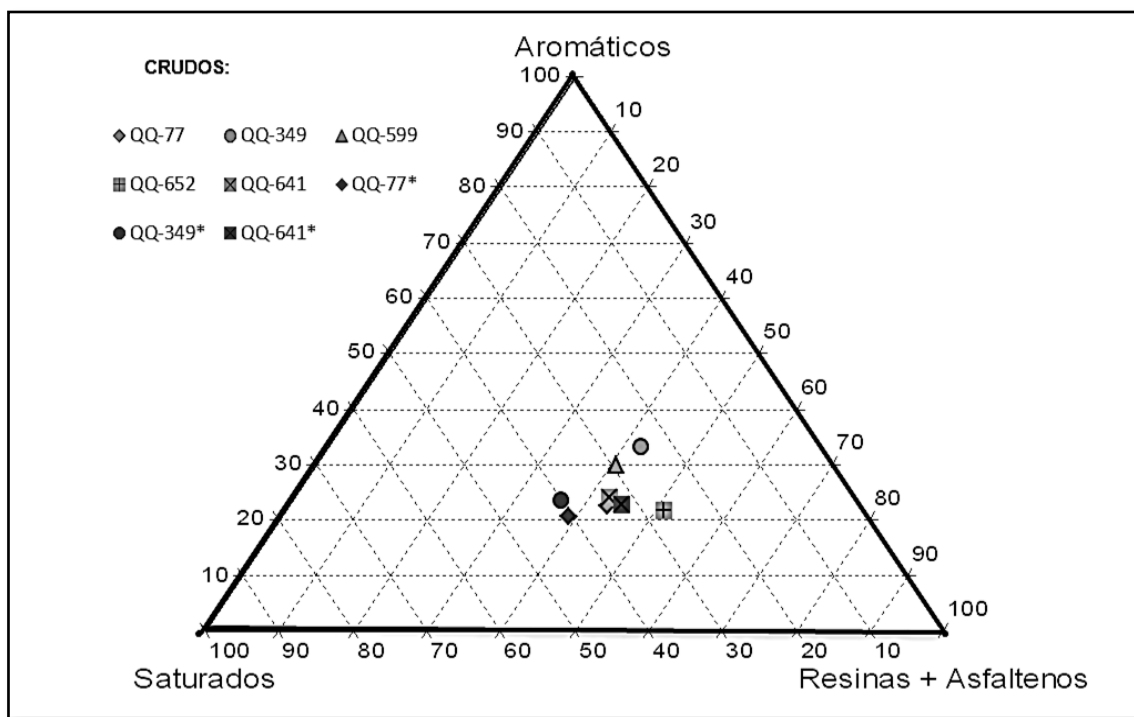


Figura 20. Diagrama ternario que muestra la composición de los crudos, empleando *n*-hexano (en gris claro) y *n*-heptano (en gris oscuro) para eluir hidrocarburos saturados.*Fracción de saturados eluida con *n*-heptano.

NIVEL DE BIODEGRADACIÓN DE CRUDOS

Los resultados de los análisis de la fracción de hidrocarburos saturados de los crudos del campo Quiriquire obtenidos tanto por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (CG-FID) como por cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM) mediante el $m/z = 113$, muestran la alteración de la distribución de los *n*-alcanos de baja y alta masa molecular, así como de los isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), cuyas señales no pueden identificarse. Además, se observa la presencia característica de la UCM (*unresolved complex mixture*) por encima de la línea base, que representa a los compuestos cuyas señales no pueden ser resueltas por CG, los cuales son producidos por la degradación bacterial de los crudos durante el proceso de biodegradación en el yacimiento (figura 21).

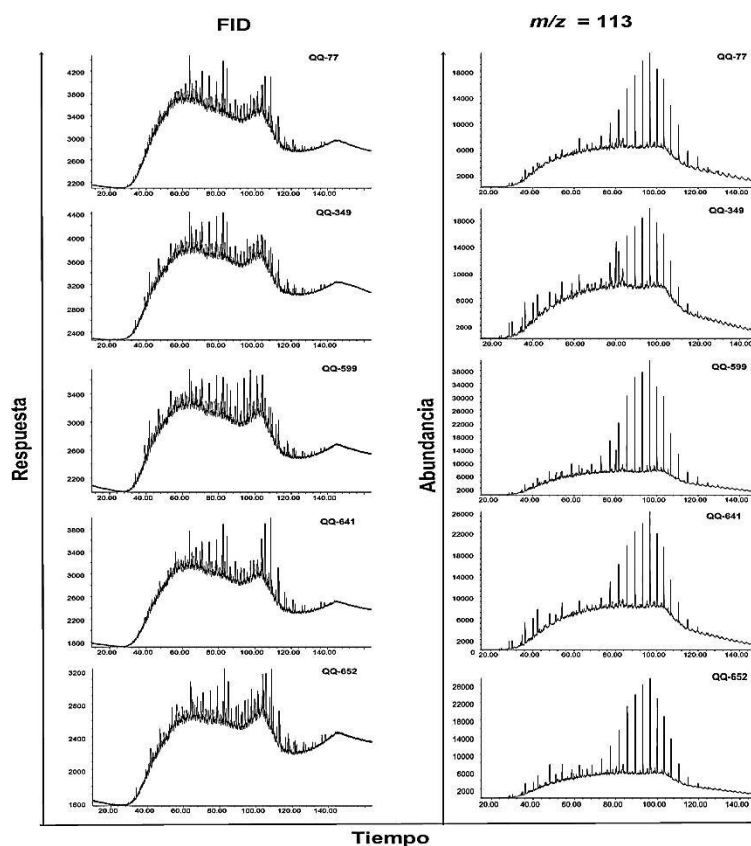


Figura 21. Distribución de *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos obtenida por CG-FID y CG-EM ($m/z = 113$).

En cuanto a los terpanos (figura 22), fueron detectadas diferencias en el nivel de alteración en los crudos del campo Quiriquire. En los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652 la señal del C_{30} hopano es más intensa que las señales de los C_{29} norhopano y C_{28}

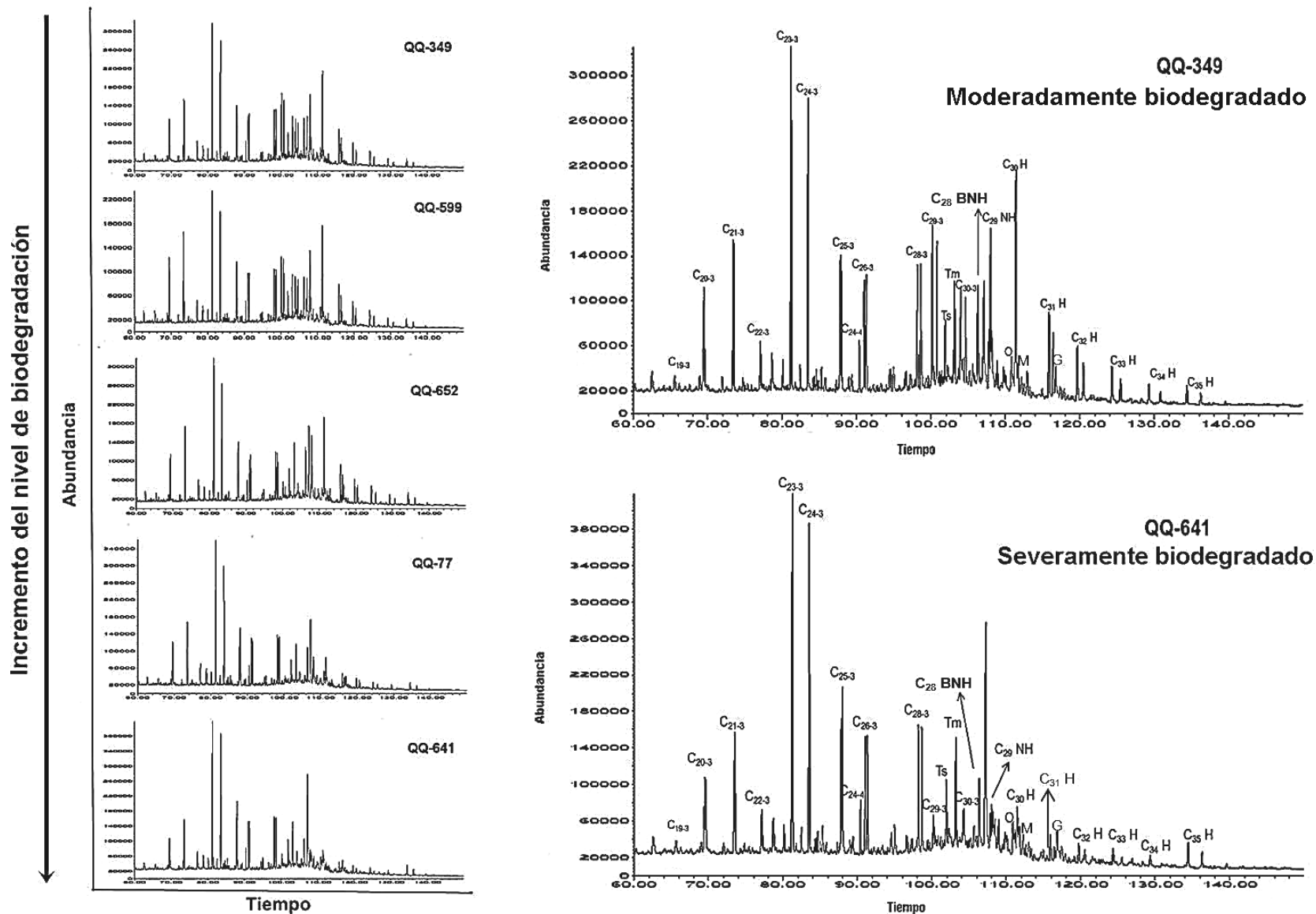


Figura 22. Fragmentograma 191 que muestra diferencias en el nivel de alteración de los terpanos tricíclicos y pentacíclicos para crudos del campo Quiriquire. Leyenda: C_{n-3} = terpano tricíclico; C_{n-4} = terpano tetracíclico; $C_n H$ = terpano pentacíclico u hopano; Ts= trisnorhopano; Tm= trisnorhopano; NH= norhopano; BNH= bisnorhopano; O= oleanano; M= moretano y G= gammacerano.

bisnorhopano, y la distribución de los C₃₁₋₃₅ homohopanos se observa sin alteración aparente. Sin embargo, en los crudos QQ-77 y QQ-641 el C₃₀ hopano y C₂₉ norhopano están fuertemente alterados, la señal del C₂₈ bisnorhopano es más intensa (figura 23), y a diferencia de los crudos antes mencionados, los crudos QQ-77 y QQ-641 tienen la serie de los homohopanos fuertemente alterada.

Por otro lado, los terpanos tricíclicos, altamente resistentes a la biodegradación, son abundantes en los crudos del campo Quiriquire, en particular los C₂₃ y C₂₄, cuyas señales son las de mayor intensidad; no obstante, se identificó una notable alteración de los C₂₉ y C₃₀ terpanos tricíclicos en los crudos QQ-77, QQ-641 y QQ-652 (figura 23).

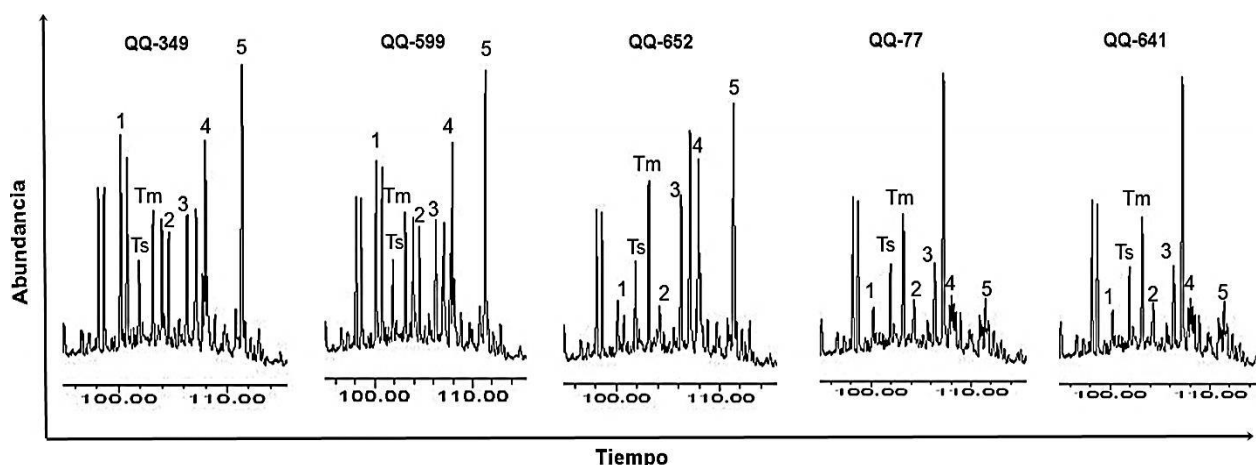


Figura 23. Visualización de la alteración de los: 1. C₂₉ terpanos tricíclicos R y S; 2. C₃₀ terpanos tricíclicos R y S; 3. C₂₈ bisnorhopano; 4. C₂₉ norhopano y 5. C₃₀ hopano.

Ahora bien, a pesar de las diferencias encontradas en el nivel de alteración de los terpanos para los crudos del campo Quiriquire, mediante el uso del fragmentograma $m/z = 177$, fueron identificados 25-norhopanos en todos los crudos estudiados, tanto en los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652 en los cuales la alteración de los hopanos ha sido moderada, como en los crudos QQ-77 y QQ-641, donde los hopanos se encuentran severamente alterados (figura 24). La serie de 25-norhopanos identificados en cada uno de los crudos estudiados, incluye los C₂₇ trisnorhopano, C₂₈ dinorhopano y C₂₉ norhopano, originados por la desmetilación de los C₂₈ bisnorhopano, C₂₉ norhopano y C₃₀ hopano respectivamente; hasta la serie completa de los norhomohopanos C₃₀-C₃₄ generados a partir de la pérdida de un grupo metilo en cada uno de los homohopanos en la serie C₃₁-C₃₅. Cabe mencionar que en los crudos donde los hopanos están más

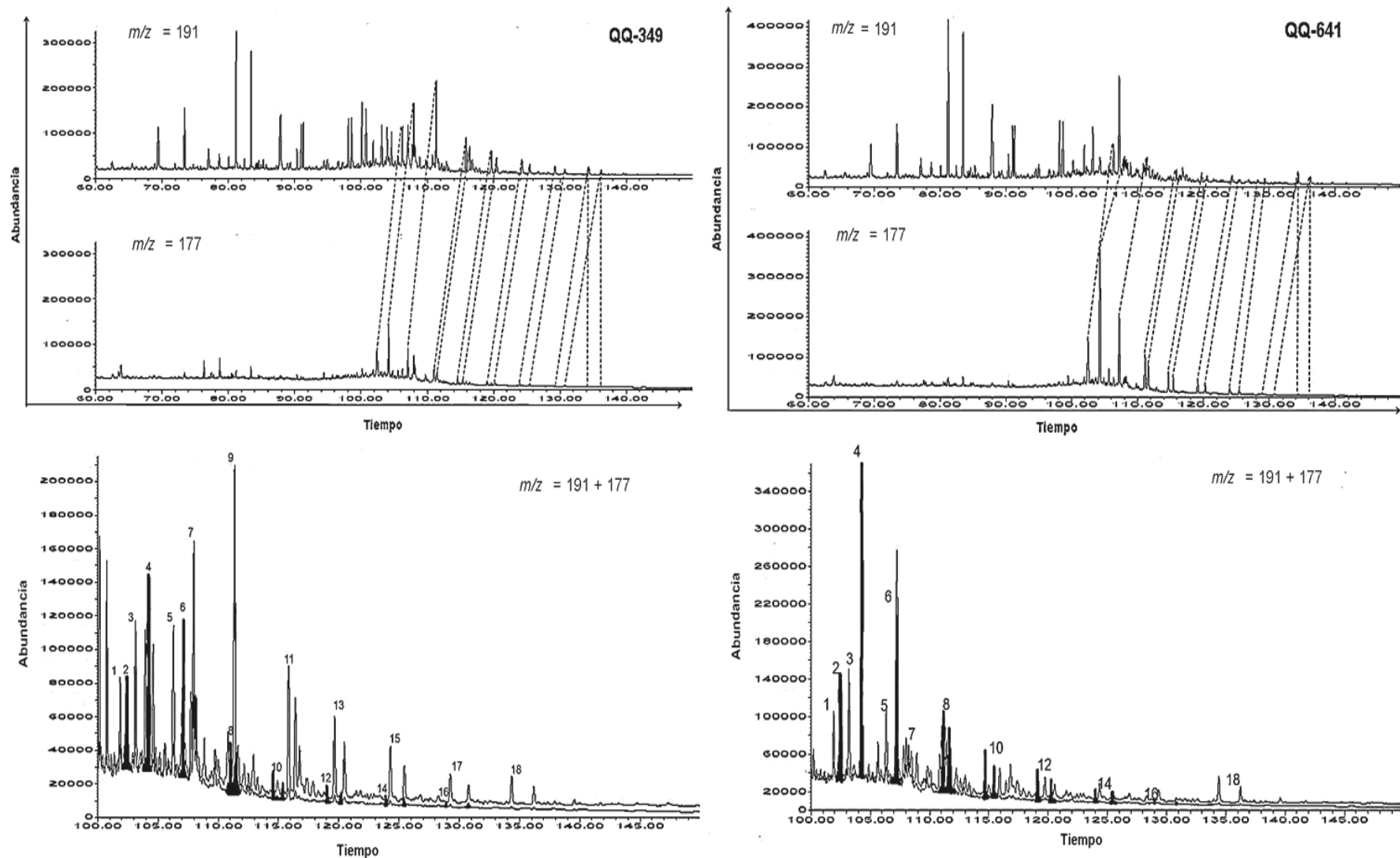


Figura 24. Identificación de 25-norhopanos (trazos negros) en crudos del campo Quiriquire. Las señales enumeradas corresponden a: **1.**Ts; **2.** C₂₇ trinorhopano; **3.** Tm; **4.** C₂₈ dinorhopano; **5.** C₂₈ bisnorhopano; **6.** C₂₉ norhopano; **7.** C₃₀ norhomohopanos; **8.** C₃₀ norhomohopanos; **9.** C₃₀ hopano; **10.** C₃₁ norhomohopanos; **11.** C₃₁ homohopanos; **12.** C₃₂, 25-norhomohopanos; **13.** C₃₂ homohopanos; **14.** C₃₃ norhomohopanos; **15.** C₃₃ homohopanos; **16.** C₃₄ norhomohopanos; **17.** C₃₄ homohopanos y **18.** C₃₅ homohopanos.

alterados, las intensidades de las señales de los 25-norhopanos generados son mayores que en los menos alterados.

Adicionalmente, en el $m/z = 177$ también se identificaron las señales correspondientes a los 17-norterpanos tricíclicos (figura 25), originados por la desmetilación de los terpanos tricíclicos (TT) durante el proceso de biodegradación. Sin embargo, a diferencia de los 25-norhopanos, se observaron diferencias en las intensidades de las señales para los 17-norterpanos tricíclicos.

En los crudos QQ-349 y QQ-599, donde fue evidenciada una menor alteración de los TT, las señales de los 17-norterpanos tricíclicos presentan mayores intensidades. Adicionalmente, se identificaron las señales de la serie TT desmetilados desde C_{22} hasta C_{30} , siendo más intensas las correspondientes a los C_{22} y C_{23} 17-norterpanos tricíclicos, originados por la alteración de los C_{23} y C_{24} TT respectivamente. Mientras que en los crudos QQ-652, QQ-77 y QQ-641, en los que se apreció claramente la alteración de los C_{29} y C_{30} TT, las señales correspondientes a los 17-norterpanos tricíclicos son de muy baja intensidad. Estas diferencias son abordadas en párrafos posteriores mediante el uso de relaciones entre terpanos tricíclicos.

Cabe destacar que aún cuando en la literatura se menciona que la serie de terpanos tricíclicos desmetilados no se extiende por debajo del C_{22} (Peters *et al.* 2005), en los crudos estudiados del campo Quiriquire fueron identificadas señales en el $m/z = 177$ con tiempos de retención menores al C_{22} terpano tricíclico desmetilado, las cuales posiblemente correspondan a los C_{18} , C_{19} , C_{20} y C_{21} terpanos tricíclicos desmetilados, originados por la alteración de los C_{19} , C_{20} , C_{21} y C_{22} terpanos tricíclicos respectivamente.

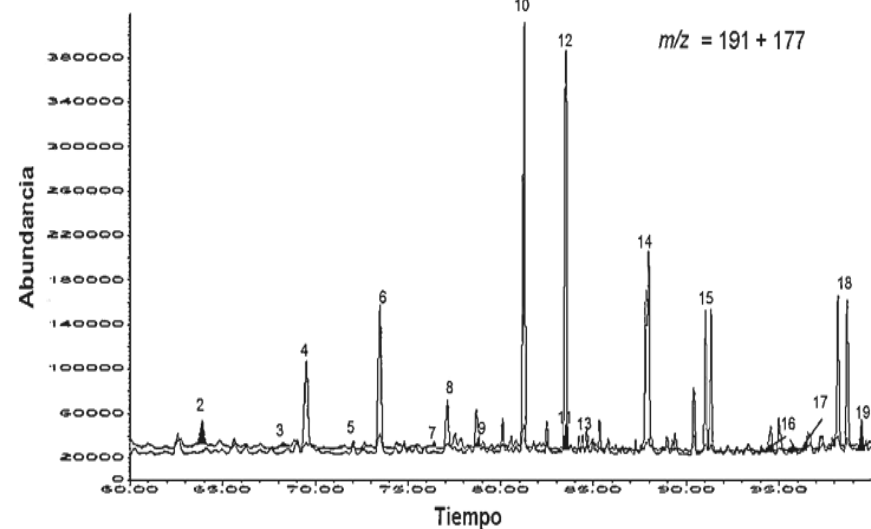
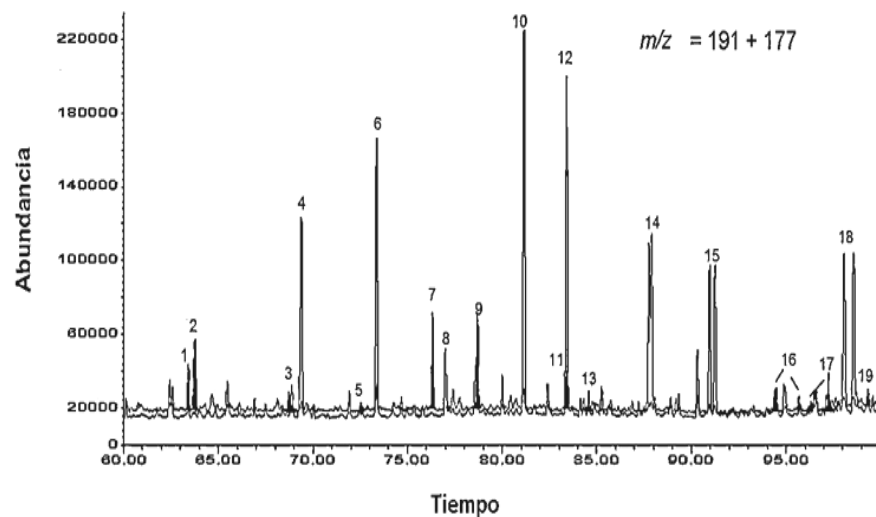
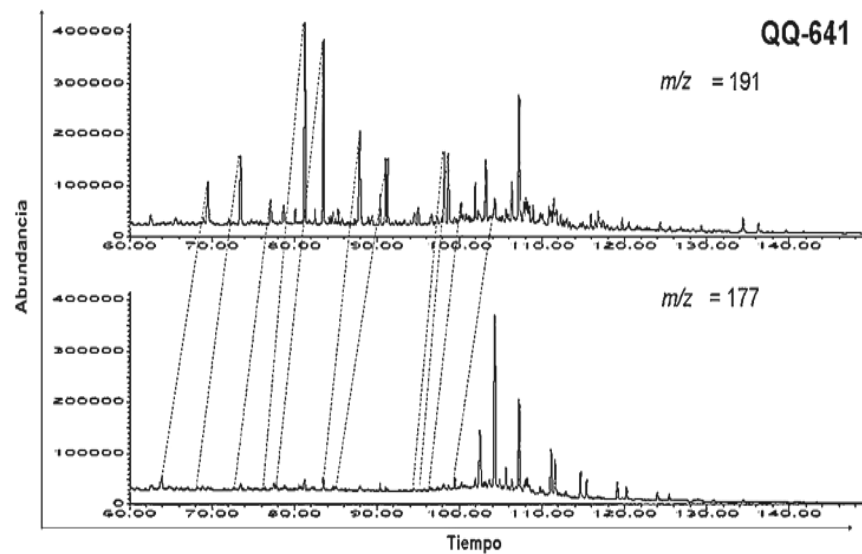
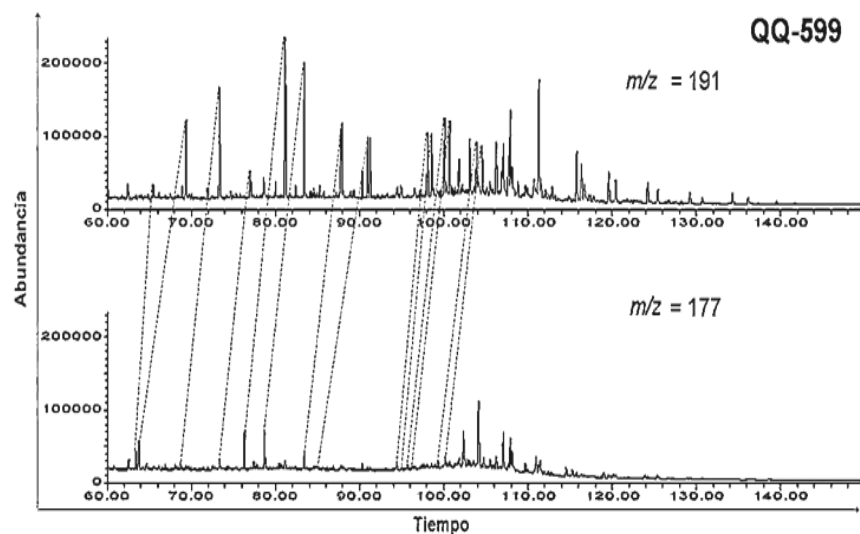


Figura 25. Identificación de 17-norterpianos tricíclicos (NTT) (trazos negros) en crudos del campo Quiriquire. Las señales enumeradas corresponden a: 1. C₁₈, 17-NTT (posiblemente); 2. C₁₉, 17-NTT (posiblemente); 3. C₂₀, 17-NTT (posiblemente); 4. C₂₀ terpano tricíclico; 5. C₂₁, 17-NTT (posiblemente); 6. C₂₁ terpano tricíclico; 7. C₂₂, 17-NTT; 8. C₂₂ terpano tricíclico; 9. C₂₃, 17-NTT; 10. C₂₃ terpano tricíclico; 11. C₂₄, 17-NTT; 12. C₂₄ terpano tricíclico; 13. C₂₅, 17-NTT; 14. C₂₅ terpano tricíclico; 15. C₂₆ terpano tricíclico; 16. C₂₇, 17-NTT; 17. C₂₈, 17-NTT; 18. C₂₈ terpano tricíclico y 19. C₂₉, 17-NTT.

En el caso de los esteranos, en los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652 se visualiza una fuerte alteración de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} con sus respectivos isómeros ($\alpha\alpha\alpha$ R, $\alpha\beta\beta$ R, $\alpha\beta\beta$ S y $\alpha\alpha\alpha$ S), reflejada en la disminución de la intensidad de cada una de sus señales en el fragmentograma $m/z = 217$; mientras que en los crudos QQ-77 y QQ-641, los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} se encuentran severamente alterados, dificultándose la identificación de las señales de sus isómeros. En contraposición, los esteranos regulares C_{20} y C_{21} , pregnano y homopregnano respectivamente, junto con el C_{30} esteroano y los diasteranos, por ser más resistentes a biodegradarse, las intensidades de sus señales aumentan en los crudos (figura 26).

Por otro lado, con el fin de evaluar los diasteranos, fue empleado el $m/z = 259$ (figura 27), notándose que en los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652 las intensidades de las señales de los C_{27} y C_{28} diasteranos son menores que las del C_{29} diasterano; y que en los crudos QQ-77 y QQ-641 las señales del C_{27} diasterano y la del isómero $\alpha\alpha$ S del C_{28} diasterano están degradadas. Lo anterior se atribuye a una alteración severa del C_{27} y parcial del C_{28} diasterano en los crudos QQ-77 y QQ-641 y moderada en los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652, en vista que los diasteranos con menor número de átomos de carbono son más susceptibles a alterarse, y a que los isómeros S de los diasteranos presentan una mayor susceptibilidad a biodegradarse comparada a los R (figura 27).

En cuanto a los biomarcadores presentes en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los crudos del campo Quiriquire; se evaluaron las señales de los esteroides monoaromáticos y triaromáticos en los fragmentogramas $m/z = 253$ y 231 respectivamente; las cuales al ser comparadas con las obtenidas en el patrón de referencia SSW-43, correspondiente a un crudo biodegradado, se evidenció la alteración de los esteroides monoaromáticos y triaromáticos en los crudos del campo Quiriquire (figura 28). En el $m/z = 253$, se observa el levantamiento de la línea base notablemente, los MASI (esteroides monoaromáticos de baja masa molecular, C_{21} y C_{22}) están completamente alterados y solo los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652 muestran algunas señales de los MASII (esteroides monoaromáticos de alta masa molecular, C_{27} , C_{28} y C_{29}) muy alteradas.

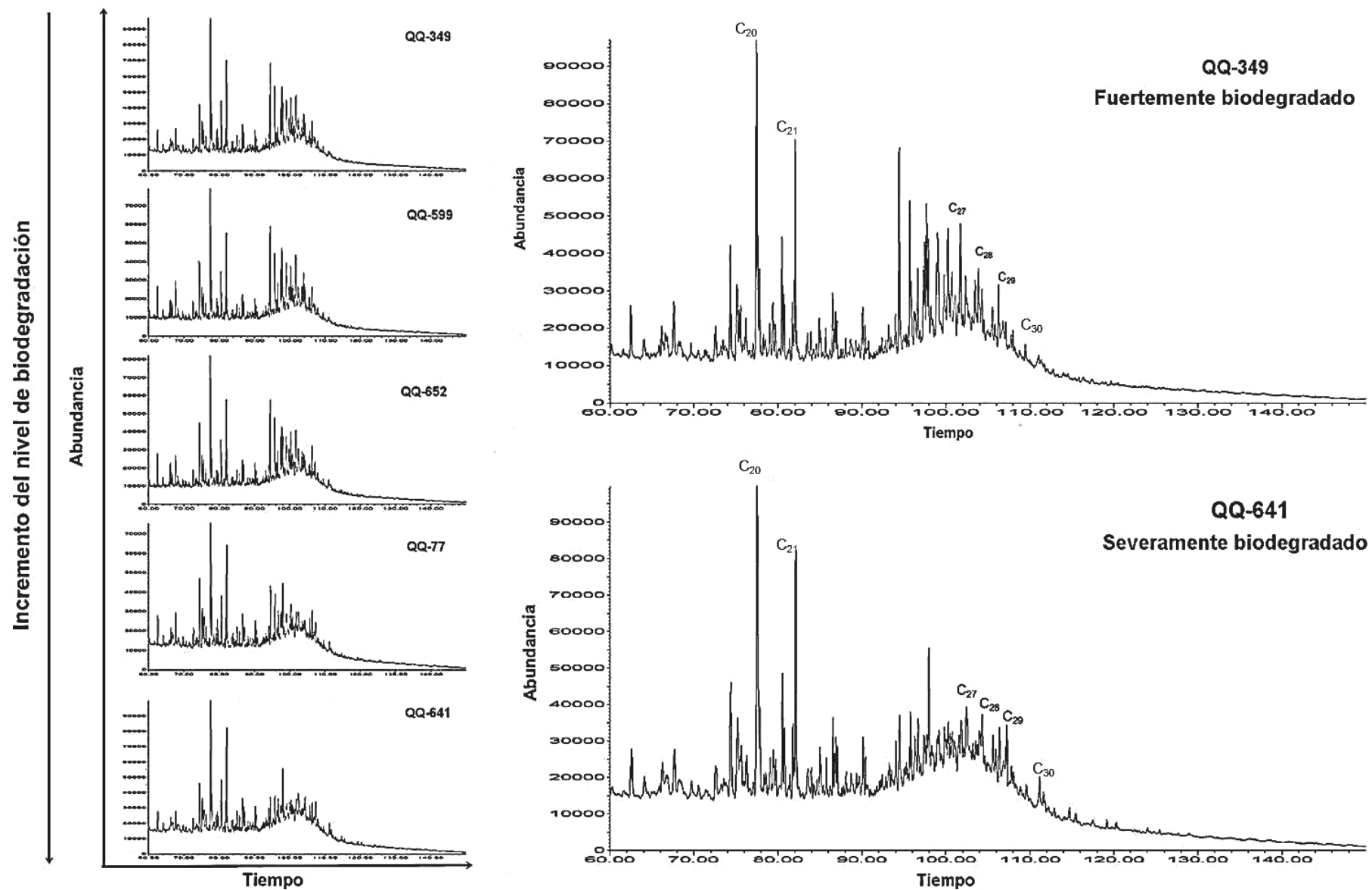


Figura 26. Fragmentogramas $m/z = 217$ que muestran la alteración de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29} en crudos del campo Quiriquire.

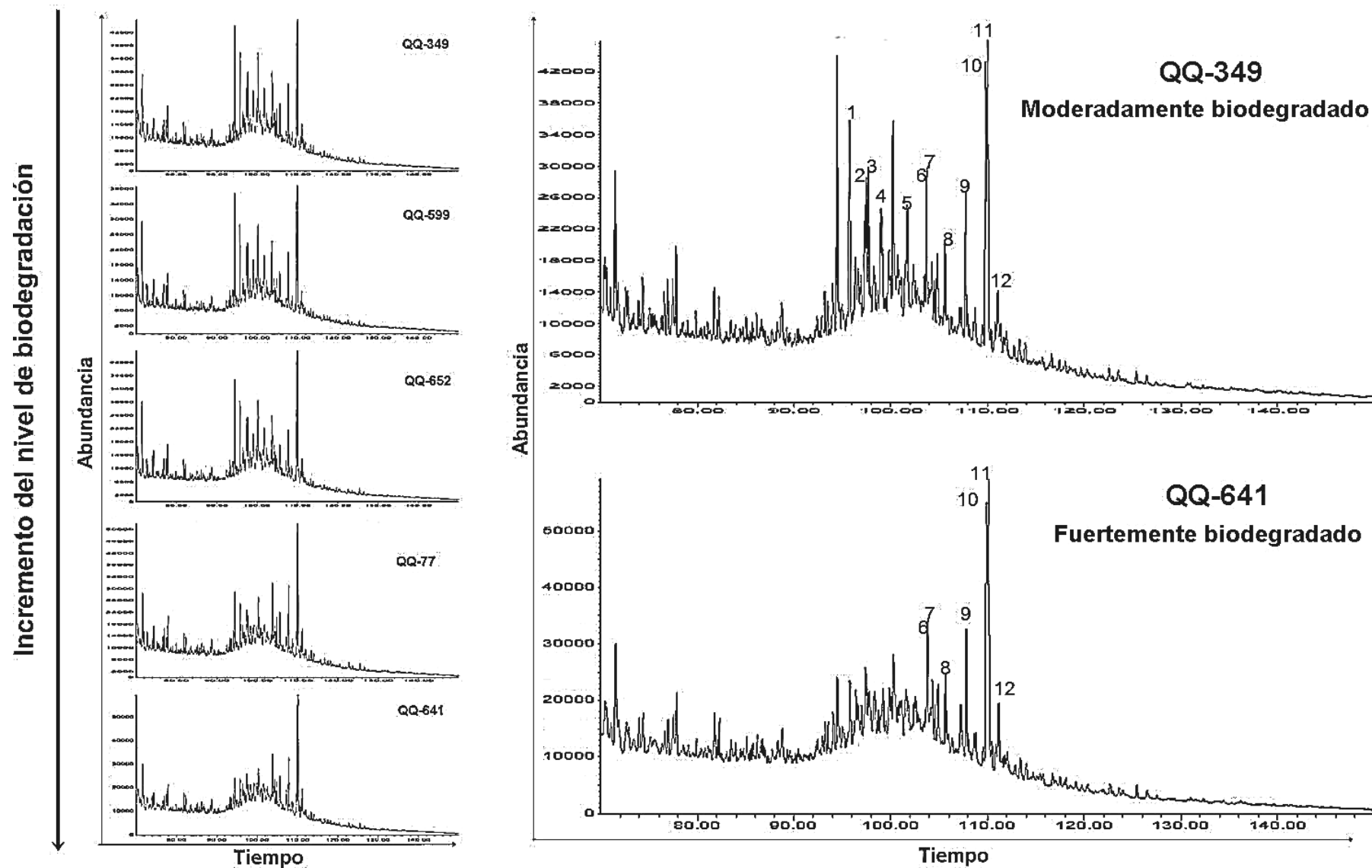


Figura 27. Fragmentogramas $m/z = 259$ donde se muestra la alteración de los C_{27} y C_{28} diasteranos en crudos del campo Quiriquire.
 Leyenda: 1. $C_{27}\alpha\alpha S$, 2. $C_{27}\beta\beta R$, 3. $C_{27}\beta\beta S$, 4. $C_{27}\alpha\alpha R$, 5. $C_{28}\alpha\alpha S$, 6. $C_{28}\beta\beta R$, 7. $C_{28}\beta\beta S$, 8. $C_{28}\alpha\alpha R$, 9. $C_{29}\alpha\alpha S$, 10. $C_{29}\beta\beta R$, 11. $C_{29}\beta\beta S$ y 12. $C_{29}\alpha\alpha R$.

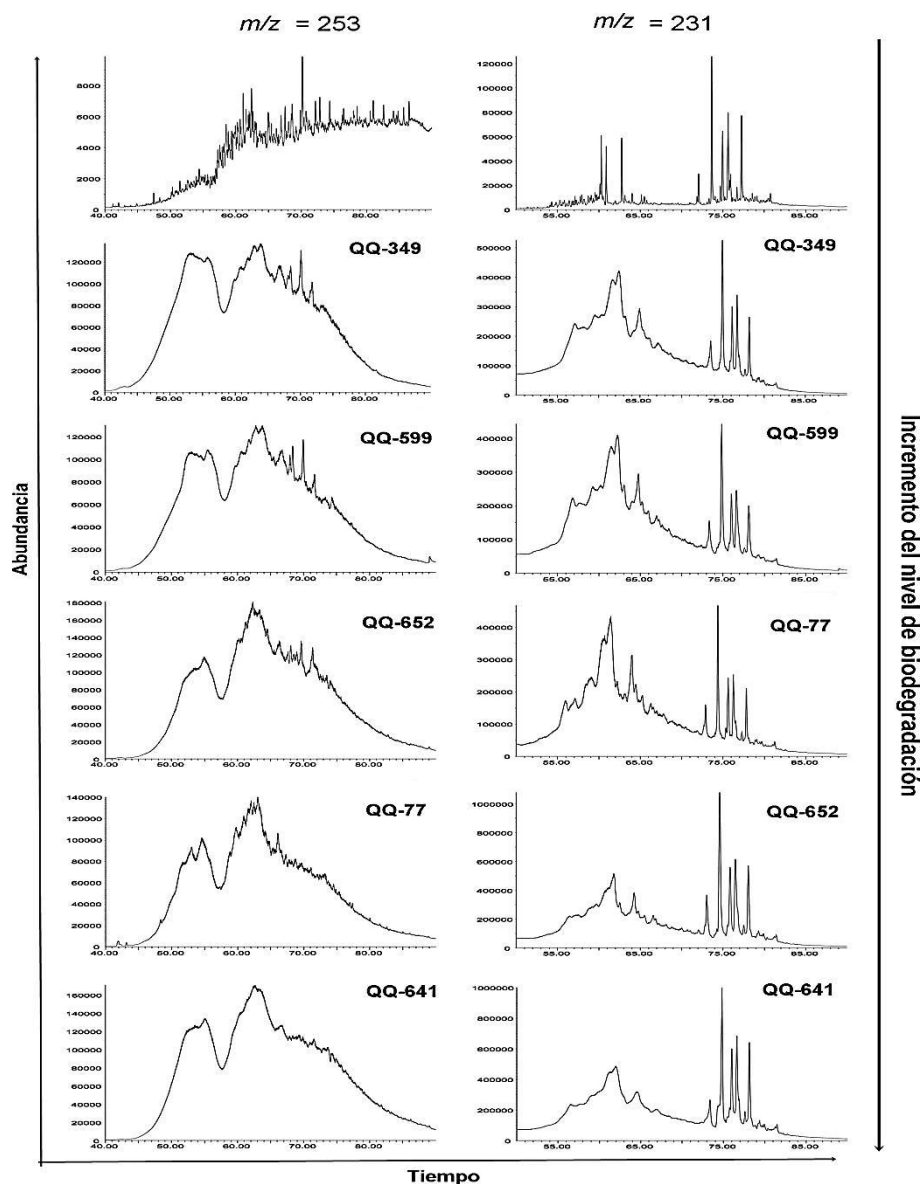


Figura 28. Fragmentogramas $m/z = 253$ y 231 , donde se evidencia la alteración de los esteroides monoaromáticos y triaromáticos respectivamente, usando como referencia el patrón SSW-43 (crudo no biodegradado).

Mientras que en el $m/z = 231$ todos los crudos presentan alterados los TASI (esteroides triaromáticos de baja masa molecular, C_{20} y C_{21}) al igual que en el $m/z = 253$, pero el levantamiento de la línea base es menor y los TASII (esteroides triaromáticos de alta masa molecular, C_{26} , C_{27} y C_{28}) muestran todas sus señales sin alteración aparente (figura 28). Cabe mencionar que aun cuando se observen solo las señales de los TASII, en vista que los TASI presentan una mayor susceptibilidad a biodegradarse; Volkman *et al.* (1984) y Cassani y Eglinton (1991) señalan que su ausencia también es causada por el lavado por aguas, debido que los TASI tienen una mayor solubilidad que los TASII.

En otro orden de ideas, las variaciones observadas en la alteración de los biomarcadores en los crudos estudiados del campo Quiriquire, permiten diferenciar a los crudos según su nivel de biodegradación, mediante el uso de algunas relaciones entre los biomarcadores, tomando en cuenta las susceptibilidades de los mismos, ante el proceso de biodegradación (tabla 3).

Tabla 3. Relaciones de biomarcadores indicadores de madurez y biodegradación, calculadas para los crudos del campo Quiriquire.

Relaciones	QQ-77	QQ-349	QQ-599	QQ-641	QQ-652	QQ-77*	QQ-349*	QQ-641*
Ts/(Ts + Tm)	0,35	0,35	0,38	0,35	0,33	0,34	0,35	0,35
C ₃₀ M/(C ₃₀ H + C ₃₀ M)	0,18	0,08	0,07	0,27	0,09	0,18	0,08	0,31
O/(O+ C ₃₀ H)	0,33	0,09	0,10	0,42	0,10	0,32	0,10	0,44
G/(C ₃₀ H +G)	0,33	0,12	0,12	0,45	0,19	0,33	0,12	0,45
$\sum C_{19}-C_{25} TT / \sum C_{29}-C_{30} H$	11,2	3,3	2,9	22,1	3,5	15,4	3,3	24,0
(C ₁₉ -C ₂₆ /C ₂₈ -C ₂₉)TT	5,6	2,8	2,7	5,2	4,8	6,1	2,7	5,3
(C ₂₃ -C ₂₆ /C ₁₉ -C ₂₂)TT	2,7	2,5	2,4	2,9	2,9	2,7	2,5	2,9
(C ₁₉ -C ₂₆)TT/C ₂₉ TT-Ts	17,3	4,1	4,0	14,7	9,8	20,4	3,9	14,7
C ₂₂ NTT/(C ₂₃₋₃ + C ₂₂ NTT)	0,45	0,59	0,67	0,19	0,29	0,42	0,61	0,20
C ₂₃ NTT/(C ₂₄₋₃ + C ₂₃ NTT)	0,81	0,90	0,78	0,90	0,79	0,81	0,77	0,89
Índice C ₃₅ H	19	9	10	26	12	17	8	31
Relación 25 norhopanos	95	81	78	96	87	95	80	97

H: hopano; M: moretano; O: oleanano; G: gammacerano; TT: terpanos tricíclicos; NTT: norterpanos tricíclicos; *hidrocarburos saturados separados con *n*-heptano.

$$\text{Índice } C_{35} H = \frac{C_{35} \text{ Hopano}}{\sum C_{31}-C_{35} \text{ Hopanos}} \times 100; \text{ Relación 25-norhopanos} = \frac{\sum C_{30}-C_{34} \text{ norhopanos}}{\sum C_{31}-C_{35} \text{ Hopanos} + \sum C_{30}-C_{34} \text{ norhopanos}} \times 100$$

De acuerdo a su relación V/Ni, los crudos del campo Quiriquire pertenecen a una misma familia, cuyas concentraciones de S > 1%, indican que fueron generados por una roca fuente de litología predominantemente carbonática, sedimentada en un ambiente anóxico-euxínico (posiblemente el Grupo Guayuta) (Alberdi, 1987; Alberdi *et al.*, 1996). A su vez, la presencia C₃₀ esterano y de oleanano, así como gammacerano y C₂₈ bisnorhopano, indicadores de fuente de materia orgánica y condiciones del ambiente de sedimentación respectivamente; sugieren que los crudos se originaron a

partir de materia orgánica marina con aporte de material terrígeno, en un ambiente con poca estratificación de la columna de agua, bajo condiciones de sedimentación anóxicas, tal como lo señala Alberdi (1987) y Alberdi *et al.* (1996). Por lo tanto, resulta fiable la utilización de la relación $Ts/Ts+Tm$, debido que los crudos evaluados provienen de una misma roca fuente, con las mismas facies orgánicas y litológicas; y los valores calculados para esta relación, reflejan niveles de madurez en los crudos similares entre sí .

Partiendo de lo anterior, al evidenciar que los crudos del campo Quiriquire presentan una madurez similar, las diferencias obtenidas entre los crudos para las relaciones: 1) oleanano/(oleanano + C_{30} hopano) , 2) gammacerano/(gammacerano + C_{30} hopano), 3) C_{30} moretano/(C_{30} moretano + C_{30} hopano) y 4) $\sum C_{19}-C_{25} TT / \sum C_{29}-C_{30}$ hopanos, correspondientes a parámetros de madurez, reflejan diferencias en el nivel de biodegradación de los crudos. Por lo cual, en el presente proyecto estas relaciones se utilizan como indicadores del nivel de alteración de los hopanos, debido que el oleanano, gammacerano, moretano y los terpanos tricíclicos son más resistentes a biodegradarse; además, se usa la relación 25-norhopanos y el índice C_{35} hopano. De modo general, cada uno de estos parámetros reflejó la existencia de dos grupos de crudos, de acuerdo a su nivel de biodegradación, en el campo Quiriquire. Un primer grupo conformado por los crudos QQ-77 y QQ-641 con los valores mayores para cada una de las relaciones, los cuales son el resultado de una mayor alteración de los hopanos, y por ende mayor generación de 25-norhopanos; y un segundo grupo conformado por los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652, con los valores más bajos, que reflejan una menor alteración de los hopanos y menor formación de 25-norhopanos en comparación a los crudos de la primera familia (figura 29).

Cabe mencionar que aun cuando todas las relaciones diferencian de modo general los crudos más alterados de los menos alterados, en todos los gráficos se aprecia una mayor alteración del crudo QQ-641 respecto al QQ-77 que pertenecen al grupo de los más alterados, así como, que en los gráficos “c” y “d”, de la figura 29, se observa una mayor alteración del crudo QQ-652 respecto a los crudos QQ-349 y QQ-599 del grupo de los menos alterados.

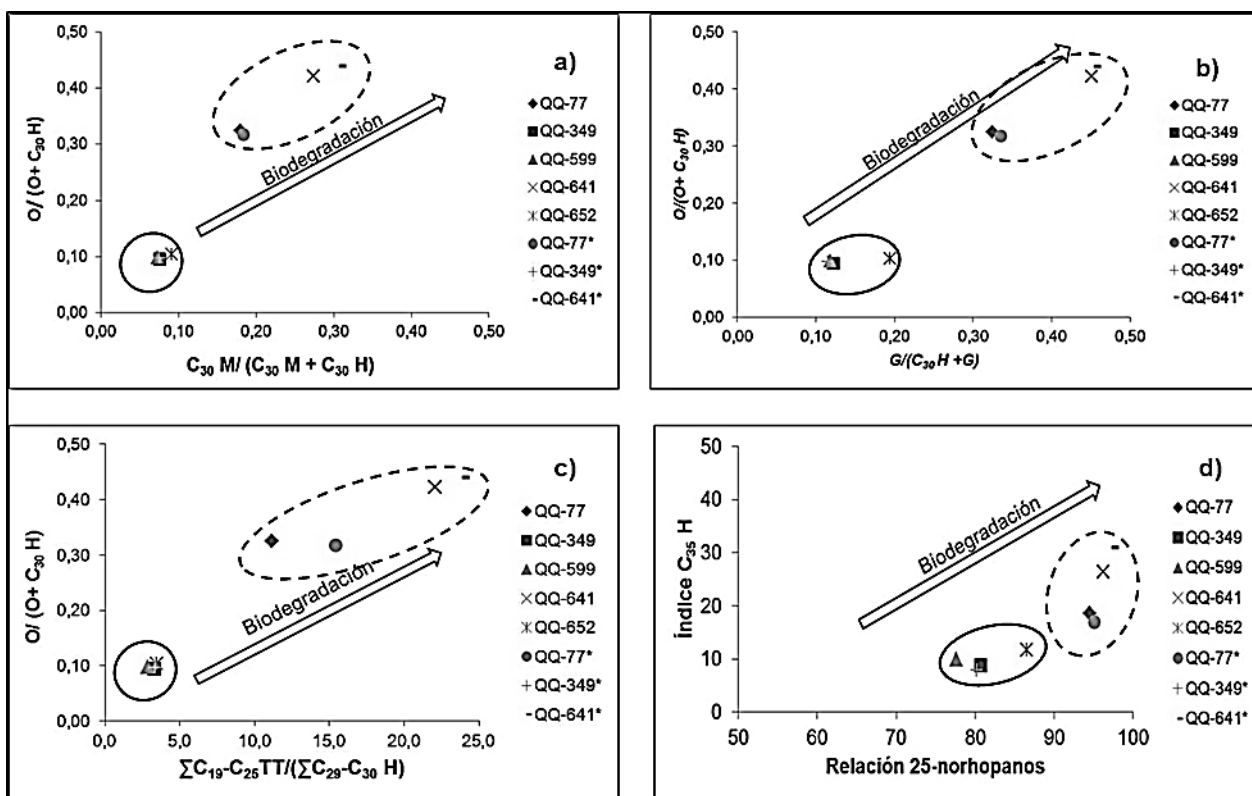


Figura 29. Gráficos de relaciones entre biomarcadores, que evidencian la existencia de dos grupos de crudos, según el nivel de alteración de los hopanos. Líneas segmentadas = hopanos más alterados; líneas continuas = hopanos menos alterados.

Adicionalmente, con el fin de visualizar la alteración de los hopanos extendidos, en el gráfico “a” de la figura 30, se muestra la abundancia relativa de cada uno de los isómeros 22S y 22R, observándose una mayor abundancia de los isómeros S sobre los R para cada hopano extendido en todos los crudos, lo cual se debe a la mayor susceptibilidad de los isómeros 22R a ser biodegradado. No obstante, se aprecia que los crudos QQ-349 y QQ-652 (menos alterados) poseen mayor abundancia del 22S C₃₁ homohopano que el crudo QQ-641 (más alterado), y caso contrario ocurre con el 22S C₃₅ homohopano; lo que hace evidente el incremento de la susceptibilidad de la serie de homohopanos a biodegradarse, a medida que incrementa el número de átomos de carbono.

Ahora bien, en el gráfico “b” de la figura 30, es posible evidenciar que el crudo QQ-QQ-641, posee las mayores relaciones 22S/(22S + 22R) homohopanos (salvo en el C₃₅), seguido por el crudo QQ-77, que se diferencia del resto de los crudos por una mayor relación 22S/(22S + 22R) C₃₄ homohopano. Caso contrario se visualiza en los

diagramas de estrella donde el vértice correspondiente a la relación de isómeros 22R/(22R + 22S) para el C₃₄ homohopano disminuye en los crudos QQ-77 y QQ-641(más alterados); todo ello debido a la pérdida considerable del isómero 22R durante la biodegradación, sumado a la menor abundancia inicial del C₃₄ homohopano respecto al resto de los homohopanos en los crudos.

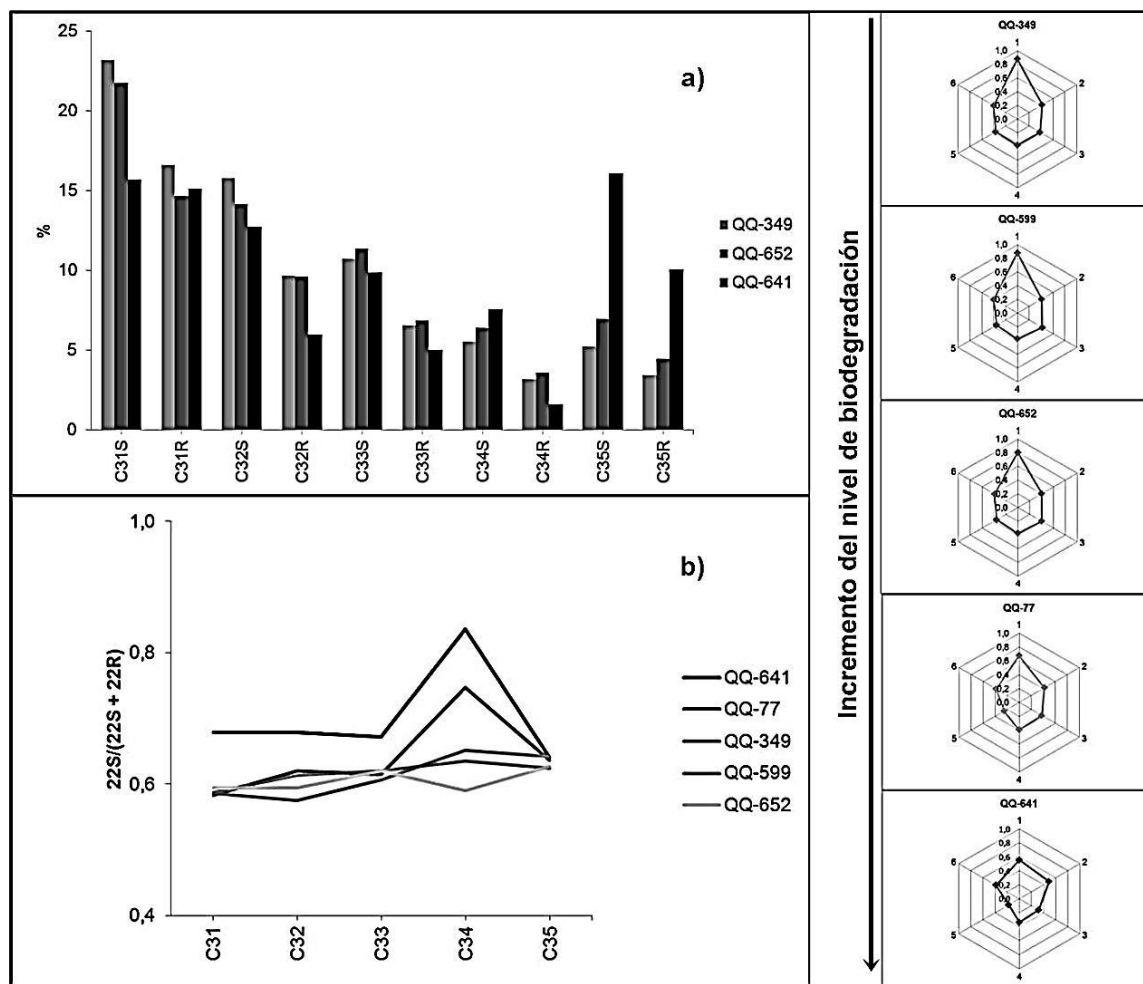


Figura 30. Gráficos y diagramas de estrella donde se muestra la alteración de los isómeros S y R de la serie C₃₁-C₃₅ homohopanos. Diagramas de estrella: **1.** C₃₀ hopano/(C₃₀ hopano + gammacerano), **2.** C₃₁R/(C₃₁S+C₃₁R), **3.** C₃₂R/(C₃₂S+C₃₂R), **4.** C₃₃R/(C₃₃S+C₃₃R), **5.** C₃₄R/(C₃₄S+C₃₄R), **6.** C₃₅R/(C₃₅S+C₃₅R).

Por otro lado, los gráficos de las relaciones propuestas por Pengfei *et al.* (2015): a) (C₂₃-C₂₆/C₁₉-C₂₂)TT contra (C₁₉-C₂₆/C₂₈-C₂₉)TT y b) (C₁₉-C₂₆)TT/C₂₉TT-Ts contra (C₁₉-C₂₆/C₂₈-C₂₉)TT (gráficos “a” y “b”, figura 31), muestran la existencia de dos grupos de crudos biodegradados, al igual que en los gráficos anteriores, pero en este caso, el crudo QQ-652 se ubica hacia los crudos con los terpanos tricíclicos más alterados, junto

con los crudos QQ-641 y QQ-77, siendo este último el más alterado; y en los crudos con los terpanos tricíclicos menos alterados, están los crudos QQ-349 y QQ-599.

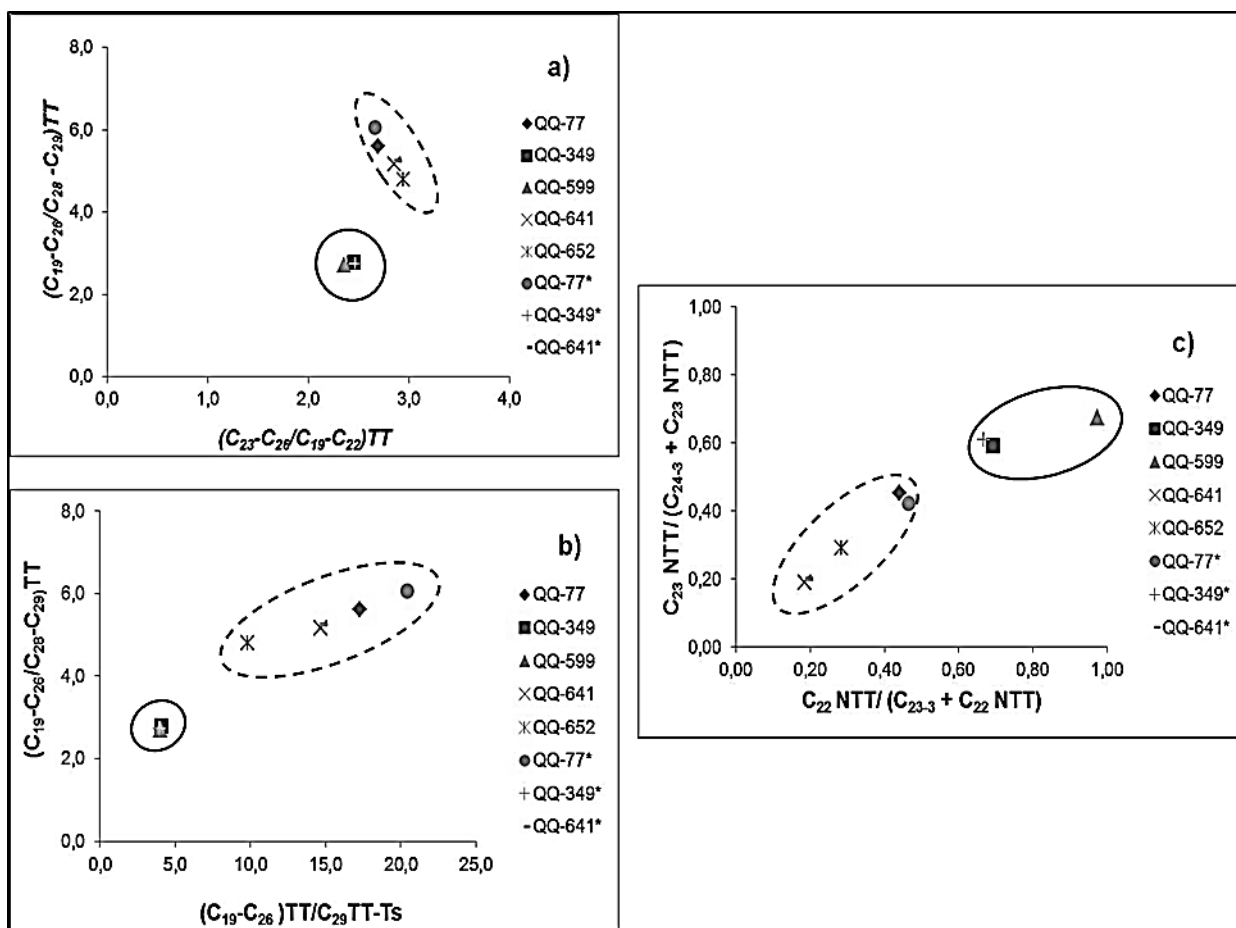


Figura 31. Comparación de relaciones de terpanos tricíclicos con relaciones de terpanos tricíclicos desmetilados (NTT) para la correlación de crudos del campo Quiriquire. Líneas segmentadas = terpanos tricíclicos más alterados; líneas continuas = terpanos tricíclicos menos alterados.

Ahora bien, al evaluar el gráfico de las relaciones $C_{23} NTT/(C_{24-3} + C_{23} NTT)$ contra $C_{23} NTT/(C_{24-3} + C_{23} NTT)$ (gráfico “c”, figura 31), se evidencia que los crudos QQ-349 y QQ-599, cuyas señales correspondientes a la serie de terpanos tricíclicos (TT) se encontraban menos alteradas en el fragmentograma 191, presentan los valores mayores para estas relaciones en comparación al resto de los crudos, indicando una mayor abundancia de NTT, tal como se observó en el fragmentograma 177.

Por lo tanto, como los crudos QQ-652, QQ-77 y QQ-641 con los TT más alterados, presentaron menores valores para las relaciones $NTT/TT+NTT$; esto posiblemente se deba a un mayor enriquecimiento relativo de los C_{23} y C_{24} TT en vista de la alteración de los C_{29} y C_{30} TT (figura 32); así como a la posibilidad que los NTT también se hayan

alterado, lo que ha sido reportado recientemente por Huang y Li (2017) en crudos con una biodegradación extrema de China.

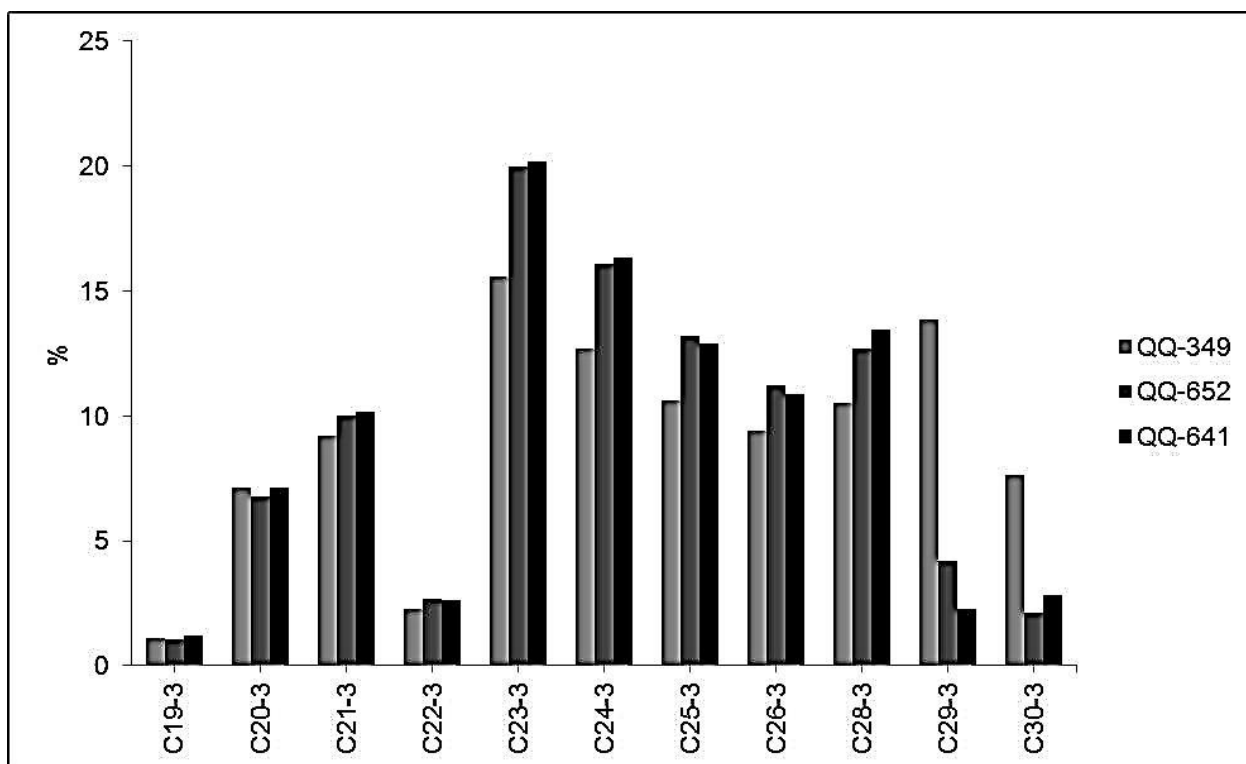


Figura 32. Abundancia relativa de los terpanos tricíclicos en crudos del campo Quiriquire.

Las diferencias observadas en la alteración en los biomarcadores de los crudos pesados del campo Quiriquire, resumidas en la tabla 4, determinan lo siguiente: 1) los crudos QQ-77 y QQ-641 se caracterizan por una biodegradación a nivel de los esteroides triaromáticos, una alteración severa de hopanos, esteranos y esteroides monoaromáticos, moderada de terpanos tricíclicos y fuerte de diasteranos; 2) el crudo QQ-652 tiene fuertemente degradados los esteranos y esteroides monoaromáticos, y de forma moderada los hopanos, terpanos tricíclicos, diasteranos y los esteroides triaromáticos, y 3) los crudos QQ-349 y QQ-599 tienen fuertemente degradados los esteranos y esteroides monoaromáticos, moderadamente los hopanos, diasteranos y esteroides triaromáticos, así como ligeramente degradados los terpanos tricíclicos. Cabe mencionar que todos los crudos tienen severamente alterados los *n*-alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano), y en ellos fueron identificados tanto 25-norhopanos como 17-norterpanos tricíclicos.

Tabla 4. Nivel de biodegradación de crudos del campo Quiriquire.

Escala PM	Biomarcadores	QQ-77	QQ-349	QQ-599	QQ-641	QQ-652	QQ-77*	QQ-349*	QQ-641*
1 - 5	<i>n</i> -alcanos e isoprenoides acíclicos (pristano y fitano)	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
6 - 7	Esteranos	++++	+++	+++	++++	+++	++++	+++	++++
	Hopanos	++++	++	++	++++	++	++++	++	++++
	25-norhopanos	#	#	#	#	#	#	#	#
8 - 9	Terpanos tricíclicos	++	+	+	++	++	++	+	++
	17-norterpano tricíclicos	#	#	#	#	#	#	#	#
	Diasteranos	+++	++	++	+++	++	+++	++	+++
10	Esteroides monoaromáticos	++++	+++	+++	++++	+++	++++	+++	++++
	Esteroides triaromáticos	+++	++	++	+++	++	+++	++	+++

Leyenda: + ligeramente degradado; ++ moderadamente degradado; +++ fuertemente degradado; ++++ severamente degradado; # identificado; *hidrocarburos saturados eluidos con *n*-heptano.

Lo descrito en el párrafo anterior, permite sugerir que los crudos del campo Quiriquire presentan un nivel de biodegradación de 10 en la escala PM, definiéndolos como crudos severamente biodegradados. Sin embargo, existen diferencias apreciables en la alteración de los biomarcadores entre los crudos, y esto posiblemente se deba a la existencia de mezclas de crudos con diferentes niveles de biodegradación en los yacimientos; lo cual sumado al alto nivel de biodegradación que presentan, dificulta su caracterización detallada, mediante el uso de la escala PM.

Por otro lado, cuando se evaluaron los fragmentogramas $m/z = 178, 192, 184$ y 198 , que corresponden a los marcadores aromáticos fenantreno (F), metilfenantrenos (C1F), dibenzotiofeno (DBT) y metildibenzotiofenos (C1DBT) respectivamente, utilizando como referencia el patrón SSW-43; se observó un levantamiento considerable de la línea base en cada uno de los fragmentogramas, la alteración considerable de las señales correspondientes a cada marcador aromático, así como la presencia de UCMs con distintos patrones entre los crudos del campo Quiriquire (figura

33). Si se considera que la UCM es producto de la presencia en el crudo de compuestos molecularmente complejos, generados por las bacterias durante la degradación de los hidrocarburos, los cuales no son resueltos durante la cromatografía de gases debido a su elevada polaridad; la existencia de UCMs con diferentes patrones en los fragmentogramas de los marcadores aromáticos de los crudos del campo Quiriquire, reflejan las diferencias en el nivel de biodegradación de los mismos.

En el caso del fenantreno y sus homólogos metilados, ambos se encuentran totalmente alterados, en el $m/z = 178$ los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-652, presentan una UCM con pendiente elevada, en forma de montaña, mientras que los crudos QQ-77 y QQ-641 tienen una UCM con un patrón más llano; caso similar ocurre en el $m/z = 192$, pero los patrones de las UCM son similares entre los crudos.

En cuanto al dibenzotiofeno y sus isómeros monometilados, estos también se encuentran altamente alterados; en el $m/z = 184$ y 198 se aprecian las señales alteradas del DBT y C1DBT con una baja intensidad solo en los crudos QQ-652 y QQ-77, así como pequeñas señales con tiempos de retención menores, que posiblemente correspondan a tetrametilnaftalenos ($m/z = 184$, figura 33). Además, al igual que en los fenantrenos, se observan UCMs con diferentes patrones para los crudos QQ-349, QQ-599 y QQ-641 (forma de montaña sin vestigios de señales) y QQ-77 y QQ-652 (forma de montaña con algunas señales identificables).

Estas últimas observaciones, permiten sugerir la posible existencia de distintas comunidades de bacterias a lo largo del campo Quiriquire, debido a los diferentes patrones que presentan las UCM, (incluso dentro de un mismo marcador aromático), y cuyas formas denotan diferencias en el nivel de alteración de los crudos. Además, al observar el $m/z = 184$ y sobre todo el 198 , que corresponden al DBT y C1DBT, en los crudos con los biomarcadores más alterados (QQ-77 y QQ-641) se aprecian algunas señales y no así en los crudos con los biomarcadores menos alterados (QQ-349, QQ-599 y QQ-652); siendo esperado lo opuesto.

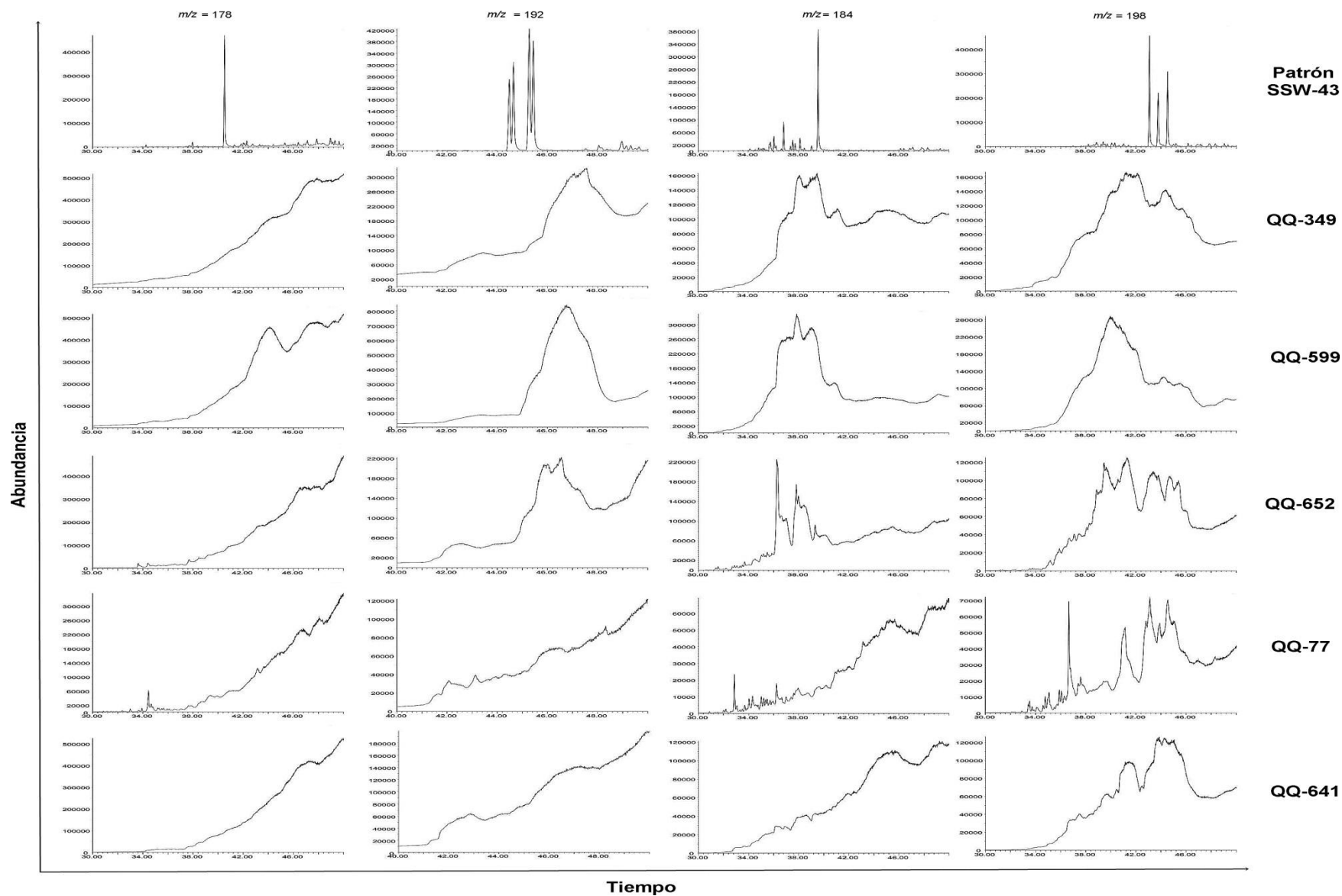


Figura 33. Fragmentogramas $m/z = 178, 192, 184$ y 198 , donde se muestra la alteración de los marcadores aromáticos: fenantreno, metilfenantrenos, dibenzotiofeno y metildibentiofenos respectivamente.

RELACIÓN DEL NIVEL DE BIODEGRADACIÓN CON SISTEMAS DE FALLAS

Tomando en cuenta las heterogeneidades estructurales que se presentan en el campo Quiriquire, producto de la existencia de varios sistemas de fallas, que dividen en bloques la estructura geológica, de tipo anticlinal de corrimiento; las diferencias observadas en la biodegradación de los crudos pudieran ser atribuidas a la posición de cada uno de los pozos en los bloques, respecto a los sistemas de fallas. De ser así, se obtendría información sobre la posibilidad que las fallas sean sellantes o no sellantes al movimiento de los hidrocarburos, correspondiendo entonces a yacimientos compartimentalizados o continuos respectivamente.

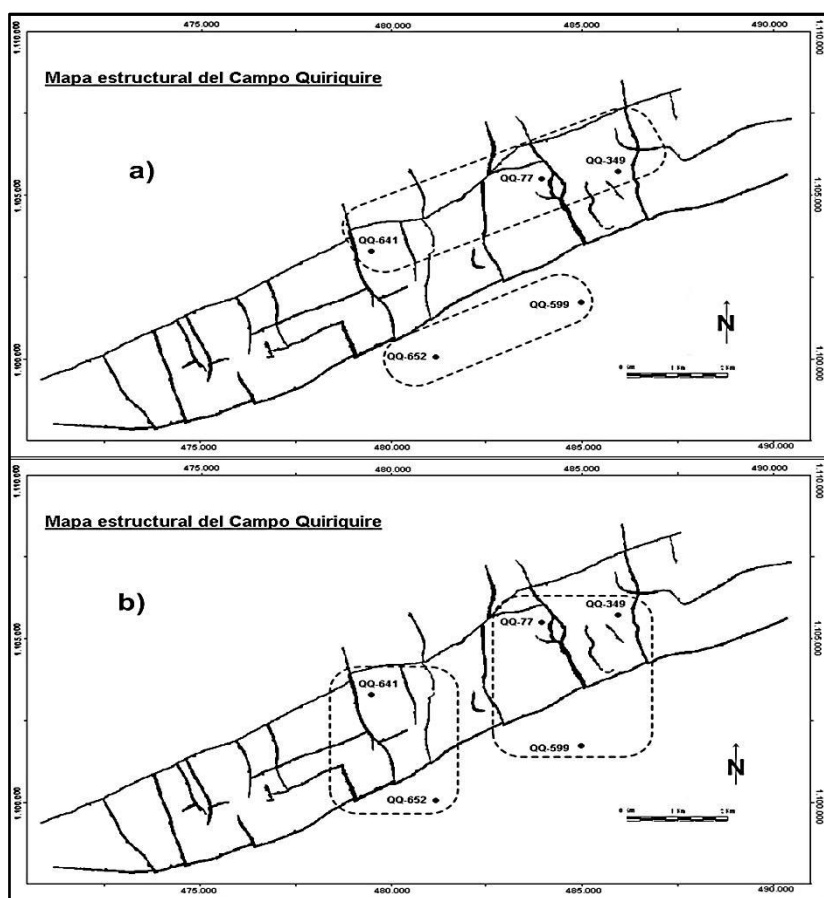


Figura 34. Mapa estructural del campo Quiriquire a nivel del tope de la Formación Caratas, donde se dividen a los pozos según su ubicación: a) norte – sur y b) oeste – este (modificado de Sánchez, 2010).

Con el fin de interpretar de manera eficiente la biodegradación de los crudos y su relación con los sistemas de fallas, los crudos fueron divididos en grupos según su ubicación en el campo Quiriquire (figura 34). En el primer grupo son separados los

crudos considerando su ubicación norte – sur, quedando de la siguiente forma: QQ-641, QQ-77 y QQ-349 (al norte), y QQ-652 y QQ-599 (al sur). En el segundo grupo están los crudos según su ubicación oeste – este, teniendo a los crudos: QQ-641 y QQ-652 (al oeste), y QQ-77, QQ-349 y QQ-599 (al este).

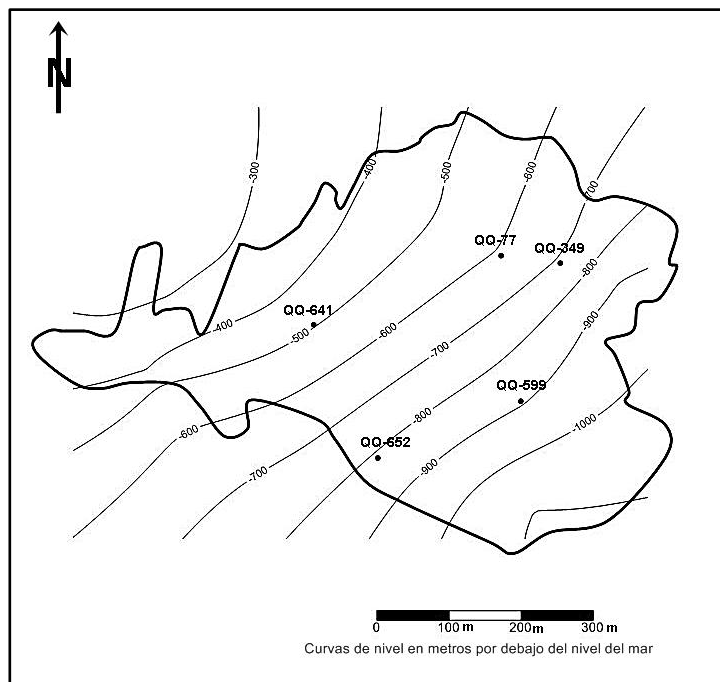


Figura 35. Mapa estructural del campo Quiriquire a nivel del tope del miembro Zeta de la Formación Quiriquire, construido a partir de datos de Salvador y Leon (1992).

En el caso de los crudos del primer grupo, ubicados en la zona norte del campo Quiriquire, QQ-641, QQ-77 y QQ-349, pertenecen a pozos con profundidades aproximadas de -500, -600, -700 m respectivamente (figura 35). A pesar que la profundidad entre los pozos varía en 100 m aproximadamente y su nivel de biodegradación sea 10 en la escala PM, solo los crudos QQ-641 y QQ-77 presentan una biodegradación similar de sus biomarcadores. Por lo tanto, si se considera que los pozos están ubicados en bloques adyacentes separados por fallas, la biodegradación similar de los crudos QQ-641 y QQ-77, se deba probablemente a que las fallas sean no sellantes al movimiento de los hidrocarburos, es decir, que los pozos QQ-77 y QQ-641 corresponden a yacimientos continuos; no obstante, existe la posibilidad que las fallas sean sellantes y los crudos tengan un nivel de biodegradación similar, lo cual impide discernir en este caso. Mientras que en el bloque donde está ubicado el crudo QQ-349, con una biodegradación diferente; probablemente las fallas son sellantes, lo que resulta en la compartamentalización del yacimiento.

Con respecto a los crudos del sur del campo Quiriquire, QQ-599 y QQ-652, corresponden a pozos con profundidades aproximadas de -900 y -800 m respectivamente (figura 35). Debido que fueron observadas diferencias en la alteración de los biomarcadores, a pesar del nivel de biodegradación 10 en la escala PM, es posible considerar que los pozos se encuentren en bloques separados por fallas sellantes, haciendo a los yacimientos compartamentalizados; tomando en cuenta que la diferencia en profundidad entre los pozos es de 100 m aproximadamente.

En cuanto al segundo grupo, los crudos ubicados en la zona oeste del campo Quiriquire, QQ-641 y QQ-652, pertenecen a pozos con profundidades de -500 y -800 m respectivamente. En este caso, las diferencias observadas la biodegradación de los crudos pudieran deberse no solo a las características estructurales del campo Quiriquire, sino a que el pozo QQ-641 sea más somero que el QQ-652, lo cual favorece el contacto con las aguas meteóricas y con ello la mayor biodegradación del crudo.

Los crudos ubicados al este del campo Quiriquire, QQ-77, QQ-349 y QQ-599, corresponden a pozos con profundidades de -600, -700 y -900 m respectivamente. Los pozos QQ-77 y QQ-349 como se mencionó antes, pudieran corresponder a yacimientos compartamentalizados, y respecto al crudo QQ-599 con una biodegradación de los biomarcadores similar al QQ-349, posiblemente las fallas que separan los bloques donde se ubican sus respectivos pozos, correspondan a fallas no sellantes, lo que implica que entre sí constituyen yacimientos continuos, aunque no se puede descartar la posibilidad de que se encuentren separados por fallas sellantes y los crudos hayan sido biodegradados de forma similar.

Cabe destacar, que las diferencias observadas en la biodegradación de los crudos pudieran no solo deberse a las heterogeneidades de la estructura geológica y tipos de fallas, ya que la biodegradación también depende de las diferentes comunidades de bacterias que estén presentes a lo largo del campo Quiriquire, por lo tanto ambos factores podrían influir en el nivel de biodegradación de los crudos.

5. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos mediante la separación SARA para los crudos del campo Quiriquire, con concentraciones de saturados, aromáticos y resinas más asfaltenos iguales a $24 - 40\% \pm 2$, $21 - 30\% \pm 1$ y $36 - 51\% \pm 2$ respectivamente, clasifican a los crudos como aromáticos asfálticos.
- El uso de *n*-heptano como solvente en la elución de hidrocarburos saturados durante la separación SARA, por medio de cromatografía de absorción en columna, resulta eficiente en comparación con el uso de *n*-hexano, en la obtención de mayores concentraciones de hidrocarburos saturados, si se emplean volúmenes similares; y las concentraciones que se obtienen también clasifican a los crudos como aromáticos asfálticos.
- La identificación de C₃₀ esterano, oleanano, gammacerano y C₂₈ bisnorhopano, indican que los crudos se originaron a partir de materia orgánica marina con aporte de material terrígeno, en un ambiente con poca estratificación de la columna de agua y bajo condiciones de sedimentación anóxicas.
- Los crudos del campo Quiriquire tienen un nivel de biodegradación de 10 en la escala PM; aunque existen diferencias apreciables en el nivel de alteración de los hopanos, terpanos tricíclicos, diasteranos y esteroides triaromáticos entre los crudos; que sugieren la posibilidad de mezcla de crudos con diferentes niveles de biodegradación.
- Los crudos presentan 25-norhopanos y 17-norterpanos tricíclicos, estos últimos con menor abundancia en los crudos más biodegradados debido a su posible alteración.
- En este estudio, las relaciones indicadoras de madurez: 1) oleanano/(oleanano + C₃₀ hopano) , 2) gammacerano/(gammacerano + C₃₀ hopano), 3) C₃₀

moretano/(C₃₀ moretano + C₃₀ hopano) y 4) $\sum C_{19}-C_{25} \text{ TT} / \sum C_{29}-C_{30} \text{ hopanos}$, pudieron ser utilizadas para evaluar diferencias en el nivel de biodegradación de crudos, debido a que los crudos en estudio presenta una madurez similar.

- Los crudos del campo Quiriquire tienen alterados los marcadores aromáticos fenantreno, metilfenantrenos, dibenzotiofeno y metildibenzotiofenos; y en sus fragmentogramas existen distintos patrones de UCM, que sugieren la posible presencia de varias comunidades de bacterias a lo largo del campo.
- La relación de la biodegradación de los crudos con la ubicación de los pozos respecto a las fallas, determinó que entre los pozos QQ-77 y QQ-349, así como QQ-599 y QQ-652, probablemente existen fallas sellantes al movimiento de los hidrocarburos, haciendo a sus yacimientos compartamentalizados. Mientras que entre los pozos QQ-77 y QQ-641, y los pozos QQ-349 y QQ-599, no es posible discernir si se encuentran separados por fallas sellantes o no sellantes, es decir, si están en yacimientos compartamentalizados o continuos.

RECOMENDACIONES

- Emplear un mayor número de muestras de crudo, cuya ubicación a lo largo del campo Quiriquire corresponda a zonas entre bloques adyacentes separados por fallas, y de este modo establecer con mayor certidumbre, la relación de la biodegradación con los sistemas de fallas (sellantes o no sellantes) presentes en la estructura geológica del campo.
- Desarrollar una investigación donde se evalúe el efecto de las comunidades de bacterias presentes a lo largo del campo Quiriquire, y de este modo evidenciar si en las zonas cercanas a las fallas existe un mayor o menor efecto de las mismas sobre la composición de los crudos.
- Realizar un estudio isotópico que determine la existencia o no de mezclas de crudos en el campo Quiriquire.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alberdi, M., 1987. Caracterización de crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela mediante el análisis de S, V y Ni. Trabajo de Grado de Maestría. Postgrado en Geoquímica. Facultades de Ciencia e Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 182 p.
- Alberdi, M., López, E., Galarraga, F., 1996. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuela Basin. *Boletín Sociedad Venezolana de Geólogos* 21, 7-21.
- Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Dahl, J.E., 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolivar Coastal Fields, Venezuela. *Organic Geochemistry* 32, 181-191.
- Bennett, B., Adams, J.J., Gray, N.D., Sherry, A., Oldenburg, T.P.B., Huang, H., Larter, S.R., Head, I.M., 2013. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface – Part 3. The impact of microorganism distribution on petroleum geochemical gradients in biodegraded petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* 56, 94-105.
- Bennett, B., Fustic, M., Farrimond, P., Huang, H., Larter, S.R., 2006. 25-norhopanes: Formation during biodegradation of petroleum in the subsurface. *Organic Geochemistry* 37, 787-797.
- Bennett, B., Larter, S.R., 2008. Biodegradation scales: Applications and limitations. *Organic Geochemistry* 39, 1222-1228.
- Bissada, K.K., Kelley, P.A., 1995. Principles and practice of organic geochemistry in exploration, development & producing operations. Memoir of the seminar presented for Texas Petroleum Company, Bogotá, Colombia.
- Bost, F. D., Frontera-Suau, R., McDonald, T.J., Peters, K.E., Morris, P.J., 2000. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuela oils. *Organic Geochemistry* 32, 105-114.
- Cassani, F., Eglinton, G., 1991. Organic geochemistry of Venezuelan extra-heavy crude oils. 2. Molecular assessment of biodegradation. *Chemical Geology* 91, 315-333.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, N., Takayama, K., 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* 26, 483-489.
- Cheng, X., Hou, D., Xu, C., Wang, F., 2016. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from Bohai Bay Basin. *Organic Geochemistry* 101, 11-21.

- Connan, J., Cassou, A., 1980. Properties of gas petroleum liquids derived from terrigenous kerogen at various maturation levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 1–23.
- Connan, J., Le Tran, K., Weide, B., 1975. Alteration of petroleum in reservoirs, in: 9th World Petroleum Congress, Tokyo, Proceedings, Vol. 2, Applied Science Publishers, London, 171–178.
- Di Croce, J., Bally, A.W., Vail, P., 1999. Sequence stratigraphy of the eastern Venezuelan Basin. In: *Caribbean Basins. Sedimentary Basins of the World* (Eds K. Hsu), Elsevier Science, 419-476.
- Finanzas Digital, 2016. PDVSA y Repsol firman acuerdo de financiamiento de empresa mixta Petroquiriquire. [on line]. Disponible en: <http://www.finanzasdigital.com/2014/02/pdvsa-y-repsol-firman-acuerdo-de-financiamiento-de-empresa-mixta-petroquiriquire>. Fecha de consulta: 14 de abril de 2016.
- Gluyas, J.G., Swarbrick, R., 2004. *Petroleum Geoscience*. Blackwell Publishing, USA.
- González de Juana, C., Iturralde, J. y Picard, X., 1980. *Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas* (Tomo I y II). Ediciones Foninves, Caracas, Primera. Edición, 1031 p.
- Greiner, A. C., Spyckerelle, C., Albrecht, P., 1976. Aromatic hydrocarbons from geologic sources-I. New naturally occurring phenanthrene and chrysene derivatives. *Tetrahedron* 32, 257-260.
- Huang, H., Blower, B.F.J., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R., 2004. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. *Organic Geochemistry* 35, 1619–1634.
- Huang, H., Li, J., 2017. Molecular composition assessment of biodegradation influence at extreme levels – A case study from oilsand bitumen in the Junggar Basin, NW China. *Organic Geochemistry* 103, 31-42.
- Hunt, J.M., 1979. *Petroleum geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, USA. 617 p.
- Hunt, J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and Geology* W.H. Freeman and Company, New York, USA. 743 p.
- Hughes, W.B., 1984. Use of thiophenicorganosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In: *Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks* (j.g. palacas, ed.), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 181–196.
- Hughes, W.B., Holba, A.G., Dzou, L.I., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment

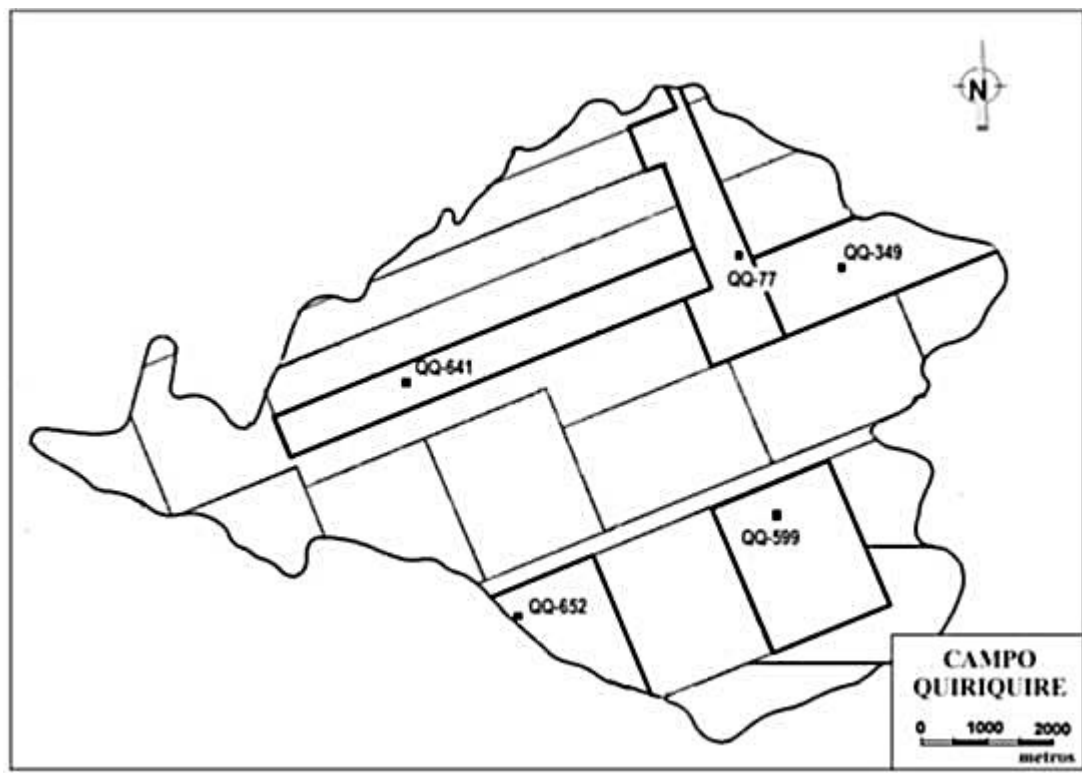
- and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica* 59, 3581–3598.
- Inter-Rock, 2008. Estudio sedimentológico Campo Quiriquire, Oligoceno-Cretácico. Barcelona. Informe Técnico. Inédito. 79 p.
- Jinggui, L., Mei, L., Zhaoyun, W., 2004. Dibenzofuran series in terrestrial source rocks and crude oils and applications to oil-source rock correlations in the Kuche Depression of Tarim Basin, NW China. *Chinese Journal of Geochemistry* 23, 113–123.
- Kaufman, R.L., Ahmed, A.S., Elsinger, R.J., 1990. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oil from individual reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico, GCSSEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings, 63-282.
- Killops, S. D., Killops V.J., 1993. An introduction to organic geochemistry. John Wiley and Sons, New York.
- Lagoven, 1986. Sumario mensual de producción de pozos. División Oriente/Datos Campo Quiriquire, 20 p.
- Larter, S., Huang, H., Adams, J., Bennett, B., Snowdon, L.R., 2012. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry* 45, 66–76.
- Lewan, M., 1984. Factor controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica* 48, 2231-2238.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela (LEV), 2016 [on line]. Disponible en: <http://www.pdvsa.com/lexico/>. Fecha de consulta febrero de 2016.
- Lopes, L., Clemente, G., Soares, E., Feitosa, G., 2014. Terpanos pentacíclicos como indicadores de heterogeneidades composicionais em reservatório de petróleo biodegradado. *Química Nova* 37, 1263-1268.
- López, L., 2014. Study of the biodegradation levels of oils from the Orinoco Oil Belt (Junin area) using different biodegradation scales. *Organic Geochemistry* 66, 60-69.
- Mackenzie, A.S., 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. *Advances in Petroleum Geochemistry*. Edited by Brooks, J. and Welte, D.H. Academic Press, London 1, 115-214.
- Moldowan J.M., Dahl J.E., McCaffrey M.A., Smith W. J., Fetzer J.C., 1995. Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products. *Energy and Fuel* 9, 155-162.

- Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall, A.G., 2007. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. Springer, New York, 670 p.
- Naval, D. 2011. Modelado geológico a través de herramientas geoestadísticas y cálculo de atributos sísmicos en el Campo Quiriquire Profundo, estado Monagas. Trabajo de Grado de Maestría. Postgrado de Geología, Minas, Geofísica y Petróleo. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 163 p.
- Ortiz, J.E., García, M.J., Rodríguez, J.L., 2003. Biomarcadores y su utilidad en la evaluación de la biodegradación del petróleo. *Industria y Minería* 351, 41-45.
- Parnaud, F., Gou, Y., Pascual, J.C., Truskowski, I., Gallando, O., Passalacqua, H., 1995. Petroleum geology of the central part of the eastern Venezuelan basin. *American Association of Petroleum Geologist (AAPG)* 62, 741-756.
- PDVSA, 2016. PDVSA y Repsol firman financiamiento para incremento de producción en Petroquiquire. [on line]. Disponible en: http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/salaprensa/readnew.tpl.html&newsid_obj_id=11682&newsid_temas=1. Fecha de consulta: 1 de septiembre de 2016.
- Pengfei, G., Sheng, H., Shukui, Z., Derong, C., Shiyan, Y., 2015. Application of tricyclic terpanes in biodegraded oil-source correlation in Biyang Sag. *Petroleum Geology and Experiment* 37, 80-88.
- Peters, K.E., 2000. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 31, 497-507.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47-61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 363 p.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A., Fago, F.J., 1996. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry* 24, 765-783.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. Cambridge University Press, 2da edición, Reino Unido. Tomo II, 1155 p.
- Philp, R. P., Oung, J., Lewis, C.A., 1988. Biomarker determinations in crude oils using a triple-stage quadrupole mass spectrometer. *Journal of Chromatography* 446, 3-16.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: *Advances in organic*

- geochemistry. Chichester, 1983. Org. Geochem. Edited by M. Bjorø J. et al. Wiley Chichester, 504-512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica* 46, 1-10.
- Salvador, A., León, H.J., 1992. Quiriquire Field–Venezuela. Chapter: Eastern Venezuela (Maturin) Basin. *Fields studies, Stratigraphic Traps III*, 313-332.
- Sánchez, A., 2010. Determinación de curvas IPR y VLP usando el simulador PROSPER en el Campo Quiriquire Profundo. Informe de pasantía, Coordinación de Ingeniería Química, Decanato de Estudios Profesionales, Universidad Simón Bolívar, 135 p.
- Shell International Petroleum, 1983. Quiriquire gas reservoir. *Venezuela studies, Quiriquire Field 1*, 18 p.
- Schou, L., Myhr, M., 1988. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry* 13, 61-66.
- Schlumberger, 1997. Evaluación de pozos. Well Evaluation Conference (WEC), Schlumberger Surencó C.A., Caracas-Venezuela.
- Schlumberger, 2016. Oilfield glossary. [on line]. Disponible en: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/c/compartmentalization.aspx>. Fecha de consulta: Abril de 2016.
- Silva, T.F., Azevedo, D.A., Rangel, M. D., Fontes, R.A., 2008. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. *Organic Geochemistry* 39, 1249-1257.
- Thompson, K.F.M., 1987. Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas-condensates. *Organic Geochemistry* 11, 573-590.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. *Spirnger-Verlag*, New York. Second Edition, 699 p.
- Van der Osten, E., 1957. Coger Cretaceous Barranquin Formation of northwestern Venezuela. *American Association of Petroleum Geologist (AAPG)* 5, 679-708.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Ian, R., Wayne, G. 1983. Demethylatedhopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 785-794.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N., 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Organic Geochemistry* 6, 619–632.

- Wang, Z., Stout, S.A., Fingas, M., 2007. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environmental Forensics* 7:2, 105-146.
- Wade, L.G., 2004. *Química Orgánica* 5ª Edición. Prentice Hall. Madrid, España.
- Wenger, L.M., Davis, C.L., Isaksen, G.H., 2002. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering* 5, 375–383.
- Zhang, D., Huang, D., Li, J., 1988. Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar Basin, China. *Organic Geochemistry* 13, 295-302.

6. ANEXOS



Anexo 1. Mapa del campo Quiriquire (modificado de Lagoven, 1986).

Anexo 2. Cálculo del error de desviación de la media.

Muestra	QQ-652	QQ-652R	QQ-652R ₃	
mc/g	0,2538	0,2120	0,2183	
fSat/g	0,0676	0,0654	0,0706	
fAro/g	0,0566	0,0470	0,0497	
fRes/g	0,0949	0,0782	0,0810	
fAsf/g	0,0347	0,0214	0,0170	Prom
%Sat	26,6351	30,8491	32,3408	29,9417
%Aro	22,3010	22,1698	22,7668	22,4126
%Res	37,3916	36,8868	37,1049	37,1278
%Asf	13,6722	10,0943	7,7874	10,5180
				EDM
%Sat-Prom	3,3065	0,9074	2,3991	±2
%Aro-Prom	0,1115	0,2427	0,3543	±1
%Res-Prom	0,2639	0,2410	0,0229	0
%Asf-Prom	3,1542	0,4237	2,7305	±2
%Res+Asf	3,4181	0,6647	2,7534	±2

Leyenda: mc= masa de crudo; f=fracción; g= gramos; %= m/m; Prom= promedio; R= réplica; R₃= tercera réplica; EDM= error de desviación de la media.