

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA
PROYECTO GEOQUÍMICO II



**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CRUDOS DEL CAMPO CARITO
(SUBCUENCA DE MATURÍN) A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES Y
MARCADORES DE LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y
AROMÁTICOS”**

Trabajo Especial de Grado, presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Grace Alejandra Navas Rivas** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciada en Geoquímica.

Caracas, julio de 2017

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA
PROYECTO GEOQUÍMICO II



**“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CRUDOS DEL CAMPO CARITO (SUB
CUENCA DE MATURÍN) A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES Y
MARCADORES DE LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y
AROMÁTICOS”**

Tutora:

Profa. Karla C. Quintero B.

Trabajo Especial de Grado, presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Grace Alejandra Navas Rivas** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciada en Geoquímica.

Caracas, julio de 2017

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE CRUDOS DEL CAMPO CARITO (SUB CUENCA DE MATURÍN) A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE BIOMARCADORES Y MARCADORES DE LAS FRACCIONES DE HIDROCARBUROS SATURADOS Y AROMÁTICOS”**, presentado por la Br. Grace Alejandra Navas Rivas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Karla Quintero

Tutora



Prof. Liliana López

Jurado



Prof. Guillermo Lo Mónaco

Jurado

DEDICATORIA

Mayke,

Hubiese querido abrazarte más fuerte esa última vez.

La cosa ahora es en el cielo...

AGRADECIMIENTOS

A Venezuela, el país donde crecí y que amo, la que defenderé en cualquier parte del mundo donde me encuentre.

A la Universidad Central de Venezuela, mi verdadera y única casa, la más bella. Seguiremos ayudándote a vencer las sombras, incluso de aquellos que se olvidaron que les diste los mejores años de sus vidas.

A la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ciencias de la Tierra, por la formación académica y los momentos que viví. No solo estudié en tus aulas, sino que me enamoré en ellas.

A mi tutora académica, la Profesora Karla Quintero, por su confianza, paciencia y apoyo en esta investigación. Por enseñar más allá de lo posible, aún con las limitaciones que se presentaban. Por su amistad tan valiosa para mí, le tengo pendiente el CG/EM. Gracias igualmente a su esposo Jesús y a sus bellos hijos Adrián y Carlos, les deseo mucha felicidad juntos y un mejor futuro. Los quiero!!!

A todos los docentes de los cuales aprendí temas diferentes. Cada uno de personalidades distintas pero todas esenciales para un equilibrio, Profesores: Carlos Barrios, Eduardo Carrillo, Raiza Fernández, Grony Garbán, José Vicente Gutiérrez, Guillermo Lo Mónaco, Salvador Lo Mónaco, Liliana López, Patricia Lugo, Santiago Marrero, Manuel Martínez, Williams Meléndez, Ramón Montero, Karla Quintero, Katya Reategui y Germán Velásquez. No hay pago suficiente para su labor!!! A nuestra secretaria Marly, a la señora Marisol y el señor Arturo.

A la Coordinación de Postgrado de la Facultad de Ciencias, por la oportunidad de trabajar en sus instalaciones y a todo el personal que labora allí: Prof. Alejandro Crema, Arlenys, José Ángel, Yesica, Morela, Valdemar, y Mery. Mención especial a la Sra. Marianela, ha sido toda una experiencia lo aprendido de usted desde que fui pasante. Gracias por toda la ayuda prestada y su amistad que influyó muchísimo en la culminación de mi carrera.

A mis Padres, que llevan esperando esta culminación mucho tiempo. Estoy aquí gracias a ustedes. A Leona y Mishu que los extraño mucho.

A mis tíos y tías, cada uno a su manera ayudó en mi formación y estuvieron presentes en los momentos difíciles. A mis primos hermanos y sus compañeros de vida, todos me inspiran de manera distinta, gracias por los consejos, abrazos y risas. A mis familiares que desde otro plano nos guían y ayudan.

A mis sobrinos. En ustedes pienso todo el tiempo aunque no se los diga, quisiera darles tanto. Sean buenos ciudadanos, cuiden la naturaleza y los animales, practiquen un deporte, toquen un instrumento, bailen, jueguen, pinten y así su entorno siempre será mejor. No quieran ser adultos antes de tiempo, ni permitan que los adultos les impongan ideas, cuestionen todo a su alrededor, pregunten!!! Ser niños es lo mejor!!!

Al amor de mi vida, Javier Salazar, sin tu colaboración en este trabajo no hubiese terminado a tiempo, gracias. Eres esa pieza que siempre busqué y que jamás pensé encontraría, llegaste a mi vida para hacerla mejor y con propósito. Desde cero construiremos un hogar como siempre lo soñé, a pesar de las circunstancias. Siempre te diré: vamos a divertirnos y QUE TA CHENDO? (Uhhggg shi). Te Amo.

A mi nueva familia, especialmente a mi suegrita, por aceptarme desde siempre y por los momentos compartidos, todavía nos quedan muchos. A Mis sobrinos Jesús y Jeremi y a los compadres Enyerbel y López.

A los amigos de siempre, sin orden específico: Jesús (el ridi), Luz (mi universo) Lismar (cu), Joyse (shi), Mariana (nena), Juan Volcán, Carla Becerra (la mía), Yulimar, Francis, Luis Omaña, Rebeca, Andrés, Karelys y Astolfo. Estoy segura me falta gente!

Al mejor grupete: Javier, Suárez (el llanero), Endrina, Carla Márquez, Jefferson, Luis (Chinin) y Karly, por ser grandes amigos y buscar siempre la manera de vernos. Ustedes me inspiraron a estudiar más y aprendí muchísimo de cada uno. Gracias por la ayuda extra.

A todos aquellos que de una u otra forma hayan ayudado a realizar este proyecto.



RESUMEN

Se presenta a continuación el estudio de biomarcadores y marcadores aromáticos de cuatro crudos provenientes del campo Carito, el cual está ubicado en la subcuenca de Maturín, Venezuela. Dichas muestras fueron estudiadas con el objetivo de caracterizarlas geoquímicamente por medio del empleo de técnicas analíticas, a fin de interpretar los resultados en relación a la materia orgánica que los originó, ambiente de sedimentación y grado de madurez de su posible roca fuente. Las respectivas fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en donde se encuentran estos compuestos fueron separadas por cromatografía de adsorción en columna y analizadas por cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/EM). Todos los crudos presentaron señales claras de *n*-alcanos e isoprenoides (m/z 113), terpanos (m/z 191), esteranos (m/z 217) y de los aromáticos correspondientes a compuestos fenantrenos, metil-fenantrenos, la familia de los naftalenos y dibenzotiofenos (m/z = 178, 192 y 198). Basado en el análisis de los resultados, se deduce que los crudos analizados fueron generados por una roca fuente madura de origen mixto, conclusión soportada en la presencia del biomarcador oleanano, además se pudo concluir que las condiciones fisicoquímicas de acumulación y preservación se dieron en un ambiente subóxico-disóxico con la presencia de litología siliciclástica.

Palabras clave: crudos, biomarcadores, marcadores aromáticos, CG/EM, campo Carito, subcuenca de Maturín, Venezuela.



ÍNDICE DE TEMAS

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos	3
3.- MARCO TEÓRICO	4
3.1 Petróleo: concepto, origen, procesos de generación, alteración y clasificación	4
3.2 Crudo: concepto, composición y clasificación	10
3.3 Biomarcadores	13
3.3.1 Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados	15
3.3.1.1 <i>n</i> -alcanos	15
3.3.1.2 Isoprenoides	17
3.3.1.3 Isoprenoides cíclicos: terpanos	20
3.3.1.3.1 Terpanos tricíclicos	20
3.3.1.3.2 Terpanos tetracíclicos	22
3.3.1.3.3 Terpanos pentacíclicos	22
3.3.1.4 Esteranos	25
3.3.2 Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos	29
3.4 Marcadores aromáticos	31
3.4.1 Fenantreno y sus alquilderivados	31
3.4.2 Compuestos organosulfurados	33
3.4.3 Naftaleno y sus alquilderivados	34
3.5. Zona en estudio	35
3.5.1 Geología de la Cuenca Oriental de Venezuela	35
3.5.2 Subcuenca de Maturín	37
3.5.2.1 Sistema petrolífero en la Subcuenca de Maturín	39
3.5.3 Campo Carito	40



3.5.3.1 Estratigrafía del campo Carito	42
3.6 Antecedentes	44
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
4.1 Muestreo	50
4.2 Técnicas experimentales	52
4.2.1 Separación de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos	53
4.2.2 Procedimiento de análisis de las fracciones	54
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
5.1 Identificación de señales	56
5.1.1 Biomarcadores	56
5.1.2 Marcadores aromáticos	60
5.2 Interpretación de los resultados	64
5.2.1 Tipo de materia orgánica precursora	64
5.2.2 Condiciones del ambiente de sedimentación	68
5.2.3 Grado de madurez térmica	76
6.- CONCLUSIONES	86
7.- RECOMENDACIONES	87
8.- BIBLIOGRAFÍA	88
9.- ANEXOS	98



ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Contenido</i>	<i>Pág.</i>
Figura 1. Ejemplos de compuestos orgánicos en el petróleo.	4
Figura 2. Evolución general de la materia orgánica.	5
Figura 3. Esquema general de la evolución del querógeno	7
Figura 4. Sistema petrolífero convencional.	9
Figura 5. Procesos de alteración del crudo.	9
Figura 6. Esquema general de análisis de crudo y separación SARA	11
Figura 7. Clasificación de los crudos a partir de su composición SARA.	12
Figura 8. Tipos de <i>n</i> -alcanos o parafinas.	15
Figura 9. (a) Estructura del isopreno y (b) Estructura de los isoprenoides	17
Figura 10. Proceso de transformación del fitol	18
Figura 11. Gráfico de $\text{Fit}/n\text{-C}_{18}$ vs. $\text{Pri}/n\text{-C}_{17}$ de los crudos bajo estudio.	19
Figura 12. Estructura de los terpanos tricíclicos.	21
Figura 13. Litología de la roca fuente basada en terpanos tricíclicos.	21
Figura 14. Estructura de los terpanos tetracíclicos.	22
Figura 15. Estructura de los terpanos pentacíclicos tipo hopano.	23
Figura 16. Estructura de un esterol.	25
Figura 17. Estructura del esterano regular y del diasterano.	25
Figura 18. Diagrama triangular de distribución de esteranos.	27
Figura 19. Transformación de MASII a MASI por efecto de la temperatura.	29
Figura 20. Transformación de TASII a TASI por efecto de la temperatura.	30
Figura 21. Fenantreno y cuatro de sus cinco homólogos metilados.	32
Figura 22. Gráfico para la reflectancia de vitrinita calculada.	33
Figura 23. Ubicación geográfica de la Cuenca Oriental de Venezuela.	35
Figura 24. Subcuencas de Guárico y Maturín.	36
Figura 25. Modelo esquemático del sistema de cuenca antepaís del oriente venezolano para el Oligoceno.	39



Figura 26. Mapa de ubicación geográfica del campo Carito.	40
Figura 27. Evolución estratigráfica del campo Carito.	43
Figura 28. Mapa de ubicación de las muestras en el campo Carito.	51
Figura 29. Esquema experimental.	52
Figura 30. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas del ICT.	54
Figura 31. Fragmentograma m/z 113 para la muestra de crudo CAR 1.	56
Figura 32. Fragmentograma m/z 191 para la muestra de crudo CAR 1.	57
Figura 33. Fragmentograma m/z 217 para la muestra de crudo CAR 1.	58
Figura 34. Fragmentograma m/z 231 para la muestra de crudo CAR 1.	59
Figura 35. Fragmentograma m/z 178 para la muestra de crudo CAR 1.	60
Figura 36. Fragmentograma m/z 192 para la muestra de crudo CAR 1.	61
Figura 37. Fragmentograma m/z 184 para la muestra de crudo CAR 1.	61
Figura 38. Fragmentograma m/z 198 para la muestra de crudo CAR 1.	61
Figura 39. Fragmentograma m/z 128 para la muestra de crudo CAR 1.	62
Figura 40. Fragmentograma m/z 142 para la muestra de crudo CAR 1.	62
Figura 41. Fragmentograma m/z 156 para la muestra de crudo CAR 1.	62
Figura 42. Fragmentograma m/z 170 para la muestra de crudo CAR 1.	63
Figura 43. Patrón de distribución de los esteranos para los crudos estudiados.	67
Figura 44. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica.	67
Figura 45. Gráfico de Fit/n-C18 vs. Pri/n-C17 de los crudos bajo estudio.	69
Figura 46. Litología de la roca fuente a partir de terpanos tricíclicos.	70
Figura 47. Gráfico para establecer la litología de la roca fuente.	71
Figura 48. Patrón de distribución de los homohopanos de 31 a 35 átomos de C	73
Figura 49. Gráfico DBT/F vs. Pri/Fit para las muestras.	75
Figura 50. Correlación aproximada de varios parámetros de madurez con las etapas de generación de crudo.	78
Figura 51. Gráfico de %C ₂₉ (20S/(20S+20R)) vs. %C ₂₉ ($\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$).	80
Figura 52. Relación entre IMF y reflectancia de la vitrinita.	83
Figura 53. Fragmentograma m/z 113, 191 y 217 para la muestra de crudo CAR 2.	98



Figura 54. Fragmentograma m/z 113, 191 y 217 para la muestra de crudo CAR 3.	99
Figura 55. Fragmentograma m/z 113, 191 y 217 para la muestra de crudo CAR 4.	100
Figura 56. Fragmentograma m/z 231 para las muestras CAR 2, CAR 3 y CAR 4.	101
Figura 57. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra CAR 2.	102
Figura 58. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra CAR 3.	103
Figura 59. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra CAR 4.	104
Figura 60. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra CAR 2.	105
Figura 61. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra CAR 3.	106
Figura 62. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra CAR 4.	107



ÍNDICE DE TABLAS

<u>Contenido</u>	<u>Pág.</u>
Tabla 1. Tipos de querógeno y su relación con la materia orgánica.	7
Tabla 2. Composición química del crudo comparada con gas.	10
Tabla 3. Clasificación del petróleo de acuerdo a la gravedad API.	12
Tabla 4. Iones comunes utilizados para la identificación de biomarcadores.	14
Tabla 5. Índices usados para determinar la predominancia par o impar.	16
Tabla 6. Límite del área de estudio en coordenadas UTM.	50
Tabla 7. Gravedad API de los crudos	50
Tabla 8. Condiciones de análisis.	55
Tabla 9. Iones para el análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos.	55
Tabla 10. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los <i>n</i> -alcanos e isoprenoides.	57
Tabla 11. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los terpanos.	57
Tabla 12. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los esteranos.	59
Tabla 13. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los aromáticos.	60
Tabla 14. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los aromáticos.	63
Tabla 15. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo para determinar tipo de materia orgánica precursora.	65
Tabla 16. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo para determinar condiciones del ambiente de sedimentación.	68
Tabla 17. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo para determinar la madurez térmica.	76

1.- INTRODUCCIÓN

El petróleo es el recurso natural más importante a nivel mundial y según la Agencia Internacional de la Energía (2016) (IEA, por sus siglas en inglés), se le considera incluso un recurso estratégico, pues la mayor parte de la energía consumida por la humanidad proviene de la combustión de este material. Dos mil millones de toneladas métricas se producen por año en todo el mundo, y solo el 30% está representado por petróleo convencional (líquido, gas y condensados). Su uso ha crecido exponencialmente, no solo por el aumento de la población y el consiguiente incremento del consumo de bienes y servicios, sino también por factores industriales y políticos; por lo tanto, pequeñas fluctuaciones en el precio debido a su extracción, transporte o proceso de refinación pueden afectar la economía de países o regiones enteras (BP, 2015).

Venezuela, se encuentra entre los principales países productores de hidrocarburos pesados, líquidos y gaseosos, ocupando el décimo puesto, además presenta las mayores reservas certificadas y probadas del mundo con 297.000 millones de barriles como lo reseña la publicación *The World Factbook* (2016) de la Agencia Central de Inteligencia (CIA, por sus siglas en inglés). Aunque el 75% de estas reservas correspondería a crudo extrapesado (que incluye la Faja Petrolífera del Orinoco), también se cuenta con los tradicionales yacimientos de gas, crudo liviano y condensado tanto al occidente como al oriente del país.

En el oriente del país, se encuentra el área norte de Monagas, formando parte de la Cuenca Oriental de Venezuela, con un importante potencial petrolífero debido a los diversos estilos estructurales y condiciones que facilitan el entrapamiento de hidrocarburos, de allí que aún existan divergencias y frecuentes revisiones de los modelos geológicos (Zambrano y Martínez, 2004). En esta zona se encuentran campos de gran importancia operacional, entre ellos: El Furrial, Carito, Jusepín, Santa Bárbara y Pirital, los cuales tienen la mayor producción de petróleo liviano y condensado en todo el país, aportando el 30% del total de la producción petrolera nacional.



Este petróleo convencional ($>30^\circ$ API) es el más requerido en el mercado, y al mismo tiempo el de mayor precio, ya que los costos tanto de producción como de refinación son menores en comparación con petróleos pesados (BP, 2015). Así, se da una relación directa entre la gravedad API y la calidad del petróleo: petróleos más livianos tienen una mayor calidad y requieren de menor costo para ser aprovechados que los petróleos más pesados.

Dentro de este marco, la investigación a seguir cubrirá parte del área del campo Carito, considerada una zona importante con gran potencial petrolero para el país, principalmente por la presencia de numerosos yacimientos de hidrocarburos livianos, consecuencia de la complejidad geológica de su ubicación, lo que hace que se mantenga en constantes planes de desarrollo en busca de descubrir y producir las reservas de hidrocarburos.

No obstante, no se tiene información geoquímica detallada sobre todos los pozos de los yacimientos existentes en esta zona, haciendo necesario realizar estudios que permitan y faciliten el desarrollo de nuevos pozos y un adecuado aprovechamiento de los ya existentes. Para ello se plantea la caracterización geoquímica de cuatro muestras de crudos pertenecientes a distintos pozos del campo Carito, a través del análisis integrado de biomarcadores y marcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, que han mostrado ser bastante estables y útiles para diferentes estudios tanto a nivel internacional como nacional.



2.- OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- ✓ Caracterizar crudos del campo Carito (sub cuenca de Maturín) a través del análisis de biomarcadores y marcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Realizar el análisis de biomarcadores encontrados en la fracción de hidrocarburos saturados de los crudos del campo Carito.
- ✓ Realizar el análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos encontrados en la fracción de hidrocarburos aromáticos de los crudos del campo Carito.
- ✓ Interpretar desde el punto de vista geoquímico los resultados obtenidos a partir del análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos.

3.- MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta la revisión de los fundamentos teóricos y consideraciones relacionadas al desarrollo de esta investigación. Se inicia con el concepto de petróleo, procesos que lo generan y su clasificación, posteriormente se desarrollan los aspectos relacionados con el crudo, su composición y clasificación. Finalmente, se definen los biomarcadores y marcadores aromáticos, y las relaciones que permiten utilizarlos como parámetros para tipo de materia orgánica precursora, condiciones del ambiente de sedimentación y madurez térmica.

3.1 Petróleo: concepto, origen, procesos de generación, alteración y clasificación

El petróleo se define como una mezcla compleja, no homogénea, de origen natural constituida principalmente por compuestos orgánicos de carbono e hidrógeno, adicionalmente contiene cantidades significativas de nitrógeno, azufre y oxígeno y pequeñas concentraciones de algunos metales como níquel, vanadio, hierro, cobre, magnesio, calcio y sodio (Hunt, 1996; Mullins *et al.*, 2007). Su estado natural puede ser sólido y semisólido (asfalto, bitumen), líquido (crudo) o gaseoso (gas natural), dependiendo de la naturaleza y concentración de los compuestos químicos que lo constituyen (figura 1) (Tissot y Welte, 1984).

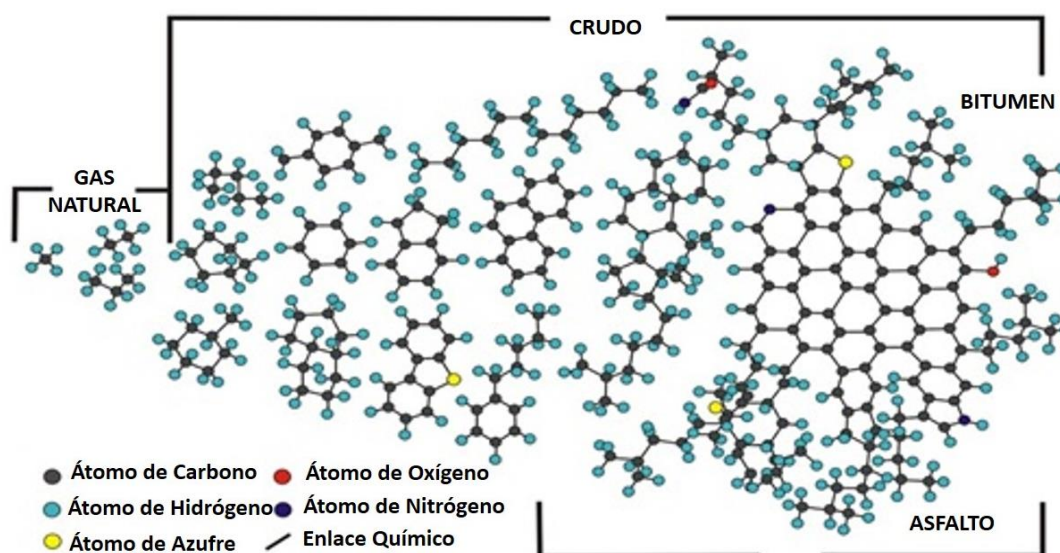


Figura 1. Ejemplos de compuestos orgánicos en el petróleo. Tomado de U.S. Geological Survey (2016).

La importancia económica del petróleo y los problemas asociados con su producción, han estimulado el interés en su origen y los factores que controlan sus propiedades físicas y su composición química (Yen *et al.*, 1984).

Actualmente, se acepta que el petróleo es de naturaleza orgánica. Se encuentra en los poros de rocas yacimiento, en donde se ha almacenado como consecuencia de largos procesos que incluyen su generación a partir del craqueo de la materia orgánica (querógeno) presente en la roca fuente bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, su migración a través de rocas permeables y finalmente su entrapamiento o acumulación en lugares de confinación denominados trampas, que poseen barreras impermeables que impiden su movimiento (Barker, 1984).

El proceso de transformación de la materia orgánica en hidrocarburos de acuerdo con Tissot y Welte (1984), se divide en tres etapas: diagénesis, catagénesis y metagénesis (figura 2). Estas divisiones no poseen límites exactos, van a depender de varios factores como: ambiente de sedimentación, gradiente geotérmico, tipo de materia orgánica, concentración de oxígeno, longitud de la columna de agua y límite óxico-anóxico (Peters *et al.*, 2005).

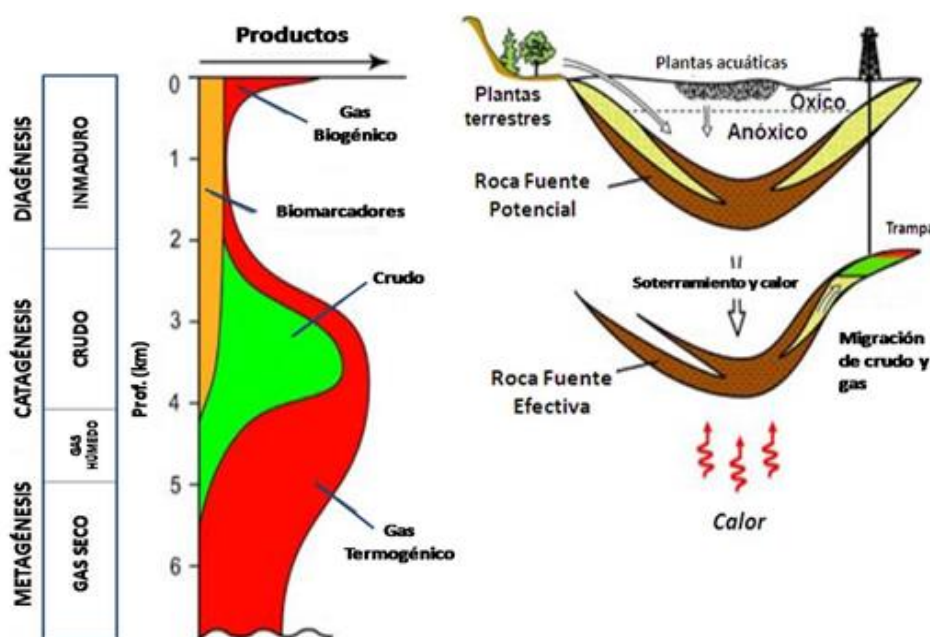


Figura 2. Evolución general de la materia orgánica. Tomado de Peters *et al.* (2005).



Todas estas etapas deben ser consideradas como un proceso continuo desde que los constituyentes de la biomasa mueren hasta el final de la metagénesis, por lo tanto el paso entre una y otra etapa puede ser descrito basado en los cambios de estructura y composición química del querógeno (Vandenbroucke y Largeau, 2007).

En términos generales la materia orgánica puede clasificarse como inmadura, madura o sobremadura, dependiendo de su relación con la ventana del petróleo, inmadura sería aquella materia orgánica que ha sido afectada por la diagénesis incluyendo alteraciones biológicas, físicas y químicas, pero sin un pronunciado efecto de la temperatura. Madura sería la materia orgánica afectada por procesos térmicos en un rango de temperatura entre diagénesis y metagénesis equivalente a la zona de generación de petróleo. Sobremadura es aquella que ha sido calentada a tan altas temperaturas que ha sido reducida a un residuo pobre en hidrógeno capaz de generar solo pequeñas cantidades de hidrocarburos gaseosos (Tissot y Welte, 1984).

El querógeno es el producto final de la etapa de diagénesis, constituyendo el material a partir del cual se forman los hidrocarburos líquidos y gaseosos, se genera a partir de las sustancias húmicas que son sedimentadas y sometidas a un incremento de presión y temperatura, que originan los procesos de policondensación e insolubilización de la materia orgánica (Killops y Killops, 2005).

De manera operacional, el querógeno puede definirse como la materia orgánica que constituye a las rocas sedimentarias y que es insoluble en medio ácido, básico y en solventes orgánicos (Tissot y Welte, 1984).

Tissot y Welte (1984) proponen tres tipos de querógeno (I, II y III) considerando el tipo de materia orgánica preservada y su proveniencia. Esta clasificación, sin embargo fue expandida hasta tipo IV (tabla 1), debido a que en algunos casos, se tenían características que no coincidían con las asociadas a los tres tipos previamente establecidos. Además si se considera la concentración de azufre, Orr (1985) define un quinto tipo de querógeno, el tipo II-S.

Tabla 1. Tipos de querógeno y su relación con la materia orgánica. Tomado de López (2006).

Tipo de Querógeno	Material Fuente	Ambiente general de depositación
I	Principalmente material algal de origen bacterial	Lacustre
II y IIS	Mezcla de zooplancton, fitoplancton y bacterias	Marino
III	Plantas superiores	Terrestre
IV	Material oxidado y retrabajado	Varios

Se distinguen así cinco tipos de querógenos denominados I, II, IIS, III y IV. Conforme aumenta su madurez térmica, los distintos tipos experimentan una ruta de evolución que puede ser descrita a través de las variaciones en las relaciones interelementales H/C y O/C en lo que se conoce como diagrama de van Krevelen (figura 3) (Tissot y Welte, 1984).

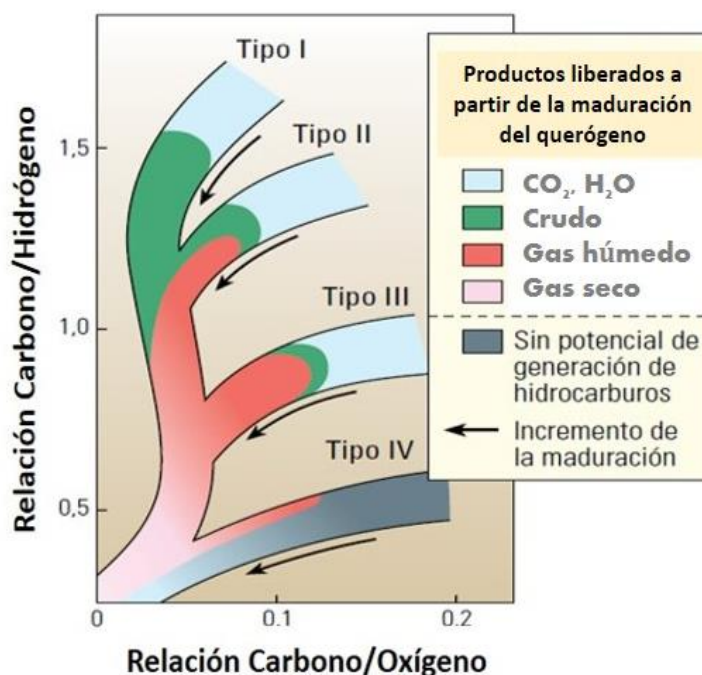


Figura 3. Esquema general de la evolución del querógeno mostrado sobre el diagrama de van Krevelen. Tomado de McCarthy *et al.* (2011).



Las evidencias geológicas y geoquímicas en estudios de petróleo, muestran que tanto la naturaleza física como la composición química del petróleo son determinadas inicialmente por el tipo de materia orgánica sedimentada en la roca fuente donde el petróleo es generado (Donaldson *et al.*, 1984; Hunt, 1996).

Una roca fuente puede definirse como cualquier roca de grano fino, rica en materia orgánica, que puede generar petróleo dada una suficiente exposición al calor y a la presión. Su potencial para la generación de petróleo se relaciona directamente con su volumen, riqueza orgánica y madurez térmica. Estas características en las rocas permitan la migración y el posterior entrapamiento de los hidrocarburos generados, para formar las acumulaciones de importancia económica que se definen como yacimientos (McCarthy *et al.* 2011).

Lo anterior es esencial para uno de los conceptos más fundamentales de la exploración de hidrocarburos, el sistema petrolero (Magoon y Dow, 1994). Este concepto da cuenta de la generación, expulsión, migración y acumulación del crudo y el gas; y la roca fuente constituye su base. En los sistemas petroleros convencionales, la roca de sobrecarga soterra a la roca fuente hasta las profundidades en las que se origina el petróleo. El petróleo generado por la roca térmicamente madura es expulsado hacia el interior de una capa productora porosa y permeable, y luego migra hacia una roca yacimiento en la que es entrapado estructural o estratigráficamente por debajo de un sello impermeable (Magoon y Dow, 1994; Al-Hajeri *et al.*, 2009).

Un sistema petrolero convencional requiere entonces cuatro componentes: roca fuente, roca yacimiento, trampa y sello; y dos procesos: generación y migración del petróleo (figura 4). La secuencia cronológica entre la migración del petróleo y la formación del yacimiento, la trampa y el sello, también es crucial. Los sistemas no convencionales requieren como mínimo la depositación de la roca fuente y la suficiente sobrecarga para lograr la madurez asociada con la temperatura (McCarthy *et al.* 2011).

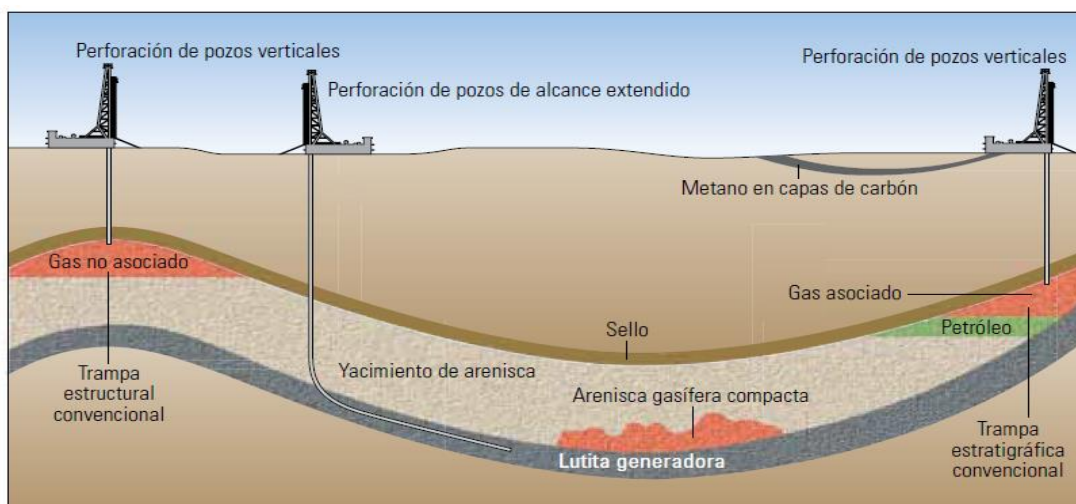


Figura 4. Sistema petrolífero convencional. Tomado de McCarthy et al. (2011).

Una vez que el crudo se ha acumulado en el yacimiento puede ser afectado por procesos de alteración que cambian sus características. Entre los cuales destacan: biodegradación, lavado por aguas, alteración térmica, desasfaltación, segregación gravitacional y fraccionamiento evaporativo (figura 5) (Waples, 1981; Tissot y Welte, 1984).

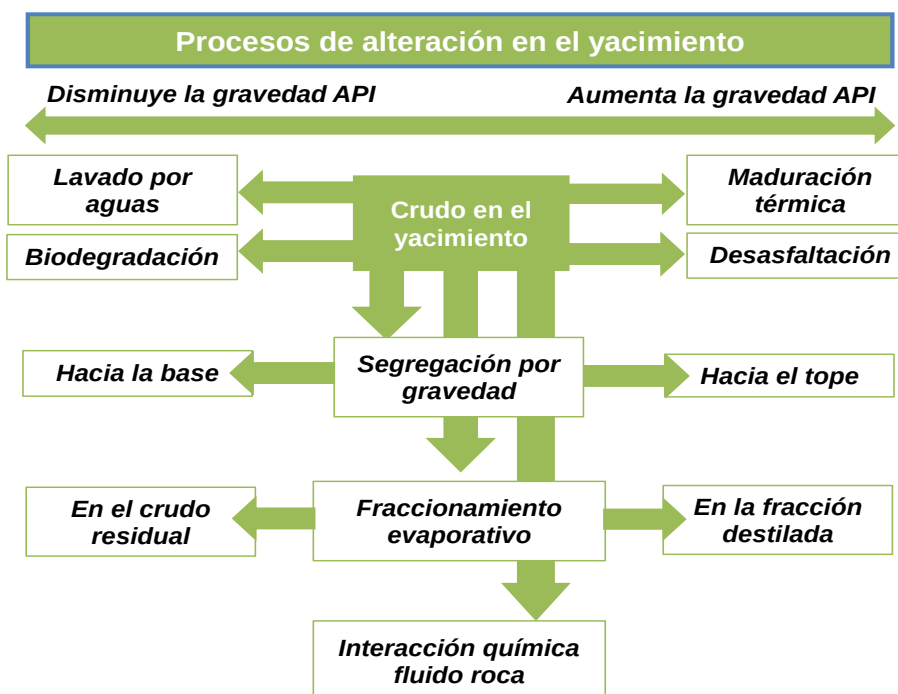


Figura 5. Procesos de alteración del crudo. Tomado de Waples (1981).

3.2 Crudo: concepto, composición y clasificación

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos que existe en la fase líquida de los yacimientos de petróleo impregnando rocas permeables y porosas y que permanece líquido a presión atmosférica después de pasar a la superficie. Puede variar en composición química, viscosidad y gravedad API debido a las diferentes circunstancias en que se ha formado y acumulado (Selley, 1997).

Los elementos predominantes son el carbono y el hidrógeno, apareciendo también azufre, nitrógeno, oxígeno y en menor cantidad metales como vanadio y níquel. La abundancia de metales es variable, pero generalmente alta en crudos ricos en azufre, donde el vanadio predomina sobre el níquel (tabla 2) (Hunt, 1996). Todos estos elementos están combinados formando una compleja mezcla de componentes orgánicos, desde estructuras tan sencillas como el metano hasta macromoléculas complejas como los asfaltenos, cuyas estructuras (en muchos casos) aún no han sido establecidas con el grado de exactitud y confiabilidad requeridas (Podgorski *et al.*, 2013).

Tabla 2. Composición química del crudo comparada con gas. Tomado de Hyne (2001).

Elemento	Concentración	
	Crudo	Gas
Carbono	84-87%	65-80%
Hidrogeno	11-14%	1-25%
Azufre	0,06-2%	0-0,2%
Nitrógeno	0,1-2%	1-15%
Oxígeno	0,1-2%	0%
Vanadio	5-1300 ppm	NA
Níquel	1-150 ppm	NA
NA= No aplica		

La composición en fracciones constituyentes del crudo (SARA) consta de hidrocarburos saturados y aromáticos, y compuestos orgánicos heteroatómicos poliaromáticos de estructura compleja y alta masa molecular, denominados resinas y asfaltenos, cuyas moléculas contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (Tissot y Welte, 1984).

Los hidrocarburos saturados, contienen enlaces sencillos y están divididos en alcanos acíclicos o alifáticos (lineales y ramificados) y cicloalcanos (o naftenos). Los alcanos lineales usualmente predominan en crudos, con abundancia entre C₆-C₈. Por su parte los hidrocarburos aromáticos contienen dobles enlaces conjugados e incluyen todos aquellos con al menos un anillo de benceno sustituidos. Las resinas y los asfaltenos son las fracciones más polares, moléculas policíclicas de alta masa molecular donde se encuentra asociada la mayoría del nitrógeno, oxígeno y azufre; son comúnmente llamados compuestos NSO (Killops y Killops, 2005).

La separación de crudos en sus fracciones constituyentes “SARA” (figura 6), es un paso esencial en los estudios de geoquímica orgánica y se lleva a cabo atendiendo a diferencias en sus polaridades, con el objetivo de concentrar compuestos de interés como los biomarcadores de la fracción de saturados y los biomarcadores y marcadores de la fracción de aromáticos (Leal *et al*, 2011).

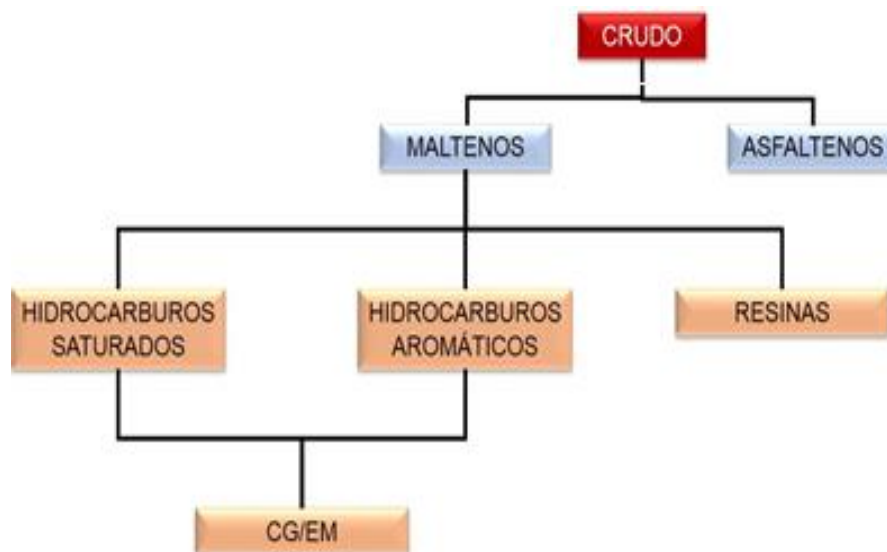


Figura 6. Esquema general de análisis de crudo y separación SARA en sus fracciones constituyentes. Modificado de Tissot y Welte (1984).

Una vez separadas las fracciones SARA, los crudos pueden ser clasificados de acuerdo a las cantidades relativas de estos compuestos y es posible construir diversos diagramas ternarios, entre ellos el que permite distinguir entre crudos normales y biodegradados (figura 7).

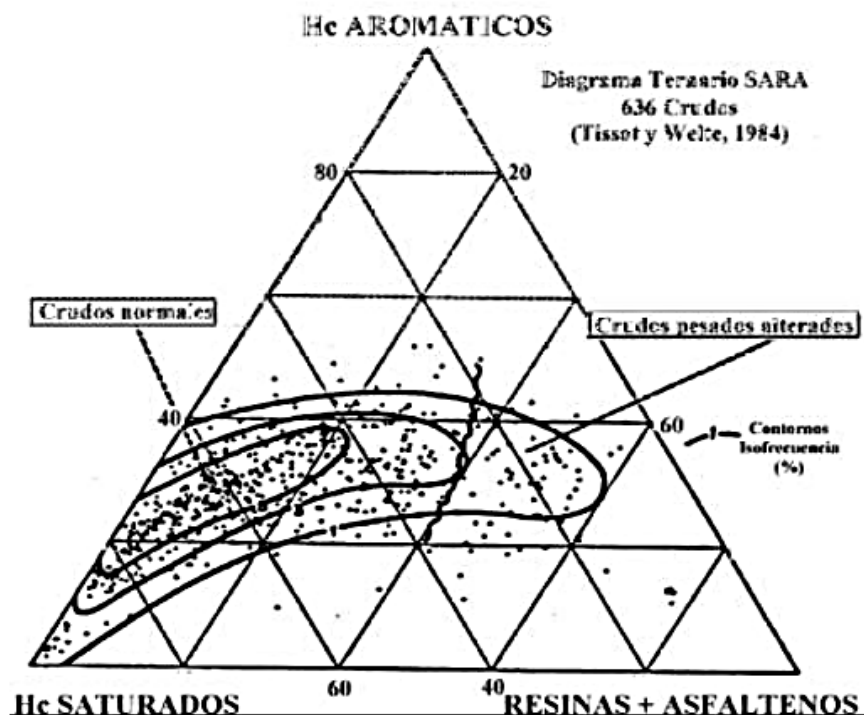


Figura 7. Clasificación de los crudos a partir de su composición SARA. Tomado de Tissot y Welte (1984).

El crudo también puede ser clasificado mediante diversos sistemas, los cuales están basados en una propiedad (física o química) en específico. Uno de los sistemas de clasificación más utilizados es el propuesto por el Instituto Americano del Petróleo el cual se fundamenta en la gravedad específica a temperatura ambiente del crudo en relación al agua (gravedad API). Según esta clasificación, el crudo puede ser dividido en: condensados, livianos, medianos, pesados y extrapesados (tabla 3).

Tabla 3. Clasificación del petróleo de acuerdo a la gravedad API. Tomado de López (2006).

Gravedad API	Petróleo
> 40,1	Condensado
40 a 30,1	Liviano
30 a 22,1	Mediano
22 a 10	Pesado
< 10	Extrapesado



3.3 Biomarcadores

Los biomarcadores, también conocidos como marcadores biológicos, son “moléculas fósiles” que están presentes en muestras geológicas cuya estructura puede relacionarse de forma directa con sus precursores biológicos, como fitoplancton, zooplancton, algas, bacterias y plantas superiores, debido a la preservación con pocos cambios de su estructura básica, a través del registro geológico, es decir, a lo largo de la diagénesis y la mayor parte de la catagénesis (Mackenzie, 1984). Al estar enlazados a la materia orgánica, los biomarcadores van a verse afectados por los mismos procesos de desfuncionalización que ésta sufre, generando hidrocarburos y disminuyendo las concentraciones de los grupos funcionalizados (Killops y Killops, 2005).

Para algunas clases de biomarcadores se ha establecido una relación definitiva precursor-producto, por ejemplo las vías por las cuales los esteroides son convertidos en esteranos han sido estudiadas en gran detalle y muchas de las reacciones de conversión están bien documentadas. En otros casos la situación no es clara y se han inferido rutas tentativas de conversión pero se requiere la realización de más investigaciones para dilucidar las reacciones que sufren los biomarcadores después de la sedimentación (Philp, 1985).

Los biomarcadores se encuentran presentes en las muestras geológicas, en concentraciones menores al 1%, formando parte de mezclas orgánicas complejas que están constituidas por carbono, hidrógeno y otros elementos (O, S, N) y se hallan en las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias, sedimentos, crudos y bitúmenes. El análisis de biomarcadores es una herramienta altamente utilizada en los estudios de caracterización de hidrocarburos y de correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente. Las aplicaciones más comunes son: distinción del tipo de materia orgánica precursora, las condiciones paleoambientales y el grado de madurez de una muestra de crudo o roca fuente (Peters *et al.*, 2005).

Para lograr detectarlos es necesario, primero, separar el crudo en sus fracciones constituyentes utilizando cromatografía líquida. Una vez obtenidas las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos, esta puede ser analizada por la técnica analítica llamada cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM), que permite identificar y cuantificar de manera precisa los biomarcadores presentes en crudos aun cuando se encuentren en baja concentración. Al monitorear únicamente la variación en intensidad de los iones característicos para los diferentes biomarcadores, en lugar de adquirir un espectro de masas completo en cada barrido, la sensibilidad del espectrómetro se incrementa en varios órdenes de magnitud. Este modo de detección se conoce como monitoreo de iones seleccionados (SIM, por sus siglas en inglés) y la gráfica resultante que relaciona la intensidad de un ion particular en función del tiempo de retención, se conoce como fragmentograma, el cual permite conocer el número de carbonos de cada isómero y la distribución de éstos en una familia particular de biomarcadores (García *et al.*, 1999; Peters *et al.*, 2005; López, 2013).

Los biomarcadores comprenden familias químicas muy diversas e incluyen desde estructuras muy simples hasta compuestos muy complejos, lográndolos incluir en tres grandes grupos: los biomarcadores acíclicos como los *n*-alcanos e isoprenoides, biomarcadores cíclicos como los terpanos y esteranos y los biomarcadores aromáticos como los esteranos monoaromáticos y triaromáticos (López, 2006). La tabla 4 presenta las relaciones masa/carga más utilizadas para la identificación de los biomarcadores.

Tabla 4. Iones comunes utilizados para la identificación de biomarcadores. Tomado de López (2013).

Grupo	Compuestos	m/z
Biomarcadores acíclicos	<i>n</i> -alcanos, isoprenoides	99, 113
Biomarcadores cíclicos	Terpanos tricíclicos,	191
	tetracíclicos y pentacíclicos	177
	25-norhopanos	217, 218
	Esteranos	259
	Diasteranos	412
Biomarcadores aromáticos	Esteranos monoaromáticos	253
	Esteranos triaromáticos	231

A continuación serán considerados los biomarcadores de especial interés para la presente investigación.

3.3.1 Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados

3.3.1.1 *n*-alcanos

Los *n*-alcanos son hidrocarburos saturados, dispuestos en cadenas lineales (figura 8). Su uso como biomarcadores se debe a que proveen información sobre la fuente de materia orgánica (Philp, 1985) y madurez térmica (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005). Pueden ser analizados por cromatografía de gases con detector FID o CG-EM en el $m/z = 99$ o 113 (Peters *et al.*, 2005).

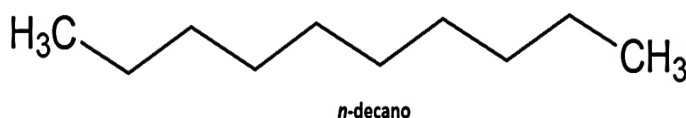


Figura 8. Tipos de *n*-alcanos o parafinas.

La distribución de *n*-alcanos permite determinar la fuente de la materia orgánica, para crudos de madurez temprana, debido a que la materia orgánica de origen marino poseerá una alta predominancia de *n*-alcanos de bajo masa molecular ($n < C_{25}$), con un máximo característico en C_{15} - C_{17} . La materia orgánica mixta (mezcla de materia orgánica marina y terrestre) posee una distribución bimodal, con un máximo característico en C_{15} - C_{17} y C_{27} - C_{29} y la materia orgánica terrestre posee una distribución de *n*-alcanos de mayor masa molecular ($n > C_{25}$) con máximo entre C_{27} , C_{29} , C_{31} y C_{33} (Tissot y Welte, 1984; Peters y Moldowan, 1993).

A partir de la distribución de *n*-alcanos también se puede evaluar la predominancia en carbono par o impar que permite reconocer el nivel de madurez térmica de la roca fuente que dio origen al crudo y se calcula mediante las relaciones índice preferencial de carbono y predominancia par-impar (CPI y OEP por sus siglas en inglés) (tabla 5) (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al.*, 2005).

Tabla 5. Índices usados para determinar la predominancia par o impar.

Ecuaciones	Índices	Autor
[Ec. 1]	$CPI (a) = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$	Bray y Evans, 1961 <u>en</u> Tissot y Welte, 1984
[Ec. 2]	$CPI (b) = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}}$	Philippi, 1965 <u>en</u> Tissot y Welte, 1984
[Ec. 3]	$CPI (1) = \frac{2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{[C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{23}]}$	Peters <i>et al</i> , 2005
[Ec. 4]	$OEP (1) = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22} + 4C_{24})}$	Scalan y Smith, 1970 <u>en</u> Peters <i>et al</i> , 2005
[Ec. 5]	$OEP (2) = \frac{(C_{25} + 6C_{27} + C_{29})}{(4C_{26} + 4C_{28})}$	Peters <i>et al</i> , 2005

Estos índices están basados en el hecho de que los *n*-alcanos impares y pares sintetizados por los organismos, en condiciones subóxicas durante la sedimentación pueden descarboxilarse generando *n*-alcanos con número de átomos de carbono impar y en condiciones anóxicas pueden reducirse, generando *n*-alcanos con número de átomos de carbono par. Adicionalmente, durante la catagénesis el craqueo térmico del querógeno genera nuevos *n*-alcanos sin predominancia específica, perdiéndose de este modo, la predominancia par/impar heredada de los organismos vivos (Peters *et al.*, 2005).

Para las relaciones CPI y OEP, se considera que valores > 1 (predominancia impar) o valores < 1 (predominancia par), indican baja madurez térmica, aunque crudos asociados a secuencias de carbonatos, podrán tener valores inferiores a 1. Sin embargo, para ambos casos, los crudos maduros estarán caracterizados por resultados cercanos a 1 (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, 2005); así como, en crudos que hayan sufrido procesos de alteración en el yacimiento tales como biodegradación y lavado por aguas (Peters *et al.*, 2005).

3.3.1.2 Isoprenoides

Son alcanos ramificados acíclicos que están formados por combinaciones de unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) (figura 9a). Los dos isoprenoides más abundantes en crudos y bitúmenes son el pristano C_{19} (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) (figura 9b) y el fitano C_{20} (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) (figura 9b). Pueden ser analizados por cromatografía de gases con detector FID o CG-EM en el $m/z=99$ o 113 (Peters *et al.*, 2005).

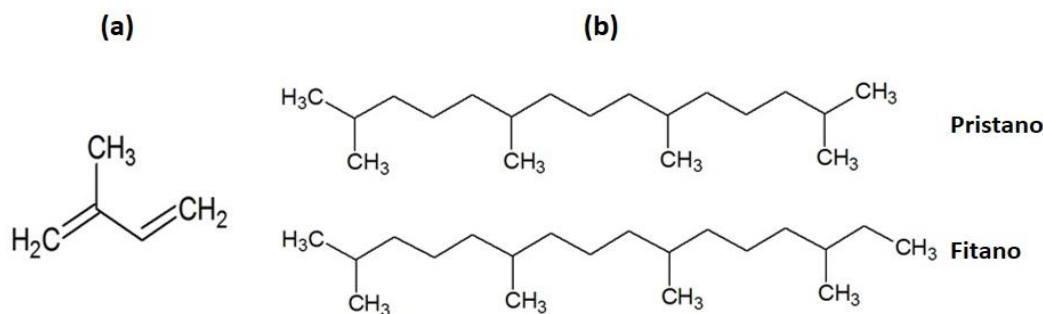


Figura 9. (a) Estructura del isopreno y (b) Estructura de los isoprenoides más abundantes en crudos.

Comúnmente se asume que la mayor fuente de estos compuestos es la cadena fitol de la clorofila (diterpeno) (Peters *et al.*, 2005). Aunque se conocen fuentes alternativas de precursores de pristano y fitano que incluyen lípidos bisfitano de bacterias halofílicas como fuente para el fitano y zooplancton como fuente para el pristano (Goossens *et al.*, 1984; Frimmel *et al.*, 2004).

En ambientes reductores (tipo deltaico o marino), el fitol es hidrogenado para producir dihidrofitol y luego es sometido a un proceso de reducción a partir del cual se obtiene el compuesto fitano (C_{20}). En ambientes subóxicos o disóxicos (pantanos), el fitol es oxidado a ácido fiténico, el cual luego sufre una descarboxilación, eliminando CO_2 para producir pristeno y este se reduce al isoprenoide pristano (C_{19}). Se considera que el pristano y el fitano son productos derivados de la diagénesis de la cadena lateral del fitol encontrado en la clorofila y su abundancia dependerá de las condiciones redox del ambiente de sedimentación (figura 10). Sin embargo, la degradación de la clorofila y el fitol es extremadamente compleja y muchos procesos intermedios están involucrados (Didyk *et al.*, 1978).

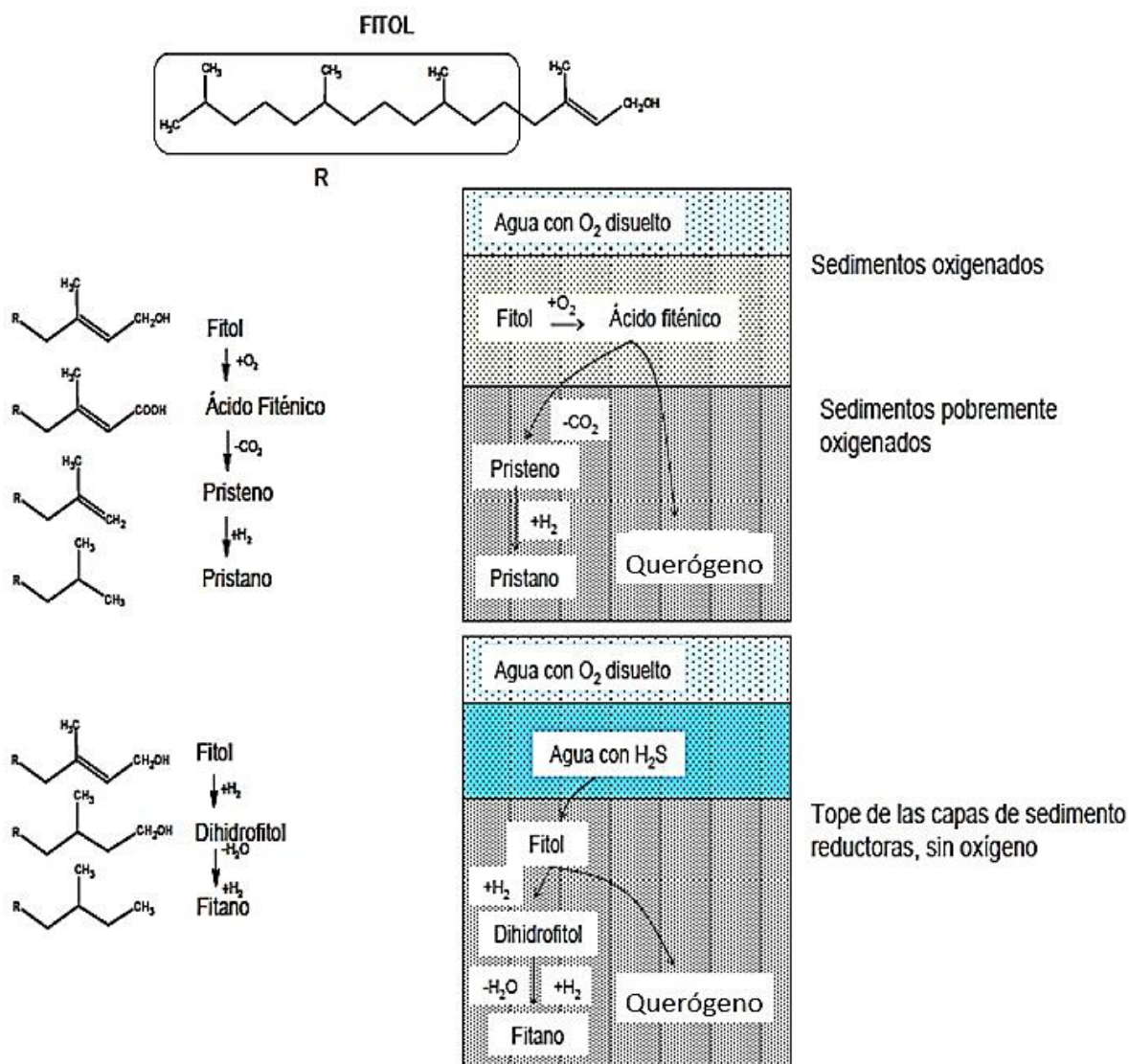


Figura 10. Proceso de transformación del fitol a isoprenoides C₁₉ y C₂₀ en medios reductores y oxidantes. Modificado de Tissot y Welte (1984).

Por lo tanto, la relación pristano/fitano (Pri/Fit) se emplea como indicador de condiciones redox del ambiente de sedimentación de la roca fuente (Brooks *et al.* 1969 en Philp, 1985). En condiciones anóxicas es acumulado fitano sobre pristano (Pri/Fit < 1) y en condiciones subóxicas a disóxicas el pristano es dominante sobre fitano (Pri/Fit > 1), mientras que si la relación Pri/Fit es >3 es indicador de materia orgánica terrígena sedimentada en condiciones óxicas y si Pri/Fit es <0,8 es indicador de materia orgánica marina sedimentada bajo condiciones anóxicas en ambientes carbonáticos o hipersalinos (Peters *et al.*, 2005).

La relación de isoprenoides Pri/Fit también es afectada por la madurez térmica y tiene limitantes, por lo que su uso como indicador de condiciones redox debe ser corroborado con otros parámetro de biomarcadores o relacionarse con otras características de la roca fuente (Tissot y Welte, 1984; Peters y Moldowan, 1993).

La relación Pri/Fit en combinación con las relaciones Pri/*n*-C₁₇ y Fit/*n*-C₁₈ han sido usadas en numerosos estudios para obtener información acerca de la madurez térmica de crudos y bitúmenes (Tissot y Welte, 1984).

Las relaciones Pri/*n*-C₁₇ y Fit/*n*-C₁₈ disminuyen con el incremento en la madurez térmica del crudo, debido a la tendencia creciente de generación de *n*-parafinas a partir del craqueo extensivo del querógeno y el bitumen. También estas relaciones aumentan con el incremento progresivo en la biodegradación (sirven como indicadores de biodegradación incipiente), debido a la pérdida de *n*-alcanos por acción de las bacterias (Tissot y Welte, 1984). Hunt (1996) elaboró un gráfico de Pristano/*n*-C₁₇ vs. Fitano/*n*-C₁₈ (figura 11), la cual permite clasificar crudos y bitumen de acuerdo a su origen, incluyendo el nivel de óxido-reducción de su paleoambiente depositacional.

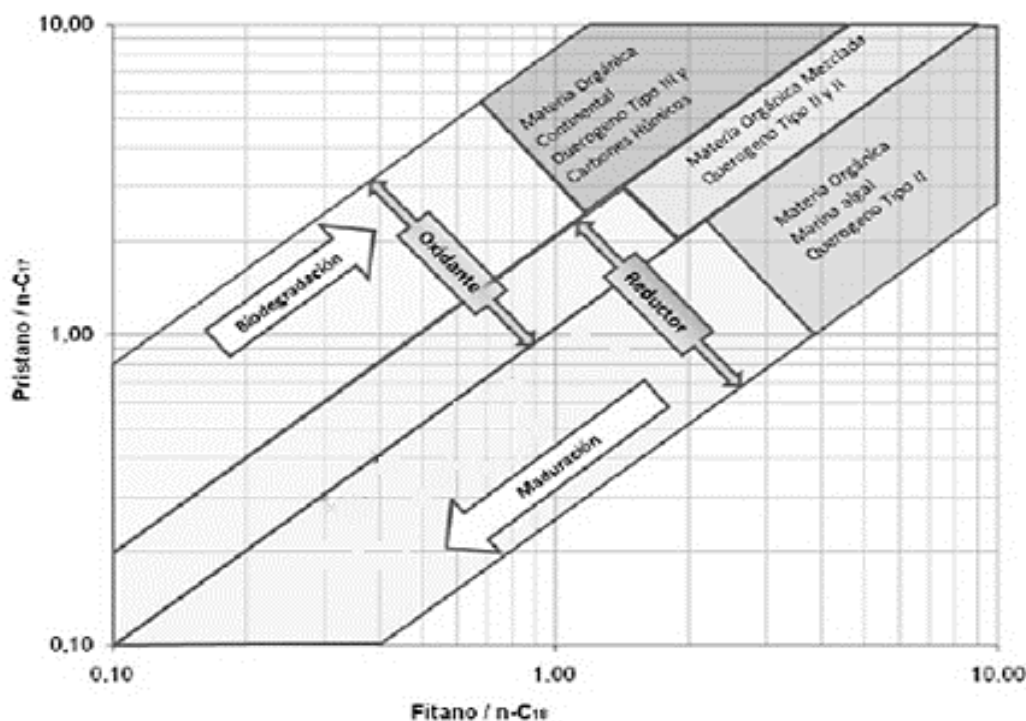


Figura 11. Gráfico de Fit/*n*-C₁₈ vs. Pri/*n*-C₁₇ de los crudos bajo estudio. Modificado de Hunt (1996).



3.3.1.3 Isoprenoides cíclicos: terpanos

Los isoprenoides cíclicos comprenden una gran variedad de compuestos que forman series homólogas. Se clasifican en terpanos tri-cíclicos, tetracíclicos y pentacíclicos (hopanos y moretanos), de acuerdo con el número de anillos condensados presentes en su estructura. Estos compuestos no existen como tales en la naturaleza, pero están estrechamente relacionados con sus correspondientes precursores, los terpenoides, mismos que están presentes en proporciones variables en muchos organismos (Philp, 1985). Los terpenoides están constituidos por poli-isoprenoides (múltiples unidades de isopreno) y son el producto natural más abundante, cuya fuente principal son las bacterias, cianobacterias, algas y plantas terrestres. Los terpenoides presentan en su estructura grupos funcionales con oxígeno, azufre, halógenos y nitrógeno (Peters *et al.*, 2005).

Los terpanos poseen como característica común un fragmento iónico de m/z 191 que puede ser analizado por CG-EM. (Philp, 1985; Peters y Moldowan, 1993). Hay que destacar que tanto los terpanos tricíclicos como los hopanos y esteranos pueden presentar actividad óptica, lo que sirve para realizar interpretaciones de madurez térmica siendo el isómero biológico el de configuración R (inmaduro, sintetizado por organismos) y el geológico de configuración S (maduro, producto de reacciones de craqueo térmico) (Philp y Oung, 1988). La distribución de los terpanos refleja también el ambiente de depositación y el tipo de materia orgánica precursora. La ventaja de los terpanos es que se encuentran presente en muestras de crudo y bitumen, ya que las bacterias están presentes en sedimentos, por lo tanto muestras de bitumen de diferentes rocas fuente, podrían generar fragmentogramas similares, siempre y cuando el ambiente de depositación y las condiciones hayan sido similares (Philp y Lewis, 1987).

3.3.1.3.1 Terpanos tricíclicos

Los terpanos tricíclicos o también llamados triterpanos (figura 12) están relacionados con constituyentes de las membranas celulares de los organismos procariotas, aparecen en el intervalo C_{19} a C_{30} . El compuesto característico es C_{23} , y los

segundos compuestos más abundantes son el C_{24} y C_{21} (Aquino et al., 1983; Peters et al., 2005).

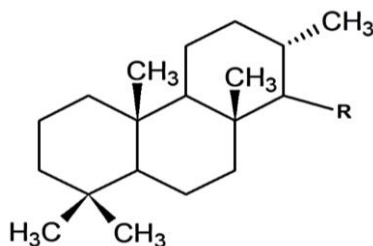


Figura 12. Estructura de los terpanos tricíclicos.

Los terpanos tricíclicos se utilizan para identificar fuente de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez térmica (Peters et al., 2005), por ejemplo:

- El C_{23-3} 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 terrestre.
- La relación C_{26-3}/C_{25-3} permite diferenciar la materia orgánica marina de la lacustre, porque en la lacustre el C_{26-3} es más abundante.
- La concentración de terpanos tricíclicos aumenta con la madurez debido a la pérdida del enlace entre los terpanos tricíclicos con el querógeno y los asfaltenos.
- La representación gráfica de las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} y C_{24-3}/C_{23-3} se usa para inferir la litología de la roca fuente (figura 13).

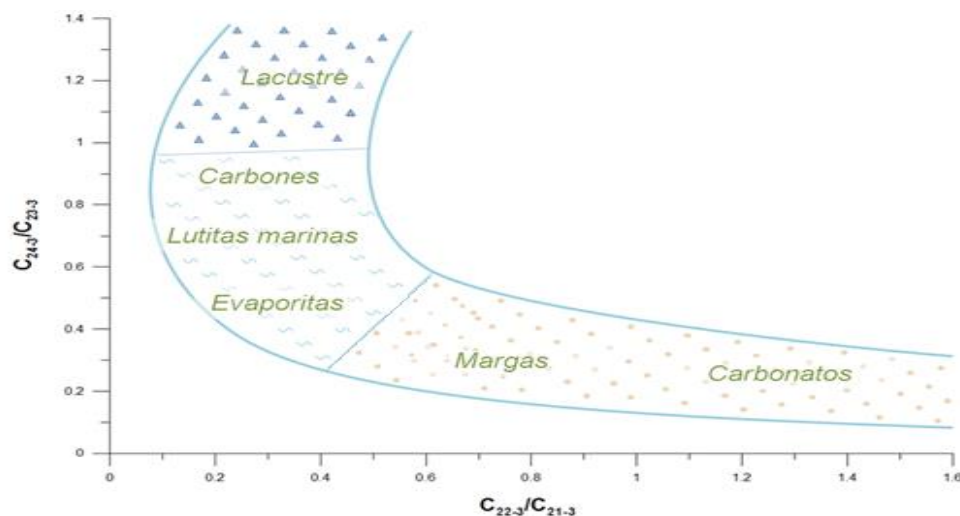


Figura 13. Litología de la roca fuente basada en terpanos tricíclicos. Tomado de Peters et al. (2005).

3.3.1.3.2 Terpanos tetracíclicos

Se ha propuesto que los terpanos tetracíclicos (figura 14) son derivados de la alteración térmica o biológica del anillo terminal de los triterpanos pentacíclicos (hopanos), a pesar de que las bacterias son capaces de sintetizarlos directamente (Aquino *et al.*, 1983).

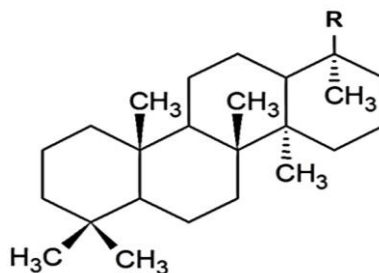


Figura 14. Estructura de los terpanos tetracíclicos.

Scholefield y Whitehurst (1980) encontraron estructuras similares en esponjas lo cual los llevó a concluir que un posible origen de los hidrocarburos tetracíclicos puede ser la diagénesis de los terpanos contenidos en esponjas contemporáneas con la depositación de los sedimentos. Peters y Moldowan (1993) sugieren que la abundancia de los terpanos tetracíclicos de C_{24} y C_{25} - C_{27} en bitumen y crudos suele estar asociada con ambientes evaporíticos y carbonáticos, aunque también se asocian a ambientes con aportes de materia orgánica terrestre y condiciones oxidantes (Philp y Gilbert, 1986).

3.3.1.3.3 Terpanos pentacíclicos

Son un grupo de compuestos formados por seis unidades de isopreno que incluyen a los hopanos (C_{30}) (figura 15), nor-hopanos (C_{28} , C_{29}) y los homohopanos (C_{31} a C_{35}) y se utilizan para identificar fuente de materia orgánica, condiciones redox del ambiente de sedimentación y la madurez (Peters y Moldowan, 1993; Hunt, 1996; Peters *et al.*, 2005). Sus precursores están ampliamente distribuidos en bacterias, cianobacterias (algas verdiazules) y plantas terrestres como: árboles tropicales, algunas gramíneas, líquenes y helechos (Philp, 1985).

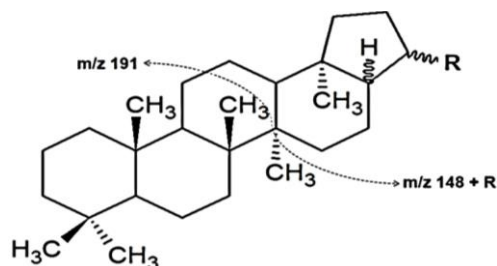


Figura 15. Estructura de los terpanos pentacíclicos tipo hopano.

Algunas de las relaciones basadas en este tipo de compuestos, las cuales se usan con el fin de caracterizar muestras de crudo y bitumen son las siguientes (Peters y Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005):

- **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. El índice de gammacerano se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{Ec.6}] \quad \%IG = \frac{\text{Gammacerano}}{\text{Gammacerano} + C_{30}\text{Hopano}} \times 100$$

3. El patrón de distribución en forma de escalera de los homohopanos (C_{31} a C_{35}) indica condiciones disóxicas a subóxicas ($C_{34} > C_{35}$), mientras que un patrón en "V" corresponde a condiciones anóxicas o euxínicas ($C_{35} > C_{34}$).

- **En cuanto a la fuente de materia orgánica y tipo de roca**

1. La relación Ts/Tm es baja en calizas pobres en arcillas ($<0,30$) y alta en rocas siliciclásticas ($>0,30$).
2. La presencia de $18\alpha(H)$ -oleanano es usado como marcador de origen continental debido a que solo está presente en plantas superiores (angiospermas) del Cretáceo Tardío o más jóvenes. Cuando el oleanano se encuentra presente en una muestra el ambiente de formación puede ser catalogado como continental o mixto, sin embargo su ausencia no excluye la posibilidad de contribución de materia orgánica continental. El ácido oleanólico que se encuentra en cantidades

relativamente altas en plantas superiores es el precursor de este triterpenoide. El índice de oleanano se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$[\text{Ec.7}] \quad \% \text{IO} = \frac{18\alpha(\text{H}) + 18\beta(\text{H}) - \text{oleanano}}{\text{C}_{30}\text{Hopano}} \times 100$$

3. El C_{31} y C_{30} son de utilidad para la distinción entre origen lacustrino y marino; ya que los crudos de origen marino suelen tener valores mayores de $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}$ respecto a crudos de origen lacustrino ($>0,25$).

- **Con respecto a la madurez térmica**

1. Las relaciones ($\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$) incrementan con la madurez térmica. El Ts ($18\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano) es más estable a la madurez térmica que el Tm ($17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-trisnorhopano), sin embargo esta relación puede variar con las facies orgánicas dependiendo de la litología, salinidad y condiciones de Eh-pH. Por consiguiente, la relación aplicada como parámetro de madurez debe usarse con igual litología. Esta diferencia es adjudicada al hecho de que la formación de Tm ocurre durante la diagénesis temprana y por tanto resulta menos resistente a la degradación que Ts.
2. El Índice de homohopanos para C_{31} o C_{32} (ecuación 8) incrementa desde 0,00 hasta 0,62 durante la madurez térmica por la mayor estabilidad térmica del isómero 22S en comparación con el 22R. El valor de equilibrio de la isomerización está entre 0,57 y 0,62 y se alcanza en una etapa temprana de generación de petróleo, por tal motivo este parámetro debe ser usado con cautela en muestras maduras a sobremaduras y calibrar con otros parámetros.

$$[\text{Ec.8}] \quad \text{IH} = \frac{22\text{S}}{(22\text{S}+22\text{R})}$$

3. La relación moretanos/hopanos disminuye con el incremento de la madurez térmica y se calcula mediante la ecuación 9:

$$[\text{Ec.9}] \quad \text{M/H} = \frac{17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H}) - \text{C}_{30} \text{ Moretanos}}{17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H}) - \text{C}_{30} \text{ Hopanos}}$$

3.3.1.4 Esteranos

Los esteranos, al igual que los terpanos, no existen como tales en los organismos vivos. Tienen como principales precursores a los esteroides (figura 16) producidos en la biosfera (algas, animales y plantas superiores) (Mackenzie *et al.*, 1982).

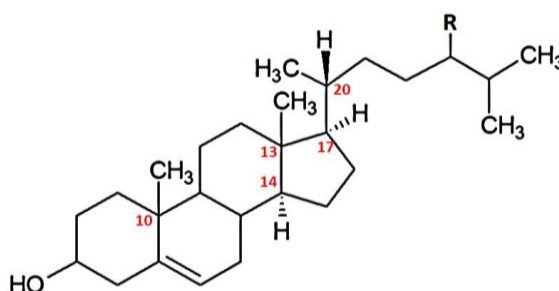


Figura 16. Estructura de un esteroide.

Durante la diagénesis, o durante la catagénesis, los esteroides sufren desfuncionalización e hidrogenación originando compuestos saturados llamados esteranos regulares que presentan la misma configuración isomérica del isómero biológico (14 α , 17 α , 20R) (figura 17a). Luego estos esteranos regulares sufren transposiciones de los grupos metilo que se encuentran en los carbonos 10 y 13, a las posiciones 5 y 14, catalizados por minerales de arcilla, adoptando la configuración más estable termodinámicamente (14 β , 17 β , 20S), dando lugar a los compuestos resultantes que se conocen como diasteranos o esteranos rearrreglados (figura 17b) (Peters *et al.*, 2005).

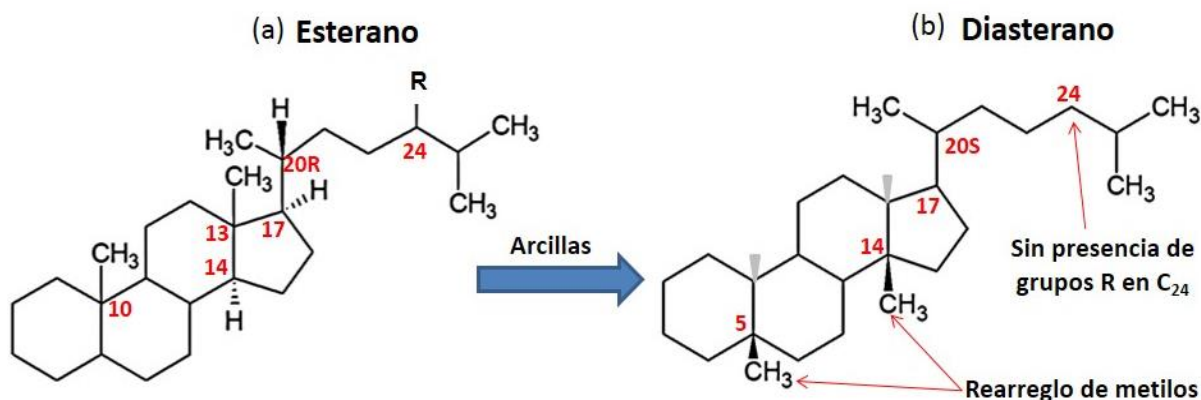


Figura 17. Estructura del esteroide regular y del diasterano.



Los esteranos se identifican en el fragmentograma de masas m/z 217 y 218, pero el ión de m/z 217 es el de mayor abundancia en la fragmentación de estos compuestos y pueden usarse para distinguir diferentes fuentes de materia orgánica, tipo de roca fuente y madurez térmica (Seifert y Moldowan, 1981). Los mismos son descritos a continuación:

Abundancia relativa de los esteranos regulares C_{27} , C_{28} y C_{29}

Los esteranos regulares más utilizados en geoquímica orgánica contienen de 27 a 29 átomos de carbono: C_{27} (colesterol, esterol principal en 35 especies de algas rojas, bacterias, fitoplancton y zooplancton), C_{28} (ergosterol, esterol abundante en cinco especies de algas clorellas, hongos y levadura) y C_{29} (fucosterol, dominante en algas marrones, diatomeas y plantas terrestres) (Moldowan *et al*, 1985; Fleck *et al.*, 2002).

Altas proporciones de esterano C_{29} comparadas con esteranos C_{27} y C_{28} se asocian a materia orgánica de origen terrestre, aunque en ambientes marinos con algas marrones este esterano (C_{29}) puede ser abundante, por lo que no indicaría solamente origen terrestre. Por el contrario altas proporciones del esterano C_{27} sobre los esteranos C_{28} y C_{29} , se asocia a materia orgánica de origen marino (Peters y Moldowan, 1993). Su abundancia relativa en bitúmenes y crudos se utiliza para determinar la fuente de la materia orgánica y la posible litología de la roca fuente precursora, pudiéndose observar en un diagrama triangular de esteranos (figura 18) (Moldowan *et al*, 1985; Peters *et al.*, 2005).

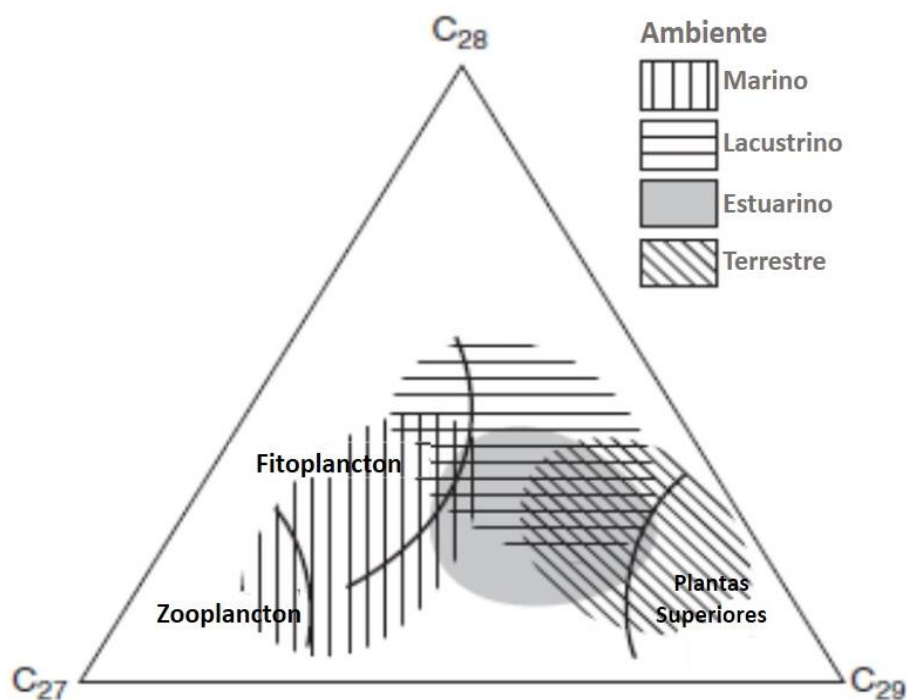


Figura 18. Diagrama triangular de distribución de esteranos. Tomado de Huang y Meinshein (1979) en Killops y Killops (2005).

Relación esteranos regulares/ $17\alpha(\text{H})$ -hopanos

La relación esteranos regulares/ $17\alpha(\text{H})$ -hopanos refleja la naturaleza eucariótica (principalmente algas y plantas superiores) o procariótica (bacterias) de la roca fuente. Además, relaciona crudos de diferente madurez térmica. En esta relación, los esteranos regulares están conformados por los compuestos C_{27} , C_{28} , y C_{29} ($\alpha\alpha\alpha(20\text{S}+20\text{R})$ y $\alpha\beta\beta(20\text{S}+20\text{R})$) y el término $17\alpha(\text{H})$ -hopano consiste de los pseudohomólogos en el intervalo C_{29} - C_{33} incluyendo los epímeros 22S y 22R para C_{31} a C_{33} (Tissot y Welte, 1984; Moldowan *et al.*, 1985)

En general se observa que altas concentraciones de esteranos combinadas con una alta relación esteranos/hopanos (≥ 1) tipifican materia orgánica marina con una contribución mayor de algas planctónicas y bénticas (Moldowan *et al.*, 1985). Por el contrario, una baja concentración de esteranos y valores bajos de la relación esteranos/hopanos indican materia orgánica retrabajada terrígena o terrestre (Tissot y Welte, 1984).

Isomerización de esteranos

Relación esteranos $C_{29}20S$

El proceso de isomerización en los esteranos causa el aumento de la relación $20S/(20S+20R)$ desde 0,00 para sedimentos inmaduros hasta 0,50 con el aumento de la madurez térmica y de, 0,52 a 0,55 cuando se alcanza el equilibrio entre ambos isómeros. Los esteroides precursores solo presentan la configuración R pero progresivamente se va convirtiendo en una mezcla de R y S. Frecuentemente se utilizan los compuestos del $\alpha\alpha C_{29}$ debido a la facilidad para su identificación con CG-EM con el ión m/z 217. Esta relación puede ser afectada por factores diferentes a la madurez térmica, como por ejemplo la biodegradación, esta última reflejada como un aumento de la relación por encima de 0,55 por una probable remoción selectiva por bacterias del epímero $\alpha\alpha 20R$. (Peters *et al.*, 2005). El cálculo de esta relación se realiza con la ecuación 10.

$$[\text{Ec. 10}] \quad C_{29}20S = \frac{20S}{(20S+20R)}$$

Relación esteranos $C_{29}\beta\beta$

La isomerización en las posiciones 14 y 17 en los esteranos regulares $C_{29}20S$ y $20R$ causa el incremento de la relación $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ de valores cercanos a 0,00 hasta alrededor de 0,70 con el incremento de la madurez térmica y alcanza el equilibrio entre 0,67 a 0,71 debido a la mayor estabilidad térmica de los isómeros $\beta\beta$ en comparación con los isómeros derivados biológicamente $\alpha\alpha$. Esta relación parece ser independiente del tipo de materia orgánica y alcanza el equilibrio posterior a la relación $C_{29}20S$ por tanto, es efectiva a niveles más altos de madurez térmica. También puede ser afectada por factores diferentes a la madurez, como la biodegradación (Peters *et al.*, 2005). El cálculo de esta relación se realiza con la ecuación 11.

$$[\text{Ec. 11}] \quad C_{29}\beta\beta = \frac{\beta\beta}{(\beta\beta+\alpha\alpha)}$$

3.3.2 Biomarcadores de la fracción de hidrocarburos aromáticos

Los biomarcadores aromáticos que pueden ser relacionados a esteroides y triterpenoides de material biológico son particularmente útiles debido a que la comparación estructural con sus precursores es posible. Entre los más conocidos y estudiados dentro de la fracción aromática de los crudos están los esteranos monoaromáticos y triaromáticos, los cuales se derivan de la aromatización de los anillos A, B y C de los esteranos y posterior pérdida de la cadena alifática lateral de su estructura durante la catagénesis, o por la alteración de esteroides insaturados o poli-insaturados. Estos compuestos pueden ser utilizados principalmente como indicador de madurez térmica (Seifer y Moldowan, 1978; Mackenzie *et al.*, 1982).

Inicialmente se generan los esteroides monoaromáticos de alta masa molecular (C_{27} , C_{28} y C_{29}) (figura 19a), los cuales con el avance de la madurez térmica sufren la pérdida de la cadena alifática, para producir los esteroides monoaromáticos de baja masa molecular (C_{21} y C_{22}) (figura 19b). Por otro lado, si la aromatización continúa con el incremento de la madurez del crudo, se generan los esteroides triaromáticos (Peters *et al.*, 2005).

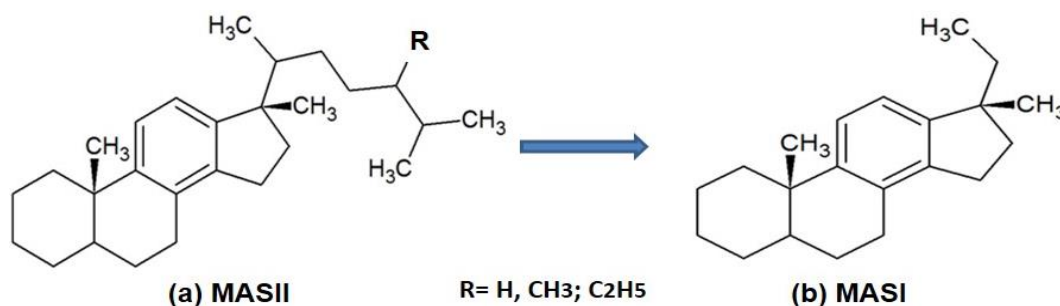


Figura 19. Transformación de MASII a MASI por efecto de la temperatura.

Los esteroides monoaromáticos son detectados en el fragmentograma de m/z 253. Los esteroides monoaromáticos I (21 y 22 átomos de carbono), conocidos como MASI (por sus siglas en inglés) 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 sus siglas en inglés); por lo tanto la relación MAS queda de la siguiente forma (ecuación 12):

$$[\text{Ec. 12}] \quad \text{MAS} = \frac{\text{MASI}}{(\text{MASI} + \text{MASII})}$$

Dónde: $\text{MASI} = \sum(\text{C}_{21} + \text{C}_{22})$ y $\text{MASII} = \sum(\text{C}_{27} + \text{C}_{29})$; esta relación incrementa con el avance de la madurez térmica (Peters *et al.*, 2005).

Por su parte 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).

Los esteroides triaromáticos I (20 y 21 átomos de carbono) (figura 20b), conocidos como TASI (por sus siglas en inglés) se generan a partir del craqueo térmico de la cadena alifática de los esteroides triaromáticos II (26, 27 y 28 átomos de carbono) (figura 20a), conocidos como TASII (por sus siglas en inglés); por lo tanto la relación MAS queda de la siguiente forma (ecuación 13):

$$[\text{Ec. 13}] \quad \text{TAS} = \frac{\text{TASI}}{(\text{TASI} + \text{TASII})}$$

Dónde: $\text{TASI} = \sum(\text{C}_{20} + \text{C}_{21})$ y $\text{TASII} = \sum(\text{C}_{26} + \text{C}_{28})$; esta relación incrementa igualmente con el avance de la madurez térmica (Peters *et al.*, 2005).

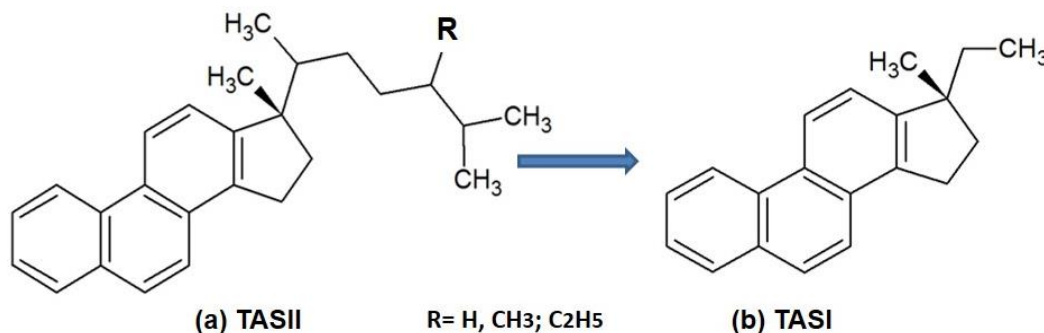


Figura 20. Transformación de TASII a TASI por efecto de la temperatura.



3.4 Marcadores aromáticos

Son hidrocarburos aromáticos cuya estructura no se relaciona con un origen biológico. Se ha demostrado que con el incremento de la madurez térmica de la materia orgánica predominan las especies termodinámicamente más estables en compuestos aromáticos (Killops y Killops, 2005).

Los marcadores aromáticos, son considerados los más útiles para evaluar tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación, litología, madurez térmica de crudos y para correlaciones crudo-crudo, crudo-roca fuente. Los hidrocarburos aromáticos más estudiados que se emplean con regularidad en estudios de caracterización geoquímica de bitumen y crudo, por cromatografía de gases, pertenecen a los hidrocarburos aromáticos que contienen azufre, llamados organosulfurados, los benzotiofenos y dibenzotiofenos, la serie de los naftalenos y los fenantrenos mono y di-sustituidos (Alexander *et al.*, 1985; Radke *et al.*, 1986; Chakhmakchev *et al.*, 1997; van Aarssen *et al.*, 1999).

3.4.1 Fenantreno y sus alquilderivados

El fenantreno (F) y cuatro de sus isómeros metilados (1-MF, 2-MF, 3-MF y 9-MF) (figura 21) se pueden encontrar en crudos y materia orgánica sedimentaria, no se les considera biomarcadores pero se ha propuesto que se relacionan con esteroides y triterpenoides biológicos (Radke y Willsch, 1994), aunque aún no se ha podido explicar su mecanismo de formación (Tissot y Welte, 1984). Se usan para determinar la madurez térmica de bitúmenes y crudos, basado en que sus isómeros presentan distintas estabilidades térmicas (Radke y Welte, 1983; Armstroff *et al.*, 2006).

En muestras de crudos de baja madurez térmica los isómeros 9-MF y 1-MF son los más abundantes, siendo 9-metilfenantreno el isómero predominante. Con el aumento de la madurez, los isómeros 2-MF y 3-MF aumentan su concentración debido a la mayor estabilidad térmica. El fenantreno y metilfenantrenos se detectan en los fragmentogramas m/z 178 y 192 de la fracción aromática de los crudos. (Radke *et al.*, 1986; Budzinski *et al.*, 1995; Nabbefeld *et al.*, 2010).

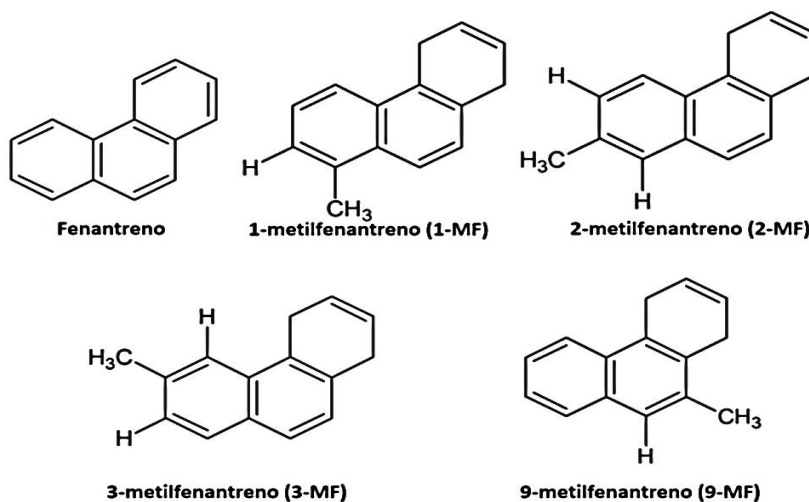


Figura 21. Fenantreno y cuatro de sus cinco homólogos metilados.

Los isómeros del metilfenantreno son utilizados para calcular el índice de metilfenantreno (IMF) mediante la ecuación 14, basados en las concentraciones relativas de cada isómero (Radke y Welte, 1983). Cuando el índice es mayor a la unidad indica una mayor madurez térmica, por el contrario, cuando el IMF es menor a la unidad, el grado de madurez alcanzado por la materia orgánica es menor.

$$[\text{Ec.14}] \quad \text{IMF} = \frac{1,5(2\text{MF} + 3\text{MF})}{(\text{F} + 1\text{MF} + 9\text{MF})}$$

Radke y Welte (1983) demostraron la existencia de una relación lineal entre los valores del IMF y la reflectancia de la vitrinita medida, dentro del intervalo entre 0,65 % y 1,35 %. La relación entre estos parámetros permite estimar el porcentaje de reflectancia de vitrinita calculado para una muestra con un alto grado de precisión. El IMF presenta, una correlación positiva para muestras con valores de reflectancia de vitrinita entre 0,65 y 1,35% (ecuación 15) y una correlación negativa para muestras con reflectancia de vitrinita entre 1,35 y 2,00% (ecuación 16), tal como se muestra en la figura 22. A partir de las ecuaciones de las rectas correspondientes, puede determinarse la reflectancia de la vitrinita calculada (%R_c) (Radke *et al.*, 1983).

$$[\text{Ec. 15}] \quad R_c = 0,60 \text{ IMF} + 0,40 \quad (0,65 \leq R_m \leq 1,35)$$

$$[\text{Ec. 16}] \quad R_c = 0,60 \text{ IMF} + 2,30 \quad (1,35 \leq R_m \leq 2,00)$$

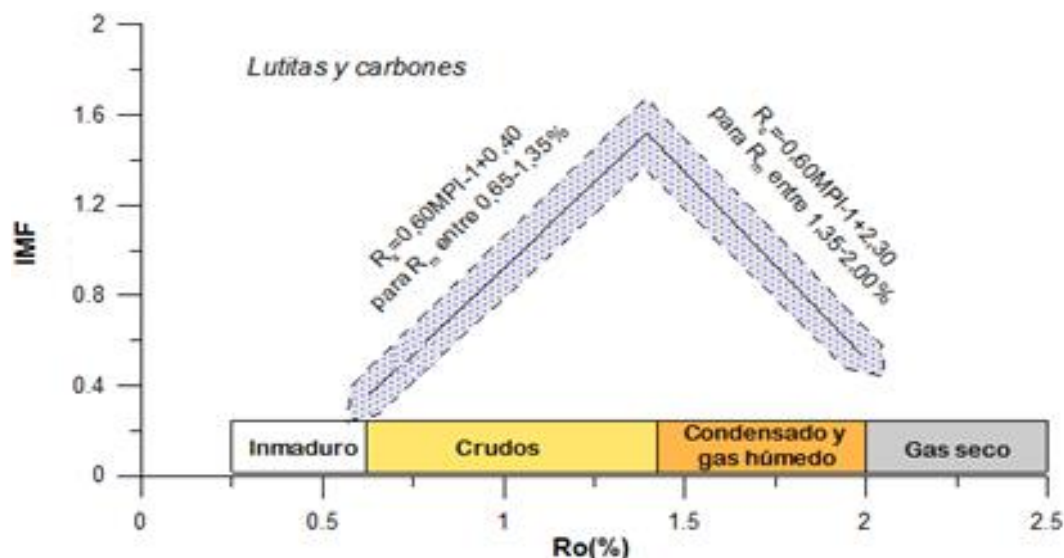


Figura 22. Gráfico para la reflectancia de vitrinita calculada. Modificado de Radke *et al.* (1986).

3.4.2 Compuestos organosulfurados

La familia de los compuestos organosulfurados incluyen al dibenzotiofeno (DBT), metildibenzotiofeno (MDBT) que presenta cuatro isómeros (4-MDBT, 2+3-MDBT y 1-MDBT), dimetildibenzotiofeno (DMDBT) y el trimetildibenzotiofeno (TMDBT). Son abundantes en crudos maduros y se han propuesto como herramientas útiles para evaluación geoquímica. Estos compuestos se observan en los fragmentogramas m/z 184 para el dibenzotiofeno (DBT), m/z 198 para los isómeros del metildibenzotiofeno, m/z 212 para el dimetildibenzotiofeno y m/z 170 para el trimetildibenzotiofeno de la fracción aromática del crudo (Radke, 1987; Hughes, 1984).

Los principales cambios en la distribución de los compuestos organosulfurados inducidos por madurez térmica son (1) descenso relativo de los dibenzotiofenos con respecto a los metildibenzotiofenos, (2) mayor estabilidad térmica del 4-MDBT respecto al 1-MDBT (ecuación 17) y (3) incremento relativo de isómeros di- y trimetildibenzotiofeno (Radke *et al.*, 1983; Hughes, 1984).

$$[\text{Ec. 17}] \quad \text{IMeDBT} = \frac{4\text{-MDBT}}{1\text{-MDBT}}$$

El patrón de distribución de los isómeros del metildibenzotiofeno se usa como indicador de la litología de la roca fuente. Si $4 \text{ MDBT} > 2+3\text{-MDBT} > 1\text{-MDBT}$ (patrón en escalera) la roca fuente es de litología siliciclástica, por el contrario, si $4 \text{ MDBT} > 2+3\text{-MDBT} < 1\text{-MDBT}$ (patrón en V) la roca fuente es de litología carbonática (Hughes, 1984; Hughes *et al.*, 1995).

3.4.3 Naftaleno y sus alquilderivados

La relación entre metilnaftalenos (MN) (ecuación 18) es un indicador útil para la madurez térmica (van Aarssen *et al.*, 1992; Budzinski *et al.*, 1995). El naftaleno alquilado y sus derivados están ausentes o en bajas concentraciones en los sedimentos inmaduros. Sin embargo, con el aumento de la madurez térmica existe un enriquecimiento del isómero termodinámicamente más estable que corresponde a la estructura alquilada en la posición β (Budzinski *et al.*, 1995).

$$[\text{Ec. 18}] \quad \text{RMN} = 2\text{MN}/1\text{MN}$$

Los dimetilnaftalenos (DMN) y trimetilnaftalenos (TMN) también se utilizan como indicadores de madurez térmica basándose en la estabilidad térmica de sus isómeros con el incremento de la madurez a través de las relaciones calculadas con las ecuaciones 19, 20 y 21 (Alexander *et al.*, 1985; Radke, 1987).

$$[\text{Ec. 19}] \quad \text{DMN} = \frac{2,6 (\beta\beta)\text{DMN} + 2,7 \text{DMN}(\alpha\beta)}{1,5 (\alpha\alpha)\text{DMN}}$$

$$[\text{Ec. 20}] \quad \text{TMN1} = \frac{2,3,6 (\beta\beta\beta)\text{TMN}}{1,3,5 (\alpha\beta\alpha)\text{TMN} + 1,4,6 (\alpha\alpha\beta)\text{TMN}}$$

$$[\text{Ec. 21}] \quad \text{TMN2} = \frac{1,2,7 (\alpha\beta\beta)\text{TMN} + 2,3,6 (\beta\beta\beta) \text{TMN}}{1,3,5 (\alpha\beta\alpha)\text{TMN} + 1,3,6 (\alpha\beta\beta)\text{TMN} + 1,4,6 (\alpha\alpha\beta)\text{TMN}}$$

Los fragmentogramas m/z para el naftaleno y sus alquilados (metil-, dimetil- y trimetilnaftalenos) son 128, 142, 156 y 170 respectivamente (Peters *et al.*, 2005).

3.5. Zona en estudio

3.5.1 Geología de la Cuenca Oriental de Venezuela

La Cuenca Oriental es una cuenca tradicional que abarca la Faja Petrolífera del Orinoco y los campos petrolíferos ubicados al norte de ésta. Es la segunda cuenca petrolífera más importante de Venezuela y está ubicada en la región centro-este del país (figura 23). Comprende las zonas petroleras de los estados Guárico, Anzoátegui, Monagas, Sucre y Delta Amacuro, y una extensión menor en el estado Sucre, prolongándose hasta la Plataforma Deltana y Sur de Trinidad. Forma una depresión topográfica y estructural, limitada al sur por el curso del río Orinoco, desde la desembocadura del río Arauca hacia el este de Boca Grande, siguiendo de modo aproximado el borde septentrional del Cratón de Guayana; al oeste por el Arco del Baúl y su conexión estructural con el mencionado cratón, que sigue el curso de los ríos Portuguesa y Pao, y al norte por la línea que demarca el piedemonte meridional de la Serranía del Interior Central y Oriental. Hacia el este la cuenca continúa por debajo del Golfo de Paria, incluyendo la parte situada al Sur de la Cordillera Septentrional de la Isla de Trinidad y se hunde en el Atlántico al este de la costa del delta del Orinoco (González de Juana *et al.*, 1980).



Figura 23. Ubicación geográfica de la Cuenca Oriental de Venezuela. Tomado de García (2007).

Tiene una longitud aproximada de 800 km en sentido oeste-este, una anchura promedio de 200 km de norte a sur y un área total aproximada de 165.000 km² (González de Juana *et al.*, 1980), estas dimensiones ubican a esta cuenca como la primera en extensión superficial de Venezuela, además, es la segunda en orden de importancia y magnitud en América del Sur en cuanto a reservas petrolíferas se refiere (Parnaud *et al.*, 1995). La Cuenca Oriental de Venezuela por sus características tectónicas, estratigráficas y sedimentológicas ha sido dividida en dos subcuencas antepaís (foreland): subcuenca de Guárico al oeste y subcuenca de Maturín al este (figura 24), esta última contiene las reservas más importantes de hidrocarburos livianos y de gas de la región. Ambas se encuentran separadas por estructuras complejas asociadas al sistema de fallas de Úrica, una estructura que estuvo activa desde el Mioceno al Holoceno (Erllich y Barrett, 1992).

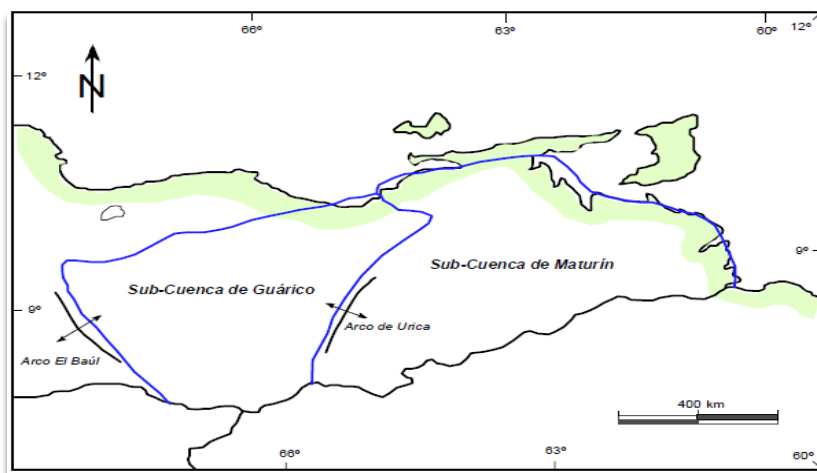


Figura 24. Subcuencas de Guárico y Maturín. Tomado de Erllich y Barrett (1992).

Esta cuenca se desarrolló en el Neógeno sobre un margen pasivo Mesozóico, del cratón de Sudamérica. Su evolución está asociada a la convergencia oblicua entre Suramérica y el Caribe que ha tenido lugar en el área a partir del Mioceno (Passalacqua *et al.*, 1995). Dentro de ella pueden reconocerse cuatro dominios estructurales (Duerto, 2002): (1) La Serranía de la Costa, al norte de la falla de El Pilar, (2) La Serranía del Interior, al sur de la falla de El Pilar, (3) El cinturón frontal de pliegues y corrimientos, con la alineación de diapiros de lodo asociados y (4) la zona de fallas normales ubicada al



Sur. La producción de hidrocarburos ha estado asociada principalmente a trampas estructurales que forman parte del frente de corrimientos, cuyo principal yacimiento está constituido por la Formación Naricual de edad Oligoceno-Mioceno Temprano. Topográficamente se caracteriza por extensas llanuras y una zona de mesas en los estados Anzoátegui y Monagas. La Cuenca Oriental de Venezuela presenta asimetría, encontrándose el flanco sur buzando suavemente hacia el norte y el flanco norte más tectonizado y con mayor buzamiento. Se ha producido petróleo en ambos flancos de la cuenca, bajo condiciones estructurales y estratigráficas diferentes (González de Juana *et al.*, 1980).

3.5.2 Subcuenca de Maturín

La subcuenca de Maturín se encuentra en la parte este de la Cuenca Oriental de Venezuela, constituye la principal unidad petrolífera de esta cuenca. Comprende aproximadamente 80.000 km², su ancho es de unos 200 km en dirección norte-sur, y se extiende 400 km en dirección este-oeste. Su forma es asimétrica, alargada y paralela a la Serranía del Interior y posee una dirección N50°E. Está limitada al sur por el Escudo de Guayana, al oeste por la falla de Úrica, al norte por la Serranía del Interior y al este por la Plataforma Deltana y el Golfo de Paria (González de Juana *et al.*, 1980).

La sub-cuenca de Maturín es el resultado de complejos procesos geológicos que han ocurrido desde el Paleozoico y que actualmente continúan modelándola. Se reconocen cuatro episodios tectono-estratigráficos que dieron origen a espesas unidades sedimentarias del oriente venezolano. Estos episodios pueden ser divididos en: episodios Paleozoicos, Jurásicos, Cretácicos-Paleógenos y Neógenos (Rojas, 2013).

En el Cámbrico, el episodio más antiguo, tuvo lugar la sedimentación transgresiva de las facies clásticas próximo-costera y marino somero de las formaciones Hato Viejo y Carrizal, así lo sugiere el carácter litológico de las limolitas con estructuras sedimentarias, típicas de corrientes marinas de la Formación Carrizal. Aunque no están del todo esclarecidos los procesos geológicos que dominaron durante el Cámbrico y el Triásico Tardío, aquí se ha postulado que buena parte del registro sedimentario de este periodo

fue erosionado, y que existió algún tipo de estructuras tectónicas deprimidas favorables para la preservación de las formaciones Hato Viejo y Carrizal (González de Juana *et al.*, 1980; LEV, 1970). El segundo episodio, que se desarrolló durante el Jurásico, estuvo caracterizado por una sedimentación “rift”, en la cual se acumularon espesas (1.540 m) secuencias de capas rojas y sedimentos lacustres, que unidas a la configuración estructural del Graben de Espino, en el sureste del estado Guárico, pudiera ser considerada como un área de interés exploratorio (González de Juana *et al.*, 1980; LEV, 1970).

El registro sedimentario más antiguo del periodo Cretácico en la subcuenca de Maturín, corresponde con las arenas basales de la Formación Barranquín, de edad Barremiense. Esta formación representa el inicio de las grandes transgresiones del oriente venezolano, durante el cual se depositaron las principales rocas fuentes de la cuenca, Formaciones Querecual y San Antonio del Cenomaniense, tiempo en el que la línea de costa alcanzó su máximo avance sobre el continente, llegando hasta el margen norte del Cratón de Guayana (González de Juana *et al.*, 1980; Di Croce, 1995).

El margen pasivo que caracterizó el Cretácico, cambió a una cuenca tipo “*foreland*” en el Oligoceno-Mioceno como resultado de la colisión entre las placas del Caribe y la Suramericana. La colisión fue un movimiento diacrónico a lo largo de la franja norte de la placa Suramericana, iniciado en el occidente venezolano durante el Paleoceno-Eoceno y que posteriormente produjo sus primeros efectos en Venezuela oriental en el Mioceno-Temprano, con el inicio del levantamiento de la Serranía del Interior Oriental. Durante este último episodio la cuenca antepaís se dividió en tres áreas principales: (1) un área al sur correspondiente a la zona de plataforma (*forebulge*); (2) una zona central correspondiente al depocentro principal (*foredeep*) en el que se sedimentaron las formaciones Merecure y Oficina, las principales unidades productoras del Oriente venezolano; y (3) un área septentrional, al norte de la falla de Pirital, correspondiente al cinturón de corrimientos (figura 25) (Erlich y Barrett, 1990; Parnaud *et al.*, 1995).

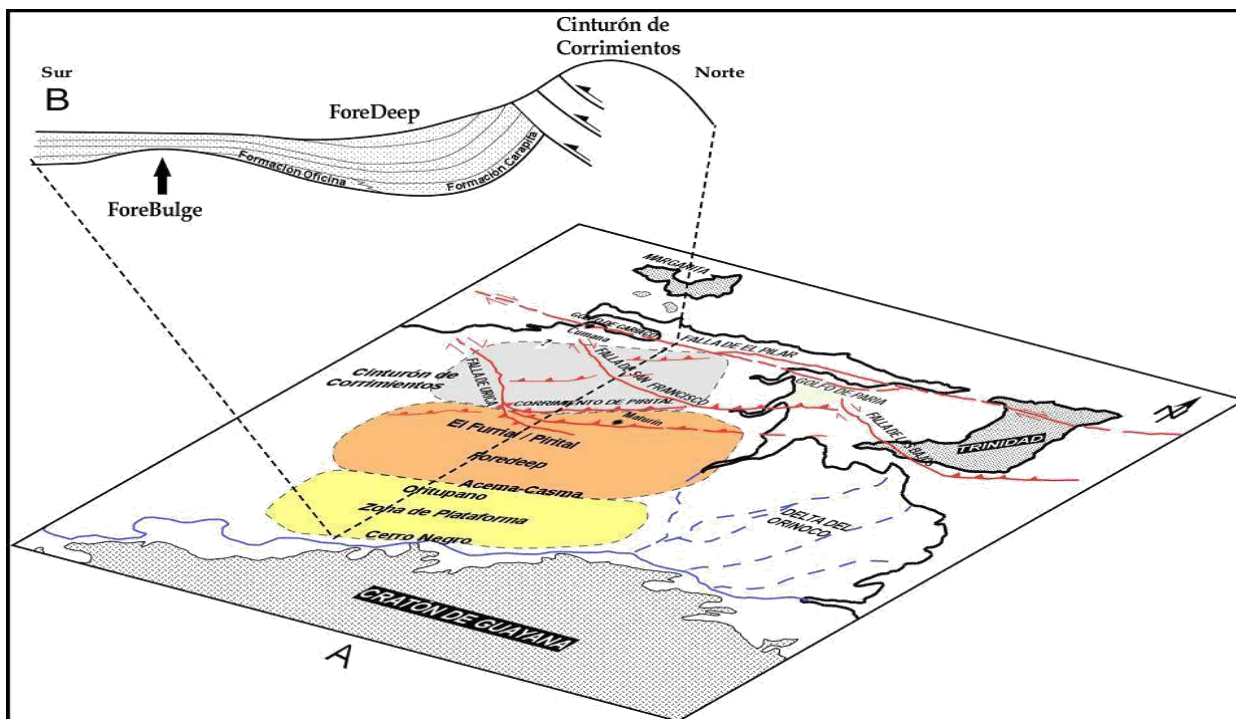


Figura 25. Modelo esquemático del sistema de cuenca antepaís del oriente venezolano para el Oligoceno. (A): Mapa de distribución de las zonas de la cuenca antepaís, (B): sección transversal conceptual de la Cuenca Oriental de Venezuela para el Oligoceno. Tomado de Rojas (2013).

3.5.2.1 Sistema petrolífero en la Subcuenca de Maturín

Para los campos del norte de Monagas, la roca fuente por excelencia es de edad Cretácica (Grupo Guayuta), con aporte de secuencias más jóvenes (Terciario), presentando materia orgánica mixta (querógeno tipo II-marina y querógeno tipo III-terrestre) (Quintero *et al.*, 2012). Los yacimientos más importantes son de edad terciaria; los campos del norte de Monagas están constituidos por las formaciones Carapita, Naricual, Los Jabillos y Caratas. También se han encontrado yacimientos en las areniscas de la Formación San Juan (Cretácico Tardío) y en las formaciones La Pica (Mioceno), Mesa y Las Piedras (molasa Mio-Pliocena). Revisten particular importancia las estructuras de tipo compresivo, como las del campo El Furrial, para el entrampamiento de los hidrocarburos. Las unidades sello regionales, importantes para la secuencia Cretácico-Terciaria en el flanco norte de la subcuenca, son las formaciones Vidoño, Areo y Carapita. Estas dos últimas también pueden ser contenedoras de yacimientos lenticulares (Rojas, 2013).

Los campos principales del área son Jusepín, Santa Bárbara, Carito y El Furrial, productores de crudos livianos; Orocuai y Manresa, de crudos medianos a pesados (Formación Las Piedras), y hacia Delta Amacuro crudo pesado/mediano, del campo de Pedernales (Formación La Pica). Los yacimientos Pedernales y las “Arenas de Naricual” de los campos Carito Central y El Furrial, se diferencian por la capa de gas de gran magnitud presente en Carito Central (Rojas, 2013).

3.5.3 Campo Carito

El campo Carito está ubicado en la Cuenca Oriental de Venezuela, subcuenca de Maturín, en el estado Monagas, al sureste del frente de montañas de la Serranía del Interior en el oriente venezolano, específicamente en el noreste de Venezuela en la región conocida como área norte de Monagas, a 3 km al noreste de Punta de Mata (municipio Ezequiel Zamora) y pertenece al área operacional del Distrito Social Norte de PDVSA. Sus límites son los campos El Furrial al este, el campo Santa Bárbara al oeste y el campo Travi al norte (figura 26) (Márquez *et al.*, 2002).

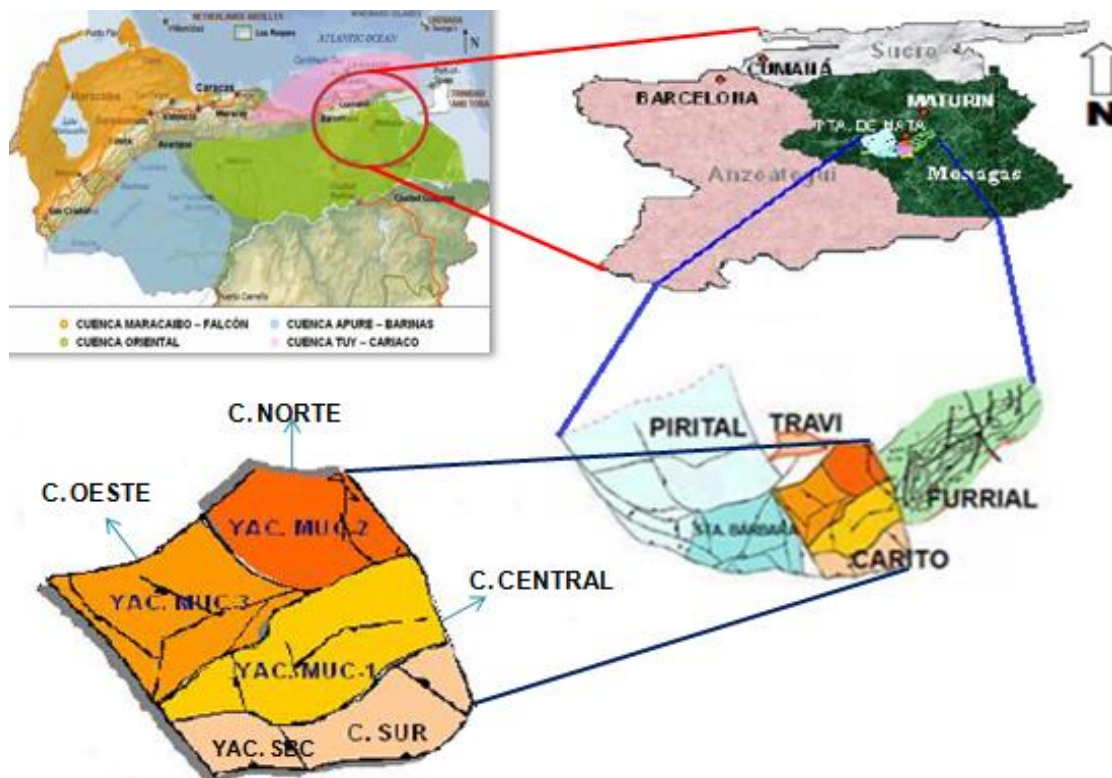


Figura 26. Mapa de ubicación geográfica del campo Carito. Modificado de Díaz (2006)



El campo tiene un área total de 200 km², y está dividido en cuatro bloques, con características diferentes de producción, porosidad, permeabilidad y presión, que constituyen yacimientos aislados según el comportamiento de las presiones de pozos y las estructuras presentes, denominados: Carito Central (yacimientos MUC-1), Carito Norte (yacimientos MUC-2), Carito Oeste (yacimientos MUC-3) y Carito Sur (yacimientos SBC) (Zambrano y Martínez, 2004; Escalona, 2011). En ellos se producen, desde las areniscas del Cretácico hasta el tope de la Formación Naricual, crudos condensados, livianos, medianos y pesados (Escalona, 2011). De estos yacimientos, Carito Central es el que tiene mayor área, producción, número de pozos, volumen de petróleo y condensado original en sitio (Zambrano y Martínez, 2004).

Carito Central y Norte fueron descubiertos en el año 1988 con la perforación de los pozos MUC-1E y MUC-2, y el campo Carito Oeste en 1989 con el pozo MUC-3. En esta zona se encuentra el corrimiento de El Furrial, una de las estructuras geológicas más complejas de Venezuela, descubierta en 1986. Estructuralmente la provincia tectónica donde se encuentra el campo está dominada principalmente por rasgos característicos de regímenes compresivos como pliegues, corrimientos, retrocorrimientos y rampas laterales. Las características estructurales de la región se interpretan como controladas principalmente por la colisión de la Placa del Caribe con la Placa Suramericana a través de los sistemas de fallas San Sebastián y el Pilar cuyo resultado es un esfuerzo principal orientado en dirección sur-este, paralelo a las rampas laterales y perpendicular a los corrimientos y retrocorrimientos (Millán, 2011).

El anticlinal asimétrico alargado del campo Carito en dirección este-oeste es producto de una falla inversa de bajo ángulo, de aproximadamente 10°(corrimiento de El Furrial, Carito y Santa Bárbara), correspondiendo dicho anticlinal a una estructura de tipo “*fault bend fold*” (pliegues de flexión de falla), formando un compartimento de segundo orden (Márquez *et al.*, 2002) y se encuentra entre 12300 a 17300 pies de profundidad, limitado lateralmente por sillas estructurales formadas por fallas normales transversas que lo separan de los campos vecinos, El Furrial y Santa Bárbara. (Zambrano y Martínez, 2004). Asimismo se identifican, los corrimientos mayores de Carito Norte y Carito Oeste

del tipo “*fault propagation fold*” (pliegue de propagación de falla), con dirección paralela al corrimiento de Pirital. Siendo las tres estructuras posteriores a la formación del corrimiento de El Furrial, Carito y Santa Bárbara (Márquez *et al.*, 2002).

Carito Oeste es la zona más somera del Norte de Monagas, a una profundidad de 12000 pies al nivel de Naricual Superior, debido a una fase posterior al plegamiento principal asociado al corrimiento de Pirital. Seguidamente, los campos El Furrial y Carito Central son menos someros hasta llegar al anticlinal de El Furrial a niveles más soterrados en el área de Santa Bárbara, a una profundidad aproximadamente de 13000 pies (Márquez *et al.*, 2002).

3.5.3.1 Estratigrafía del campo Carito

La columna estratigráfica del norte de monagas se encuentra afectada por plegamientos, sobrecorrimientos y fallamientos menores; esta columna está constituida por unidades litológicas de edad Cretácico-Pleistoceno, depositada en ambientes continentales y marinos de gran prospectividad petrolífera. Las formaciones identificadas corresponden a San Antonio, San Juan, Naricual, Carapita, La Pica, Las Piedras y Mesa. Estas unidades comprenden un espesor promedio total de 17000 pies (Millán, 2011).

Los yacimientos que conforman el Campo Carito están divididos en dos macrounidades litoestratigráficas denominadas Naricual y Cretácico. La secuencia Naricual se subdivide geológicamente en forma ascendente en las arenas NAR-5, NAR-4, NAR-3, NAR-2 y NAR-1. Mientras que, el yacimiento Cretácico está conformado por las arenas KP, KB, KC, KD, KE y KF. Hacia el tope de la secuencia se encuentra una sección lutítica de aproximadamente unos 6000-7000 pies de espesor correspondiente a la Formación Carapita (Millán, 2011). La columna estratigráfica del área, está representada de la formación más joven a la más antigua, como se muestra en la figura 27.

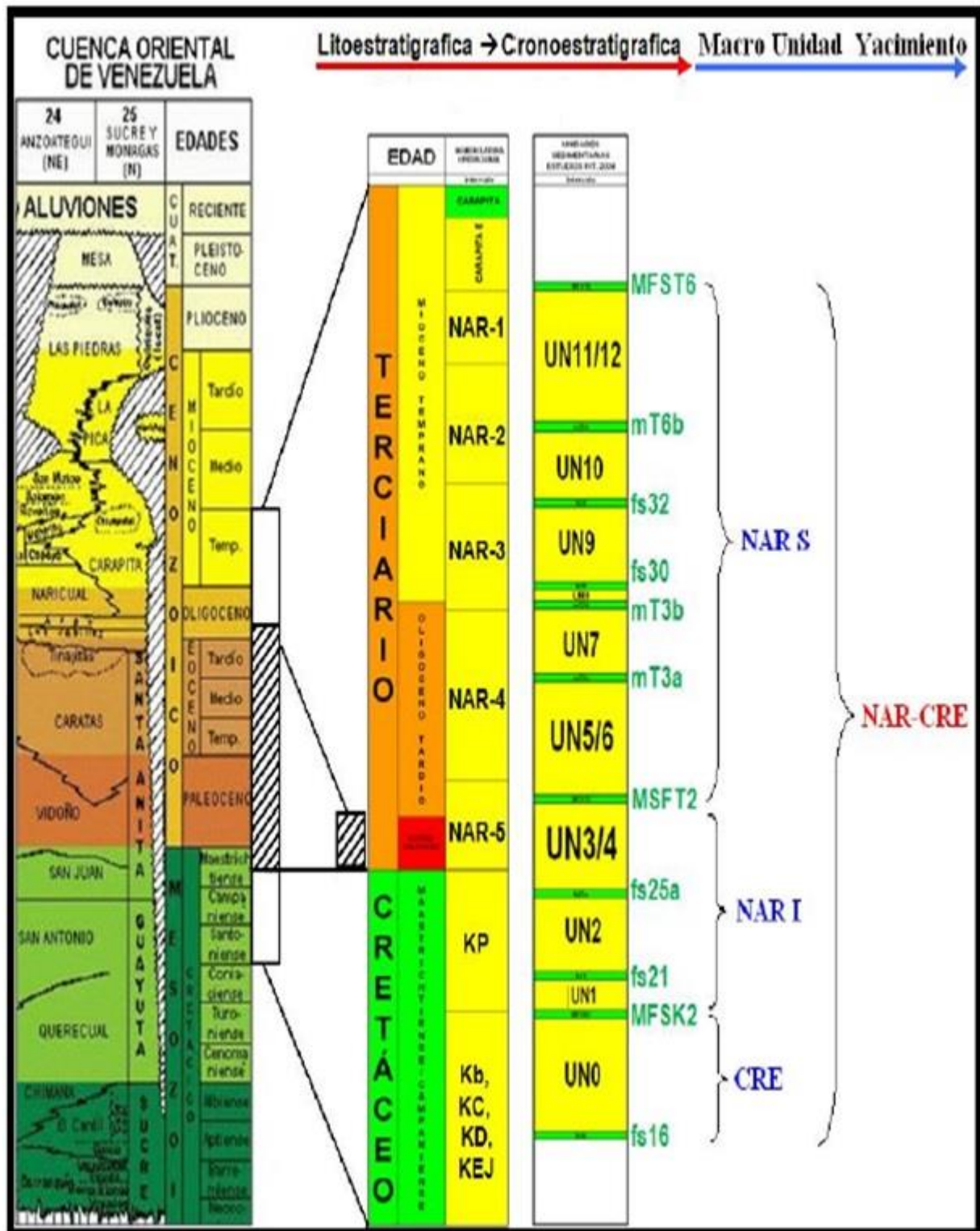


Figura 27. Evolución estratigráfica del campo Carito. Tomado de PDVSA (2008) en Millán (2011).



3.6 Antecedentes

En esta sección se presentan algunos trabajos nacionales e internacionales, que han servido de referencia para esta investigación, donde el tema de estudio se centra en los biomarcadores y marcadores de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos usados en el área de geoquímica del petróleo.

En Venezuela se han empleado las herramientas geoquímicas para evaluar rocas y crudos en todas las cuencas petrolíferas, mediante la utilización de biomarcadores y marcadores aromáticos, pero en la zona de estudio del presente trabajo, conocida como campo Carito, no se han realizado estudios de caracterización geoquímica de crudos como en otros campos ubicados en cuencas más prospectivas, razón por la cual se propuso esta investigación.

El estudio de los biomarcadores comenzó en 1934 cuando Treibs identificó y aisló porfirinas de crudos y sugirió que estos proceden de la clorofila de las plantas. Posteriormente, se han realizado gran cantidad de estudios que han conducido a la identificación de numerosos compuestos orgánicos que son utilizados en la caracterización de muestras geológicas, gracias al avance de las técnicas analíticas, en especial a la cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masa (López, 2013).

Talukdar *et al.* (1986) realizaron correlaciones crudo-crudo y crudo-roca fuente en la cuenca petrolífera del Lago de Maracaibo, lo cual les permitió diferenciar los tipos de crudos y concluyeron que la Formación La Luna es la principal generadora de los hidrocarburos presentes en la cuenca. Adicionalmente, usando diferentes marcadores biológicos presentaron resultados acerca de la madurez térmica y la alteración de los crudos.

Cassani *et al.* (1988a) recopilaron todos los datos geoquímicos disponibles para las principales cuencas petrolíferas de Venezuela en donde se usaron los biomarcadores para correlacionar crudos a nivel regional con el establecimiento de variables importantes del punto de vista geoquímico como lo son su origen, madurez térmica y posible grado

de biodegradación. A partir de estos análisis se determinó que los crudos venezolanos de origen marinos poseen las siguientes características:

- Abundantes *n*-alcanos en el intervalo C₂₀-C₂₄.
- Relación pristano/fitano cercana a la unidad.
- Pristano/nC₁₇ menores de 0.5.
- Abundancia relativa de terpanos tricíclicos.
- Relación hopanos/esteranos menor de 3, típicamente entre 2 y 3.
- Distribución de esteranos regulares C₂₇, C₂₈ y C₂₉ con un predominio de los componentes C₂₇ sobre los C₂₈ y C₂₉ y una ligera baja concentración relativa de los componentes C₂₈.
- Ausencia generalizada del compuesto 18 α (H) oleanano
- Abundancia de esteroides aromáticos y porfirinas, siendo las de vanadio las más predominantes.

Por otro lado, los crudos terrestres en Venezuela se encuentran principalmente en la Cuenca Oriental de Venezuela y en cantidades menores en el suroeste de Cuenca de Maracaibo. Se caracterizan por poseer:

- Abundantes *n*-alcanos en el intervalo C₂₃-C₃₅.
- Alta relación pristano/fitano (mayor de 3).
- Pristano/nC₁₇ mayor de 0,6.
- Ausencia o baja concentración de terpanos tricíclicos.
- Relación hopanos/esteranos mayor de 4.
- Alta concentración de esteranos regulares C₂₉ comparado con los C₂₇, C₂₈ con ligeros cambios en la concentración de C₂₇ o C₂₉ dependiendo del tipo de materia orgánica.
- Presencia del compuesto 18 α (H) oleanano.

El grado de madurez térmica de los crudos pudo estimarse utilizando el índice de metilfenantreno y la tendencia que se observa al graficar relación C₂₃/C₂₁ versus C₂₃/C₂₄ en los terpanos tricíclicos.



Mediante la utilización de marcadores biológicos, encontraron que la mayoría de los crudos Venezolanos fueron originados a partir de rocas fuentes cretácicas cuya materia orgánica es predominantemente marina.

Cassani *et al.* (1988b) estudiaron muestras de crudo y roca de la Formación la Luna en la Cuenca de Maracaibo, incluyendo una muestra del campo Alturitas, y señalan algunas limitaciones de los parámetros moleculares como indicadores de madurez, tal es el caso de $\% \beta \beta$ y $\% 20S$ ya que se cree que para esta formación ya se había alcanzado el equilibrio térmico en el máximo de la ventana del petróleo. Adicionalmente, señalan que el índice de metilfenantreno no responde a la madurez de las muestras analizadas sino a su contenido de minerales carbonáticos, mientras que el incremento relativo de la concentración del isómero 3- y 2- con respecto al 9- y 1-metilfenantreno se acentúa al aumentar la madurez térmica. En este estudio también se evaluó el potencial de los terpanos tricíclicos como indicadores de madurez propuesto por Ekweozor y Strausz (1983) en Cassani (1988b) y utilizado por Cassani (1985) en Cassani, (1988b) en la Cuenca Oriental de Venezuela, los cuales corresponden a las relaciones C_{23}/C_{21} y C_{23}/C_{24} respectivamente, arrojando un cotejo satisfactorio que es interpretado como generación preferencial de C_{21} y C_{24} a partir de la funcionalización de su precursor durante la diagénesis.

En un trabajo similar en esta misma área, **Gallango y Cassani (1992)** observaron que para muestras muy maduras, existe una destrucción preferencial del esterano C_{29} en relación a C_{27} y C_{28} al tiempo que se incrementa la concentración de los esteranos regulares C_{21} y C_{22} .

Labrador *et al.* (1995) realizaron el estudio geoquímico de once muestras de crudos provenientes del campo Guafita, estado Apure con el fin de obtener información sobre la materia orgánica que los originó su grado de madurez térmica, su posible roca fuente y los procesos de alteración que pudieron haber sufrido en el yacimiento. La distribución de los biomarcadores de la fracción de hidrocarburos saturados como los *n*-alcanos, isoprenoides, esteranos y terpanos y la distribución de compuestos aromáticos, correspondiente a fenantrenos, metil-fenantrenos y metil-dibenzotiofeno por CG-EM,



indicaron que los crudos analizados son crudos no alterados del tipo parafinico-nafténico, de origen mixto (marino-continental) pero con un predominio de materia orgánica de origen marino, generados por una roca fuente clástica, con una madurez térmica avanzada en el máximo de la ventana del petróleo.

Alberdi et al. (1996) realizaron la clasificación genética para familias de crudos en la Cuenca Oriental de Venezuela, para esto usaron relaciones V/Ni y análisis de biomarcadores. Los resultados obtenidos indican que hay cuatro familias de crudos con características genéticas diferentes. Dos familias de crudos ($V/Ni = 3,6$ y $V/Ni = 5,2$) fueron generados por rocas anóxicas a euxínicas de edad cretácica superior con cambios de facies orgánica. La tercera familia de crudos ($V/Ni = 0,73$) puede estar relacionada con otras facies orgánica que posea mayor materia orgánica de origen terrestre. La última familia de crudos ($V/Ni = 0,3$) es característica de ambiente depositacional subóxico a disóxico, y estudios realizados anteriormente coinciden con los obtenidos, lo que indica que estos se pueden correlacionar con rocas fuente terciarias de origen terrestre.

Alberdi y López (1999) establecen la importancia de biomarcadores específicos como el 18 α (H)-oleanano para correlacionar crudos de edad Terciaria en las principales cuencas de Venezuela. En base a estudios anteriores y los datos obtenidos para el 18 α (H)-oleanano corroboran la presencia de rocas fuentes Terciarias con materia orgánica terrestre. También indican que la presencia de oleanano en extractos de rocas Cretácicas Superior y Terciario, generan una ambigüedad en cuanto a la procedencia terrestre de ciertos crudos de la Cuenca Oriental de Venezuela.

Chigne y Blanco (2000) estudiaron el potencial de las rocas fuente Terciarias de la región nor-central de la Cuenca Oriental de Venezuela, como parte de la evaluación integral de los sistemas petroleros Terciarios más relevantes del área. Para esto, como parte de la investigación interpretaron estudios geoquímicos de biomarcadores, que permitieron identificar crudos generados de rocas Cretácicas y Terciarias, también se ha corroborado con estudios isotópicos y correlaciones roca fuente-crudo. Todo el estudio sugiere la existencia de importantes áreas generadoras de hidrocarburos Terciarios en esa región.



Gil (2001) realizó en una primera etapa la caracterización geoquímica de muestras de rocas de las formaciones San Juan, San Antonio, Vidoño, Merecure y Oficina para evaluar la cantidad, calidad y madurez de la materia orgánica, los resultados obtenidos indicaron que las muestras pertenecientes a las formaciones San Antonio, San Juan y Vidoño presentaron bajo potencial para generar hidrocarburos, mientras que las formaciones Merecure y Oficina si presentaron potencial para generar hidrocarburos. En una segunda etapa realizó análisis de biomarcadores en un crudo procedente del área Carisito-Aguasay, identificándolo como de origen terrestre y de edad Terciaria, lo que permitió establecer una correlación positiva crudo-roca fuente entre las lutitas de la Formación Merecure y este crudo, indicando que éste se generó a partir de una roca fuente con características similares a las lutitas de Merecure.

Silliman et al. (2002) estudiaron la composición geoquímica de crudos de 34 campos petrolíferos en Wyoming. Los autores utilizaron las relaciones de pristano/fitano, 30-hopano/hopano, terpanos tricíclicos C_{23} /hopano y la relación de esteranos, así como la abundancia de gammaceranos en las fracciones de hidrocarburos saturados para correlacionar crudos entre sí. Adicionalmente la relación diasterano/ C_{29} esteranos regulares versus $Ts/(Tm+Ts)$ permitió diferenciar muestras provenientes de diferentes roca fuente, considerando que cocientes altos de la relación diasterano/ C_{29} esterano pueden indicar valores más altos de la relación arcilla/materia orgánica debido al rearrreglo preferencial de esteranos o indicativo de oxidación extensiva de la materia orgánica durante la diagénesis temprana.

Zhang et al. (2005a y 2005b) integraron análisis geoquímicos de diferentes fracciones de crudos y demostraron que el uso de hidrocarburos aromáticos presenta grandes ventajas sobre el uso de esteranos y terpanos en la evaluación del grado de evolución térmica de crudos y condensados en la cuenca de Tarim. Estos autores utilizaron diferentes parámetros de madurez térmica, tales como las relaciones dimetilnaftaleno, trimetilnaftaleno, y los índices metilfenantreno y metildibenzotiofeno.



Sánchez (2009) realizó el análisis de biomarcadores en intervalos lutíticos del núcleo QG-29S de edad Terciaria, de la Cuenca Oriental De Venezuela, con el fin de completar el estudio para determinar otros factores necesarios para que una roca pueda generar hidrocarburos, como lo son el tipo de materia orgánica y la etapa de madurez que ha alcanzado dicha roca, ya que éstas rocas poseían la concentración de carbono orgánico total (COT) necesario para ser consideradas como posibles rocas fuente ($>2\%$) determinadas en otra investigación previa. Las muestras estudiadas se dividieron en dos grupos, en función de su litología, 4 lutitas y 2 areniscas intercalas con lutitas. Los resultados indican que el tipo de materia orgánica presente en todas las muestras de lutitas es del tipo transicional con mayor aporte marino, por lo que se tiene un querógeno tipo II. Mientras que la materia orgánica presente en las areniscas intercalas con lutitas es el producto tanto del bitumen presente en las fracciones lutíticas como, de la materia orgánica soluble (MOS) acumulada en las fracciones arenosas, producto de la migración del bitumen. En cuanto a las condiciones paleoambientales de sedimentación en la mayoría de las muestras analizadas se infiere que fueron entre subóxicas a disóxicas y el grado de madurez en que se encuentran las muestras corresponde a etapas temprana de catagénesis, donde hay generación de hidrocarburos pero en muy baja proporción (R_o 0,7-0,8%). Concluye que los intervalos lutíticos estudiados poseen tanto la cantidad necesaria de carbono orgánico, como el tipo de materia orgánica y la madurez necesaria para ser considerados como rocas fuente del petróleo que se encuentra activas. Mientras que las areniscas tienen la capacidad de acumular los hidrocarburos generados por los intervalos lutíticos.

4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología y procedimientos que se llevaron a cabo con el propósito de alcanzar los objetivos planteados de esta investigación.

4.1 Muestreo

Para el desarrollo de la investigación se utilizaron cuatro muestras de crudos, provenientes de cuatro pozos, ubicados en el campo Carito perteneciente a subcuenca de Maturín, comprendidos entre las coordenadas UTM que se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Límite del área de estudio en coordenadas UTM.

Pozo	Muestra	Este	Norte
P1	CAR-01	438750	1067084
P2	CAR-02	439375	1067188
P3	CAR-03	439687	1066563
P4	CAR-04	440000	1067550

Se trata de muestras que pertenecen a intervalos de yacimiento de edad Terciaria, con gravedades API (tabla 7) que permite clasificarlos como crudos livianos a CAR 1, CAR 2 y CAR 3 y como crudo condensado al crudo CAR 4.

Tabla 7. Gravedad API de los crudos

	CAR 1	CAR 2	CAR 3	CAR 4
Gravedad API¹	37,60	38,30	38,70	42,70

¹: datos medidos en la Escuela de Petróleo.
Facultad de ingeniería por Quintero (2014).

Las muestras fueron tomadas por PDVSA e identificadas bajo la nomenclatura CAR-01, CAR-02, CAR-03 y CAR-04 y se encontraban preservadas en frascos de vidrio en el laboratorio de Geoquímica Orgánica II del Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) de la Universidad Central de Venezuela. El muestreo fue realizado en cabezal de pozo por PDVSA en 2010. En el mapa de la figura 28 se encuentra la ubicación correspondiente a los pozos de muestreo.

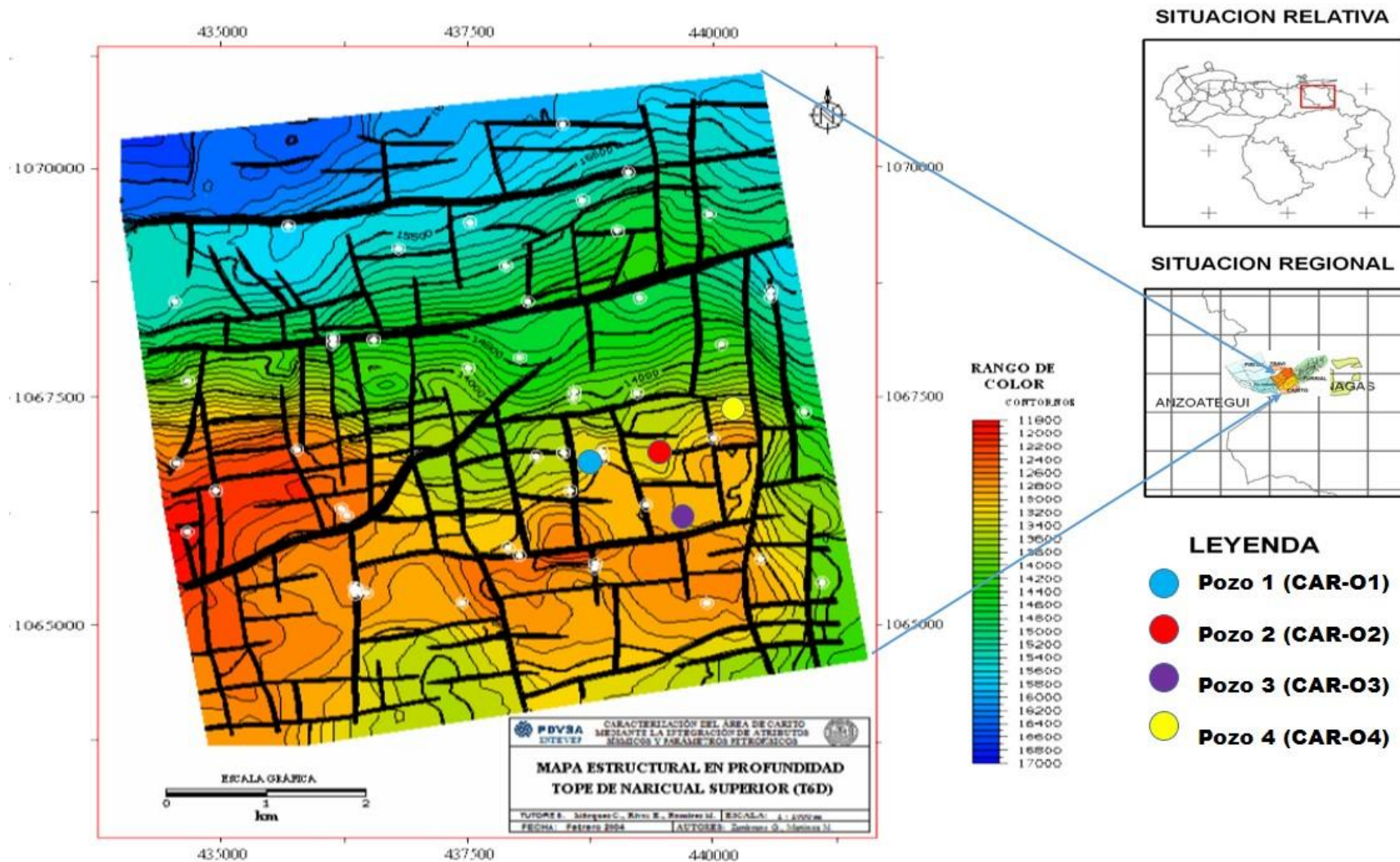


Figura 28. Mapa de ubicación de las muestras en el campo Carito. Modificado de Zambrano y Martínez (2004).

4.2 Técnicas experimentales

Se describen a continuación, las técnicas que se usaron para la caracterización de las muestras de crudo, esquematizado en la figura 29. En primer lugar, se procedió a la separación de los hidrocarburos saturados y aromáticos por cromatografía de adsorción en columna, para posteriormente analizarlas a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (CG-EM) con el fin de cuantificar e identificar de manera relativa los biomarcadores y marcadores aromáticos presentes en el crudo.

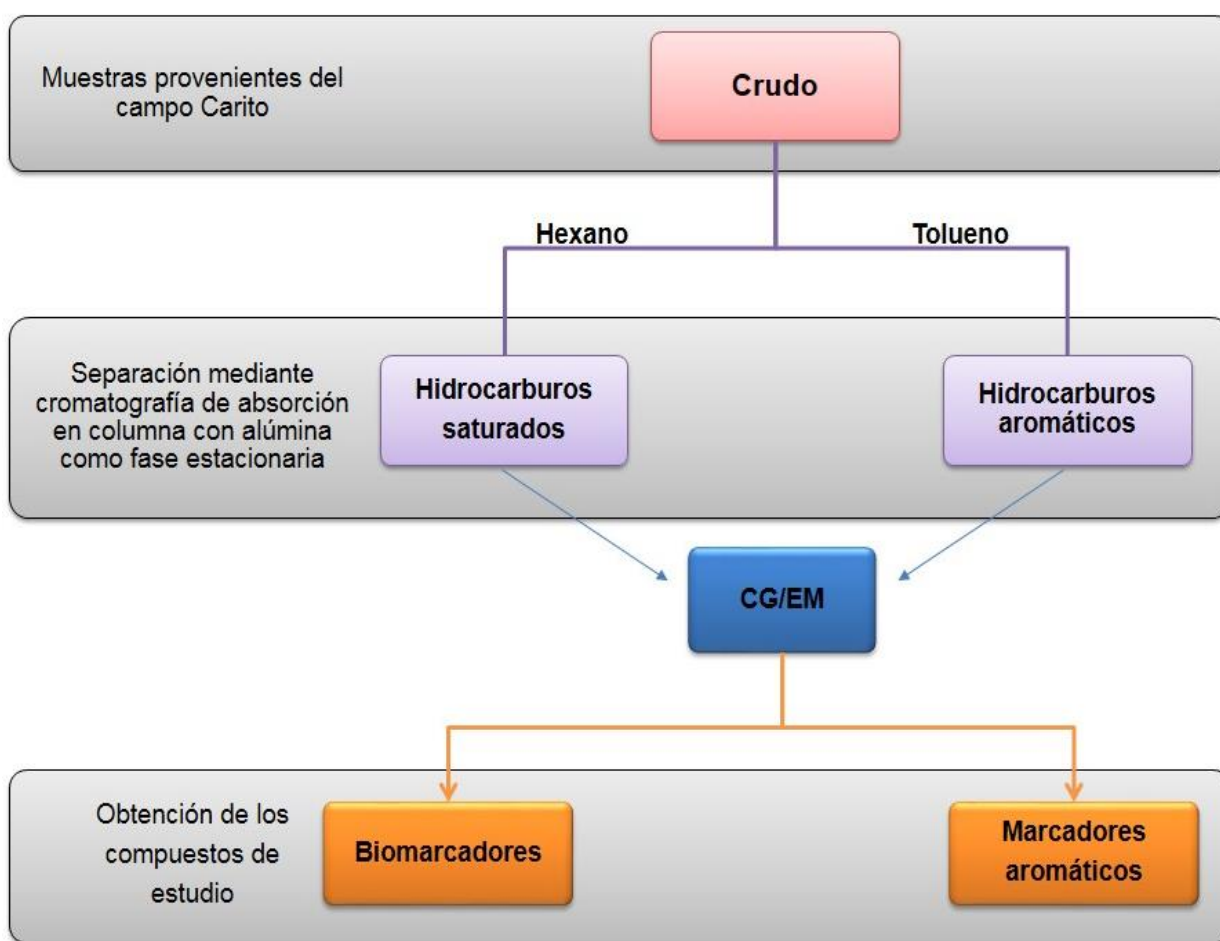


Figura 29. Esquema experimental.

4.2.1 Separación de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos

Se procedió a separar la fracción de los hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos a través de la técnica de cromatografía de adsorción en columna según lo dispuesto en la norma ASTM D4124 con modificaciones. Los asfaltenos no fueron separados previamente, sino precipitados en el cabezal de la columna y el exceso de solvente en la fracción de hidrocarburos saturados fue evaporado a temperatura ambiente.

Se utilizaron columnas de vidrio de aproximadamente 25 cm de longitud, empacadas con alúmina (activada a 150 °C durante un período de 6 horas en la estufa) suspendida en *n*-hexano, como fase estacionaria. Previo al relleno, la columna fue curada 3 veces con hexano. Una vez empacada la columna, se procedió a tomar una alícuota de 0,05 g de muestra disuelta con *n*-hexano, para luego ser sembrada en el tope de la columna con ayuda de una pipeta Pasteur.

La fracción de los saturados que contienen a los biomarcadores fue eluida empleando 25 mL de *n*-hexano, posteriormente, los aromáticos fueron eluidos con un total de 25 mL de tolueno, obteniendo así los marcadores aromáticos, verificando su presencia por la fluorescencia en la columna cromatográfica. La fracción de las resinas quedó retenida en la columna no se eluyó puesto que no fue requerida para ninguno de los análisis realizados.

El *n*-hexano en exceso junto con la fracción de hidrocarburos saturados se dejaron evaporar a temperatura ambiente en la campana; mientras que para el caso de los hidrocarburos aromáticos el tolueno fue rotoevaporado a presión reducida a una temperatura de agua de 70°C utilizándose un rotavapor de la marca Büchi, modelo R110, ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la UCV. Luego de evaporar el *n*-hexano y tolueno, a cada una de las fracciones se le añadió la mínima cantidad necesaria de diclorometano (CH_2Cl_2) y fueron trasvasadas a viales previamente pesados y debidamente identificados. Finalmente al evaporarse este último solvente, se pesó nuevamente cada vial para obtener el peso de la fracción de saturados y aromáticos. La fracción de resinas y asfaltenos se determinó en conjunto por diferencia de peso.

4.2.2 Procedimiento de análisis de las fracciones

Para el estudio de los biomarcadores y marcadores aromáticos, las fracciones de saturados y aromáticos obtenidas, fueron sometidas a un análisis mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/EM). Se utilizó un equipo cromatógrafo de gases de la marca *Agilent Technologies*, modelo 6890N *Network DC System*, acoplado a un detector de masas *MS Agilent 5973 Network Mass Selective Detector*, ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la UCV (figura 30).

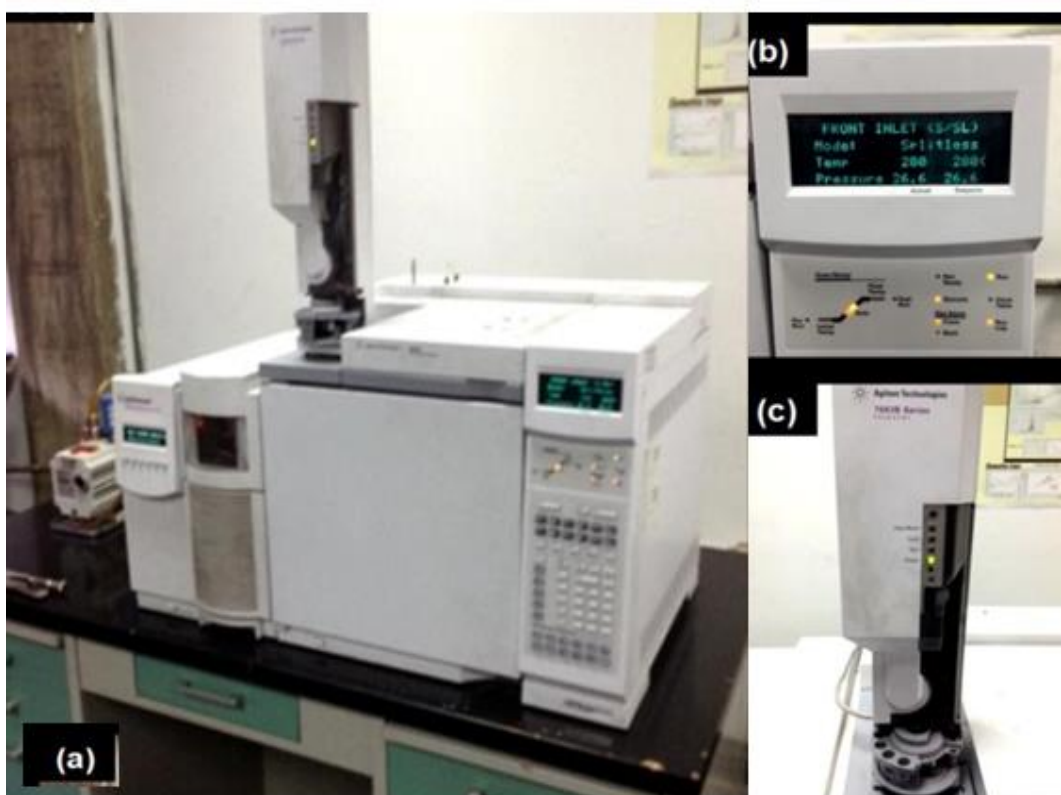


Figura 30. (a) Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas del ICT. (b) Controlador de condiciones del equipo. (c) Brazo automatizado para la inyección de muestras.

Para este análisis se inyectó aproximadamente 2 μ L de muestra en el equipo; y las especificaciones del análisis se muestran detalladamente en la tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de análisis.

Cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N Network DC System) acoplado a espectrómetro de masas (Agilent 5973 Network Mass Selective Detector)		
Inyector	Modo: splitless Gas de Arrastre: helio	
Horno	HC Saturados	HC Aromáticos
	T ₀ : 80°C por 4 min. Rampa de °T: 4°C/min hasta T _{f1} T _{f1} : 280°C Rampa de °T: 1°C/min hasta T _{f2} T _{f2} : 310°C por 2 min	T ₀ : 50°C por 1 min. Rampa de °T: 3°C/min hasta T _f T _f : 310°C por 5 min
Columna Diámetro interno: 0,25 µm Espesor :0,25 µ	HC Saturados	HC Aromáticos
	Longitud: 60m Fase Estacionaria: DB1 equivalente a 100% Fenilpolisiloxano	Longitud: 30m Fase Estacionaria: DB5ms equivalente a 5% Fenilmetilpolisiloxano

Tanto los biomarcadores y marcadores aromáticos se analizaron a través del método de monitoreo de iones seleccionados (SIM) con las relaciones masa/carga de cada familia y sus respectivos análogos ramificados mostrados en la tabla 9. Obteniéndose los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, y a partir de los tiempos de retención, se identificaron cualitativamente y por comparación directa de los picos correspondientes. Por su parte el proceso de cuantificación de los componentes identificados fue realizado mediante la integración manual de los picos, haciendo uso del software *PeakView32* (2007).

Tabla 9. Iones para el análisis de biomarcadores y marcadores aromáticos.

m/z	
Hidrocarburos saturados	113, 191 y 217
Hidrocarburos aromáticos	128, 142, 156, 170, 178, 184, 192, 198, 206 y 231

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan y discuten en dos secciones, los resultados obtenidos del análisis de los hidrocarburos saturados y aromáticos realizados mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) de cuatro muestras de crudos provenientes del campo Carito de la subcuenca de Maturín del estado Monagas. En la primera sección, como modelos representativos, se muestran los fragmentogramas de cada uno de los iones estudiados para la muestra CAR 1, los fragmentogramas para las muestras CAR 2, CAR 3 y CAR 4, se podrán visualizar en el anexo 1 y en la segunda sección se detallan en tablas, los valores obtenidos para las distintas relaciones usadas y su respectiva interpretación en cuanto al tipo de materia orgánica, ambiente de sedimentación y madurez térmica.

5.1 Identificación de señales

5.1.1 Biomarcadores

De la fracción de hidrocarburos saturados, se obtuvo el fragmentograma asociado a la relación masa/carga (m/z) 113 (figura 32) que corresponden a las familias de compuestos conocidos como *n*-alcanos e isoprenoides. La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los compuestos se encuentra en la tabla 10.

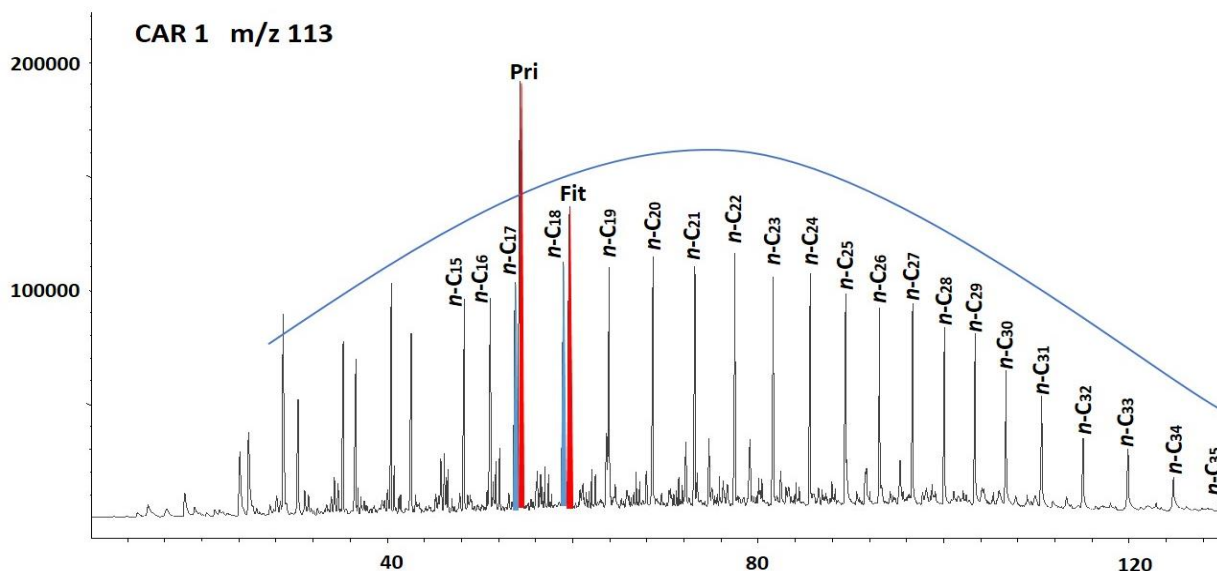


Figura 31. Fragmentograma m/z 113 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

Tabla 10. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los *n*-alcanos e isoprenoides.

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
Pri	Pristano	C ₁₉ (2,6,10,14-tetrametilhexadecano)
Fit	Fitano	C ₂₀ (2,6,10,14-tetrametilpentadecano)
<i>n</i> -C _x	<i>n</i> -alcano	C _x H _{2x+2} donde x va de 15 a 35

El fragmentograma asociado a la relación masa/carga (*m/z*) 191 está representado en la figura 33, donde se observan en primer lugar, los terpanos tricíclicos y tetracíclicos y por último los terpanos pentacíclicos. La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los compuestos se encuentra en la tabla 11.

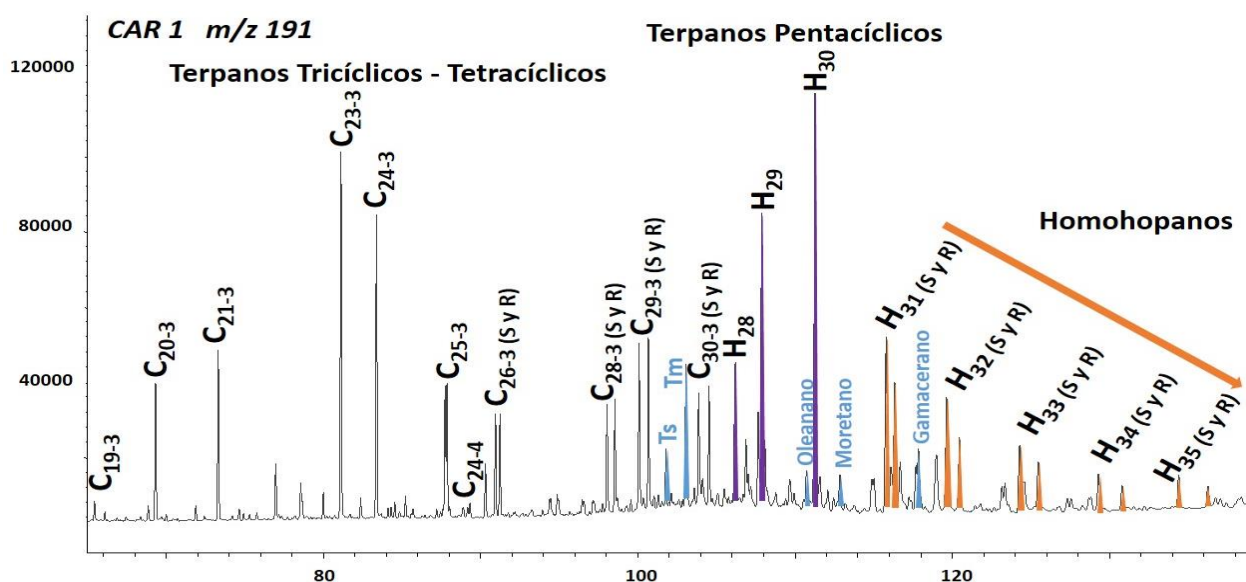


Figura 32. Fragmentograma *m/z* 191 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

Tabla 11. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los terpanos.

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
C ₁₉₋₃	Terpano tricíclico	C ₁₉₋₃
C ₂₀₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₀₋₃
C ₂₁₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₁₋₃
C ₂₃₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₃₋₃
C ₂₄₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₄₋₃
C ₂₅₋₃	Terpano tricíclico	C ₂₅₋₃
C ₂₄₋₄	Terpano tetracíclico	C ₂₄₋₄
C ₂₆₋₃ (S y R)	Terpano tricíclico	C ₂₆₋₃ (S y R)
C ₂₈₋₃ (S y R)	Terpano tricíclico	C ₂₈₋₃ (S y R)
C ₂₉₋₃ (S y R)	Terpano tricíclico	C ₂₉₋₃ (S y R)
Ts	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₇ 18α-22,29,30-Trisnorneohopano
Tm	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₇ 18α-22,29,30-Trisnorhopano

C ₃₀₋₃ (S y R)	Terpano tricíclico	C ₃₀₋₃ (S y R)
H ₂₈	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₈ 17 α , 21 β -28,30-Bisnorhopano
H ₂₉	Terpanos Pentacíclicos	C ₂₉ 17 α , 21 β -30-Norhopano
O	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 18 α -(H)-Oleanano
H ₃₀	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 17 α ,21 β -Hopano
M	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ 17 β ,21 α -Moretano
H ₃₁ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano (22S)
H ₃₁ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₁ 17 α ,21 β -Homohopano (22R)
G	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₀ Gammacerano
H ₃₂ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano (22S)
H ₃₂ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₂ 17 α ,21 β -Bishomohopano (22R)
H ₃₃ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₃ 17 α ,21 β -Trishomohopano (22S)
H ₃₃ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₃ 17 α ,21 β -Trishomohopano (22R)
H ₃₄ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₄ 17 α ,21 β -Tetrahomohopano (22S)
H ₃₄ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₄ 17 α ,21 β -Tetrahomohopano (22R)
H ₃₅ S	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₅ 17 α ,21 β -Pentahomohopano (22S)
H ₃₅ R	Terpanos Pentacíclicos	C ₃₅ 17 α ,21 β -Pentahomohopano (22R)

Igualmente de la fracción de hidrocarburos saturados, se obtuvo el fragmentograma asociado a la relación masa/carga (m/z) 217 (figura 34) que corresponden a las familias de compuestos conocidos como esteranos. En este fragmentograma podemos visualizar a los esteranos regulares y a los esteranos rearrreglados también llamados diasteranos. La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los compuestos se encuentra en la tabla 12.

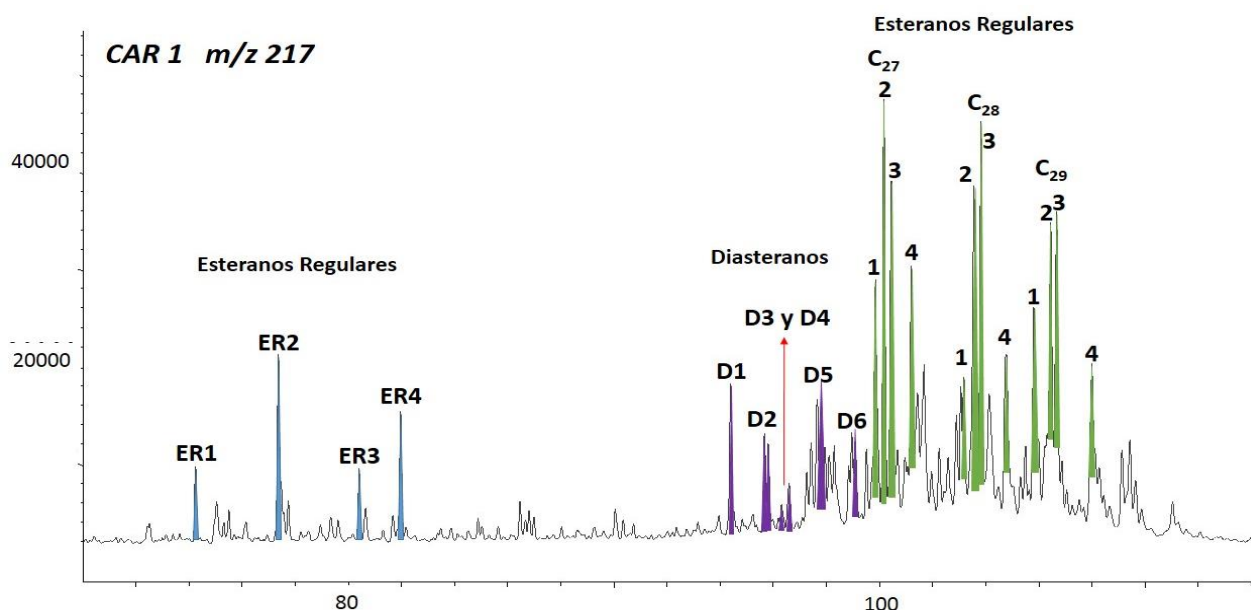


Figura 33. Fragmentograma m/z 217 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

Tabla 12. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los esteranos.

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
ER1	Esteranos Regulares	C ₂₁ 5α, 14α, 17α
ER2	Esteranos Regulares	C ₂₁ 5α, 14β, 17β
ER3	Esteranos Regulares	C ₂₂ 5α, 14α, 17α
ER4	Esteranos Regulares	C ₂₂ 5α, 14β, 17β
D1	Diasterano	C ₂₇ 13β, 17α (20S)
D2	Diasterano	C ₂₇ 13β, 17α (20R)
D3	Diasterano	C ₂₇ 13α, 17β (20S)
D4	Diasterano	C ₂₇ 13α, 17β (20R)
D5	Diasterano	C ₂₈ 13β, 17α (20S)
D6	Diasterano	C ₂₈ 13β, 17α (20R)
C ₂₇ 1	Esteranos Regulares	C ₂₇ 5α, 14α, 17α (20S)
C ₂₇ 2	αβ-Esteranos	C ₂₇ 5α, 14β, 17β (20R)
C ₂₇ 3	αβ-Esteranos	C ₂₇ 5α, 14β, 17β (20S)
C ₂₇ 4	Esteranos Regulares	C ₂₇ 5α, 14α, 17α (20R)
C ₂₈ 1	Esteranos Regulares	C ₂₈ 5α, 14α, 17α (20S)
C ₂₈ 2	αβ-Esteranos	C ₂₈ 5α, 14β, 17β (20R)
C ₂₈ 3	αβ-Esteranos	C ₂₈ 5α, 14β, 17β (20S)
C ₂₈ 4	Esteranos Regulares	C ₂₈ 5α, 14α, 17α (20R)
C ₂₉ 1	Esteranos Regulares	C ₂₉ 5α, 14α, 17α (20S)
C ₂₉ 2	αβ-Esteranos	C ₂₉ 5α, 14β, 17β (20R)
C ₂₉ 3	αβ-Esteranos	C ₂₉ 5α, 14β, 17β (20S)
C ₂₉ 4	Esteranos Regulares	C ₂₉ 5α, 14α, 17α (20R)

De la fracción de hidrocarburos aromáticos se obtuvo el fragmentograma asociado a las relación masa/carga (m/z) 231 (figura 35) donde podemos observar biomarcadores aromáticos correspondientes a los esteranos triarómicos (ETAI y ETAlI). La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de estos compuestos se encuentra en la tabla 13.

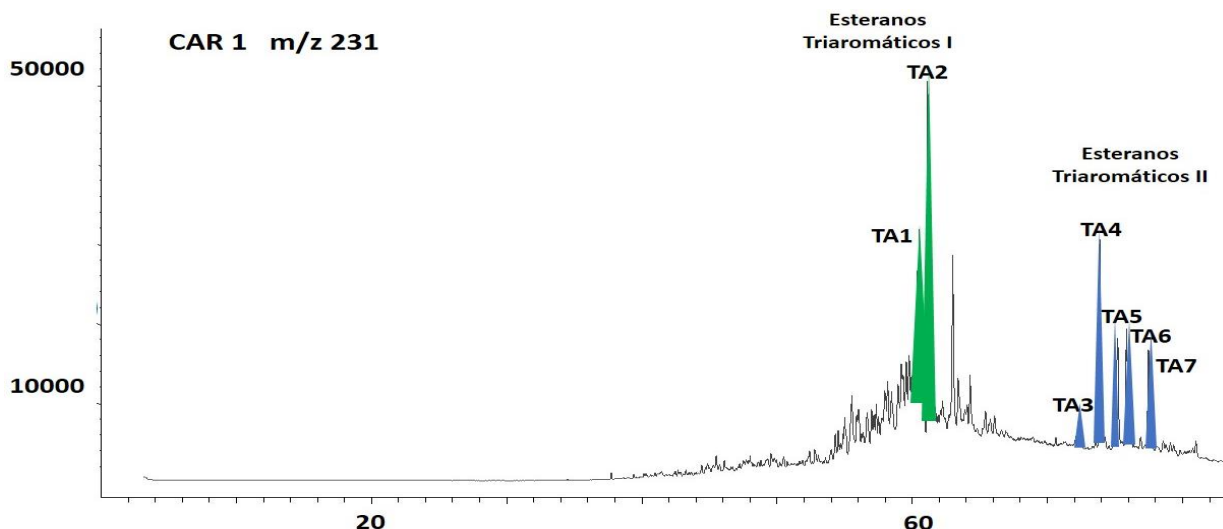


Figura 34. Fragmentograma m/z 231 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

Tabla 13. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los aromáticos.

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
TA1	Esterano Triaromático	TAC ₂₀
TA2	Esterano Triaromático	TAC ₂₁
TA3	Esterano Triaromático	TAC ₂₆ (20S)
TA4	Esterano Triaromático	TAC ₂₆ (20R) + C ₂₇ (20S)
TA5	Esterano Triaromático	TAC ₂₈ (20S)
TA6	Esterano Triaromático	TAC ₂₇ (20R)
TA7	Esterano Triaromático	TAC ₂₈ (20R)

5.1.2 Marcadores aromáticos

De la fracción de hidrocarburos aromáticos se obtuvieron los fragmentogramas asociados a las relaciones masa/carga (m/z): 178 (figuras 36) y 192 (figuras 37) correspondientes a los fenantrenos (F) y metilfenantrenos (MF) respectivamente; las relaciones masa/carga (m/z): 184 (figuras 38) y 198 (figuras 39) propios de los dibenzotiofenos (DBT) y sus respectivos metilados; las relaciones masa/carga (m/z): 128, 142, 156 y 170 (figuras 40, 41, 42 y 43 respectivamente) que corresponden a los naftalenos (N) y sus respectivos metilados. La simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de estos compuestos se encuentra en la tabla 14.

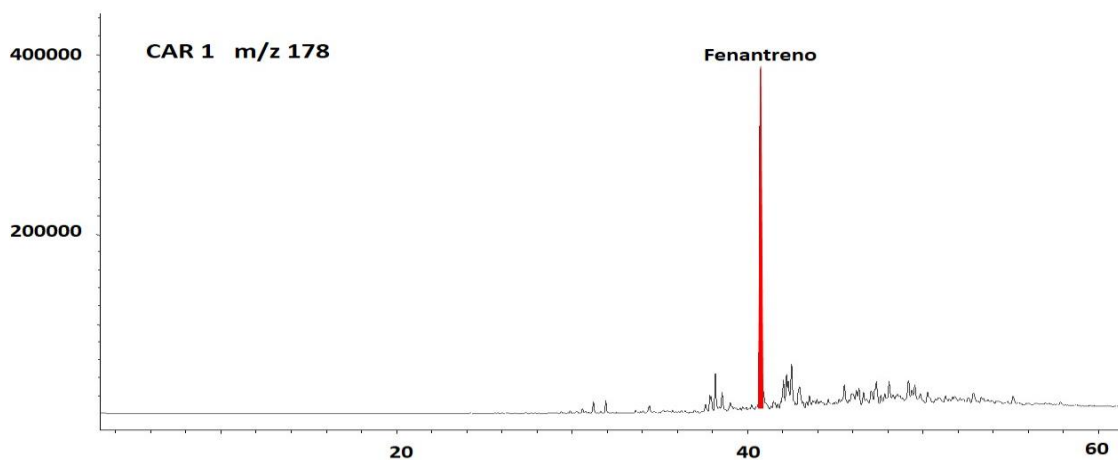


Figura 35. Fragmentograma m/z 178 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

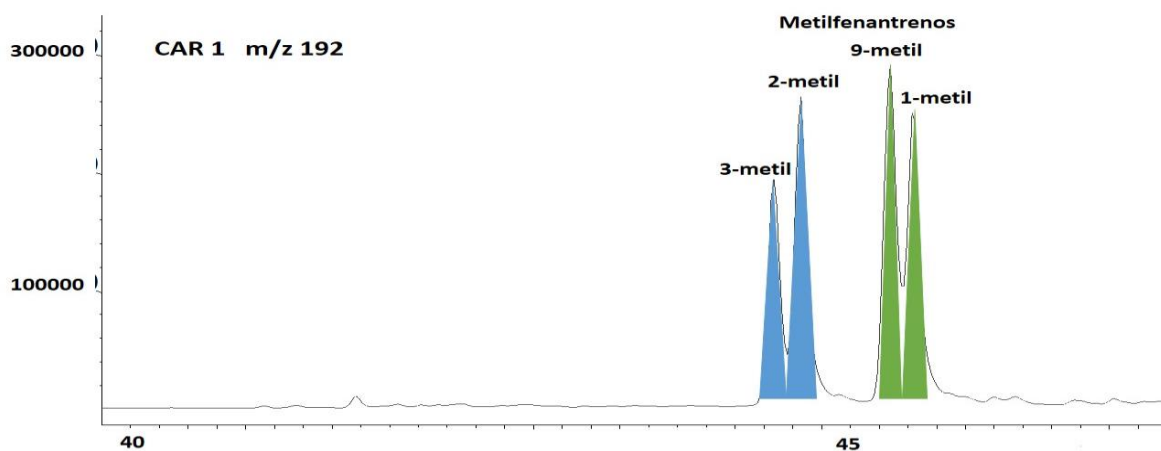


Figura 36. Fragmentograma m/z 192 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

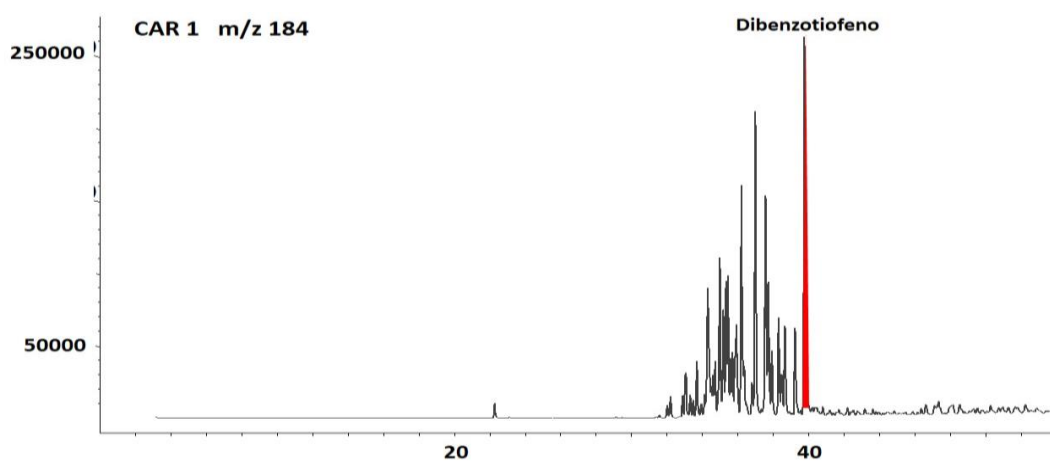


Figura 37. Fragmentograma m/z 184 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

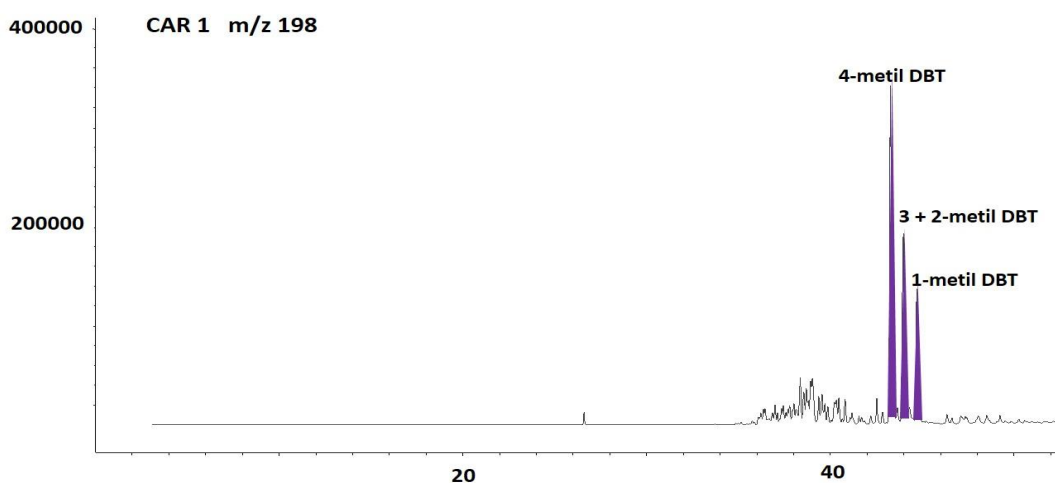


Figura 38. Fragmentograma m/z 198 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

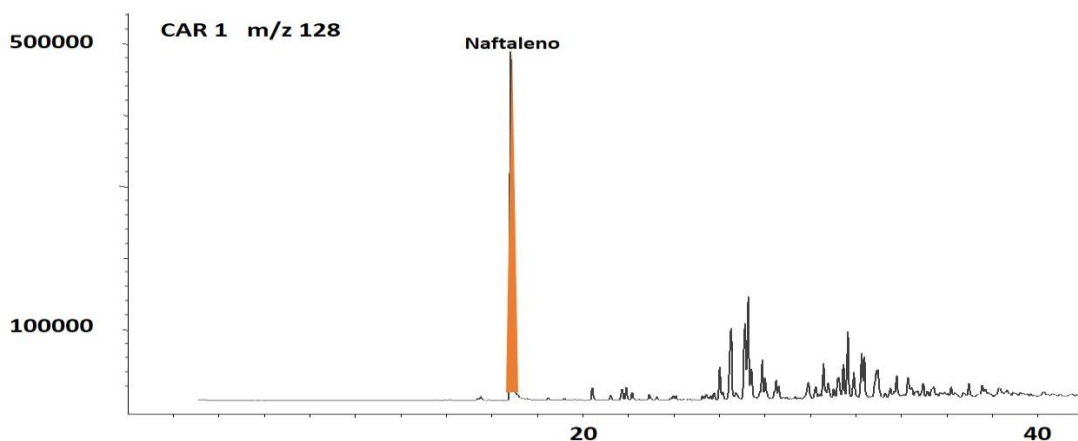


Figura 39. Fragmentograma m/z 128 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

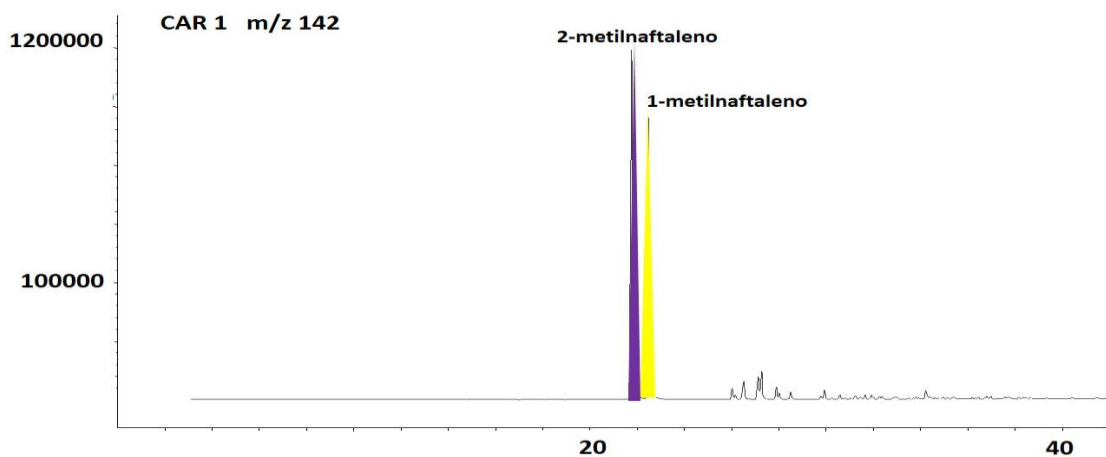


Figura 40. Fragmentograma m/z 142 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

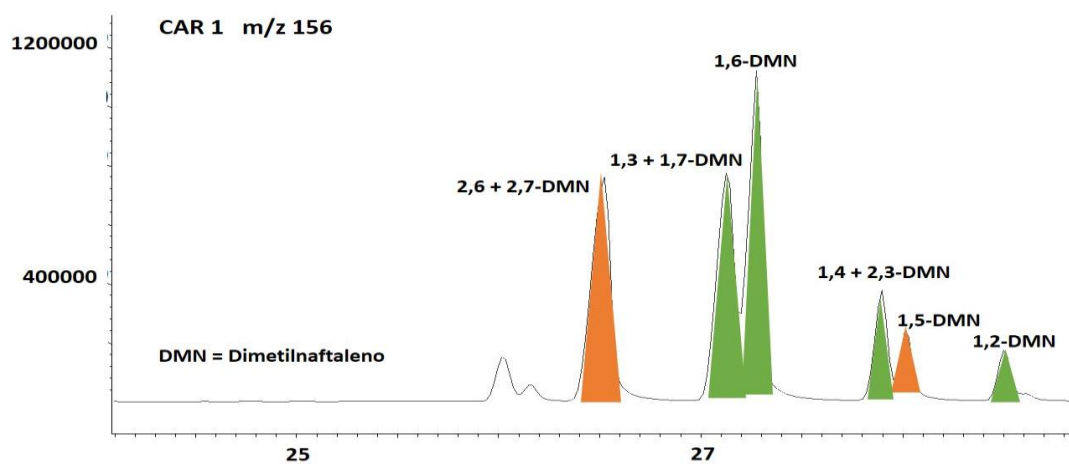


Figura 41. Fragmentograma m/z 156 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

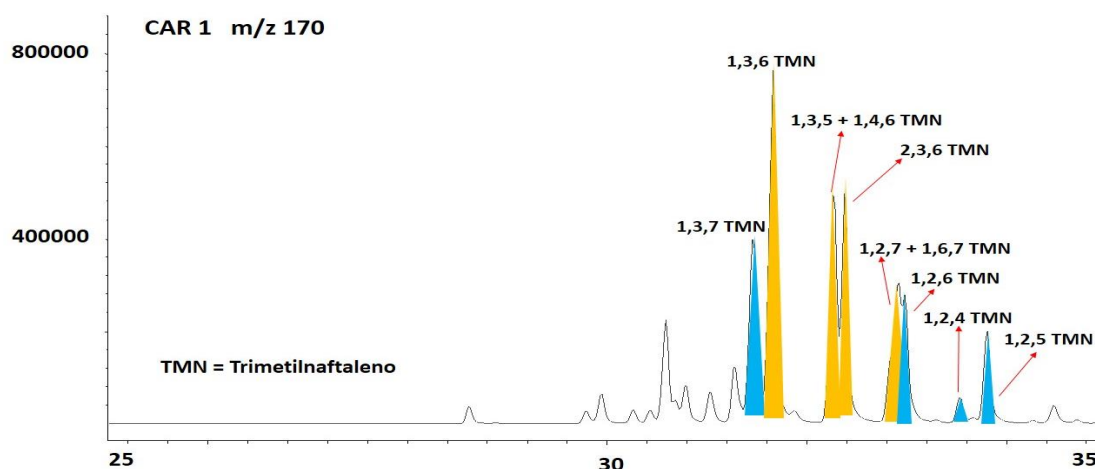


Figura 42. Fragmentograma m/z 170 para la muestra de crudo CAR 1 del campo Carito.

Tabla 14. Simbología y nomenclatura utilizada en la identificación de los aromáticos.

Símbolo	Compuesto	Nomenclatura
Fenantreno	Fenantreno	-----
3-metil	3-metilfenantreno	-----
2-metil	2-metilfenantreno	-----
9-metil	9-metilfenantreno	-----
1-metil	1-metilfenantreno	-----
2,6-DMN	2,6-dimetilnaftaleno	2,6(ββ) dimetilnaftaleno
2,7-DMN	2,7-dimetilnaftaleno	2,7(αβ) dimetilnaftaleno
1,3-DMN	1,3-dimetilnaftaleno	1,3(αβ) dimetilnaftaleno
1,7-DMN	1,7-dimetilnaftaleno	1,7(αβ) dimetilnaftaleno
1,6-DMN	1,6-dimetilnaftaleno	1,6(αβ) dimetilnaftaleno
1,4-DMN	1,4-dimetilnaftaleno	1,4(αα) dimetilnaftaleno
2,3-DMN	2,3-dimetilnaftaleno	2,3(ββ) dimetilnaftaleno
1,5-DMN	1,5-dimetilnaftaleno	1,5(αα) dimetilnaftaleno
1,2-DMN	1,2-dimetilnaftaleno	1,2(αβ) dimetilnaftaleno
1,3,7-TMN	1,3,7-trimetilnaftaleno	1,3,7(αβα) trimetilnaftaleno
1,3,6-TMN	1,3,6-trimetilnaftaleno	1,3,6(αββ) trimetilnaftaleno
1,3,5-TMN	1,3,5-trimetilnaftaleno	1,3,5(αβα) trimetilnaftaleno
1,4,6-TMN	1,4,6-trimetilnaftaleno	1,4,6(ααβ) trimetilnaftaleno
2,3,6-TMN	2,3,6-trimetilnaftaleno	2,3,6(βββ) trimetilnaftaleno
1,2,7-TMN	1,2,7-trimetilnaftaleno	1,2,7(αββ) trimetilnaftaleno
1,6,7-TMN	1,6,7-trimetilnaftaleno	1,6,7(αβα) trimetilnaftaleno
1,2,6-TMN	1,2,6-trimetilnaftaleno	1,2,6(αββ) trimetilnaftaleno
1,2,4-TMN	1,2,4-trimetilnaftaleno	1,2,4(αβα) trimetilnaftaleno
1,2,5-TMN	1,2,5-trimetilnaftaleno	1,2,5(αβα) trimetilnaftaleno
4-metil DBT	4-metildibenzotiofeno	-----
1-metil	1-metil dibenzotiofeno	-----
3+2-metil	3-metil-dibenzotiofeno 2-metil-dibenzotiofeno	-----

5.2 Interpretación de los resultados obtenidos de biomarcadores y marcadores aromáticos presentes en los distintos fragmentogramas

5.2.1 Tipo de materia orgánica precursora

En el fragmentograma m/z 113, se identificaron los n -alcanos entre n -C₁₅ y n -C₃₅ junto con los isoprenoides acíclicos pristano y fitano.

Debido a las asociaciones de organismos que pueden caracterizar a un ambiente, la familia de los n -alcanos y su distribución (figura 31) presenta patrones característicos que permiten sugerir el principal aporte de materia orgánica que se desarrolló en el ambiente de sedimentación (Tissot y Welte, 1984).

Basándose en la abundancia relativa de los n -alcanos de baja masa molecular ($<n$ -C₂₅) respecto a los de alta masa molecular ($>n$ -C₂₅), se puede establecer que los patrones de distribución con predominancia de los n -alcanos $<n$ -C₂₅ están asociados a materia orgánica marina o lacustre (principalmente algas) y cuando hay un máximo en aquellos n -alcanos $>n$ -C₂₅ se atribuye a organismo relacionados a materia orgánica terrígena (Peters *et al.*, 2005).

Al identificar las distintas señales correspondientes a los n -alcanos presentes en las cuatro muestras analizadas se observó, una distribución con tendencia unimodal con máximo hacia los n -alcanos pares de baja masa molecular entre n -C₂₀ y n -C₂₂, con una disminución progresiva en la abundancia de los n -alcanos de mayor masa molecular a partir de n -C₂₄. Este tipo de características permite proponer que los crudos provienen de una roca fuente constituida mayoritariamente por materia orgánica de origen sapropélico, ya que estos organismos están constituidos por n -alcanos y n -ácidos grasos de bajo peso molecular (Tissot y Welte, 1984), aunque hay que considerar para esto, la madurez térmica de los crudos, ya que esta modifica el patrón de distribución a través de la generación de n -alcanos de menor masa molecular que puede borrar los patrones de distribución heredados de la materia orgánica proveniente de los organismos (López, 2013).

Todas las muestras en estudio presentan señales claras e intensas de los terpanos tricíclicos (figura 32) y estos son abundantes en crudos de origen marino y lacustre (Alberdi *et al.*, 2001).

La señal más abundante que se observa en el fragmentograma m/z 191 corresponde al terpano tricíclico de 23 átomos de carbono C₂₃₋₃ seguido de C₂₄₋₃. De acuerdo a los resultados obtenidos para la relación C₂₄₋₃/C₂₃₋₃ (tabla 15), puede sugerirse un ambiente de sedimentación principalmente marino.

Además según Peters *et al.* (2005), los crudos con una concentración mayor de C₂₅₋₃ respecto a C₂₆₋₃ poseen una predominancia de materia orgánica de tipo marina respecto a la lacustre y para los crudos en estudio esta relación se cumple ya que la concentración de C₂₅₋₃ es mayor a C₂₆₋₃ (tabla 15).

Tabla 15. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo provenientes del campo Carito para determinar tipo de materia orgánica precursora.

Parámetros	CAR 1	CAR 2	CAR 3	CAR 4
C ₂₆₋₃ / C ₂₅₋₃	0,72	0,81	0,84	0,81
C ₂₄₋₄ / C ₂₃₋₃	0,15	0,14	0,14	0,13
índice de oleanano (%IO)	6,54	8,42	20,50	5,61
% C ₂₇	38,13	38,68	37,22	37,99
% C ₂₈	34,59	33,87	34,92	35,16
% C ₂₉	27,28	27,45	27,86	26,85

Para igualmente sugerir el origen o aporte de materia orgánica, suele utilizarse la relación C₂₄₋₄/C₂₃₋₃ (tabla 15) (Peters *et al.*, 2005). Se puede observar por los bajos valores reportados, que el terpano tricíclico de 23 átomos de carbono (C₂₃₋₃) posee una proporción mayor en todas las muestras respecto al terpano tetracíclico C₂₄₋₄, casos así están asociados principalmente a materia orgánica precursora de tipo marina donde se forma en mayor proporción el C₂₃₋₃ (Peters *et al.*, 2005), ya que el C₂₃₋₃ proviene de organismos procarióticos algales marinos (Tissot y Welte, 1984), mientras que el C₂₄₋₄ está asociado a materia orgánica con un aporte predominantemente continental (Oung y Philp, 1993; Peters *et al.*, 2005).

Otro biomarcador presente en las cuatro muestras y que se verifica en el fragmentograma m/z 191 corresponde al 18 α (H)-oleanano. El 18 α (H)-oleanano es un

triterpano pentacíclico indicador de tipo de materia orgánica y está relacionado con compuestos originados de betulina y otros triterpenoides pentacíclicos que son producidos por angiospermas (plantas terrestre con flores) durante la diagénesis y la catagénesis (Philp y Oung, 1988; Rullkötter *et al.*, 1994). Sin embargo, presenta ciertas limitaciones porque su ausencia en crudos no niega el aporte de materia orgánica de tipo terrestre, solo indica que no hubo contribución de plantas angiospermas en el material sedimentado (Peters y Moldowan, 1993; Peters *et al.*, 2005; López, 2013).

Por medio de la abundancia relativa tanto del 18α (H)-oleanano como del C_{30} hopano, se calculó el índice de oleanano para las muestras. Los valores sugieren un aporte variable de materia orgánica terrestre a la cuenca, para las muestras Car 1, Car 2 y Car 4, aumentando el aporte terrestre en la muestra Car 3 (tabla 15).

Otra información que aporta la presencia de este biomarcador es sobre la edad de la materia orgánica, quedando definida a lo sumo como Terciaria, ya que el precursor biológico que le da origen al 18α (H)-oleanano, se desarrolló solo desde aproximadamente menos de 100 Ma., es decir, desde el Cretácico Tardío en adelante, estableciéndose en los ecosistemas definitivamente durante el periodo Terciario, (Peter y Moldowan, 1993).

Los esteranos regulares de 27, 28 y 29 átomos de carbono identificados en el fragmentograma m/z 217 (figura 33) permiten obtener información acerca del aporte de materia orgánica, ya que los esteranos de 27 y 28 átomos de carbono encontrados en los sedimentos, se derivan de organismos acuáticos autóctonos, como el zooplancton y el fitoplancton (algas rojas y verdes), mientras que el estero de 29 átomos de carbono se encuentran asociados principalmente a materia orgánica de origen terrestre y a algas marrones (Moldowan *et al.*, 1985; Peters *et al.*, 2005). La distribución de la abundancia de los esteranos de 27, 28 y 29 átomos de carbono se visualiza en la figura 44.

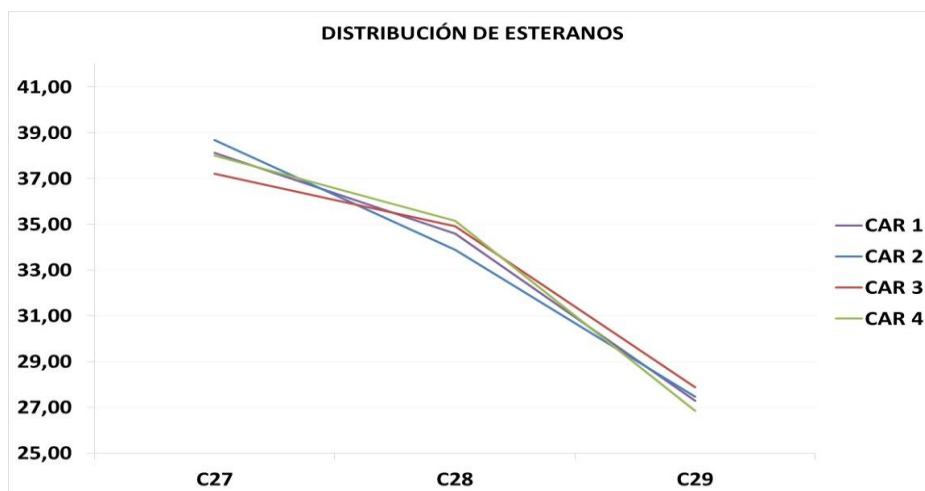


Figura 43. Patrón de distribución de los esteranos para los crudos estudiados.

A partir de las proporciones de los esteranos, mostradas en la tabla 15 y la figura 44, se demuestra una predominancia del esterano C₂₇ seguido del C₂₈ y C₂₉ respectivamente, lo que permite sugerir que la cuenca tuvo un aporte predominantemente marino. La figura 45 muestra una representación gráfica basada en el diagrama ternario propuesto por Killops y Killops (2005), donde las regiones en el diagrama son ubicadas de acuerdo a los organismos precursores de los esteranos, en ella se puede visualizar que las muestras se ubican en la región de materia orgánica marina (fitoplancton).

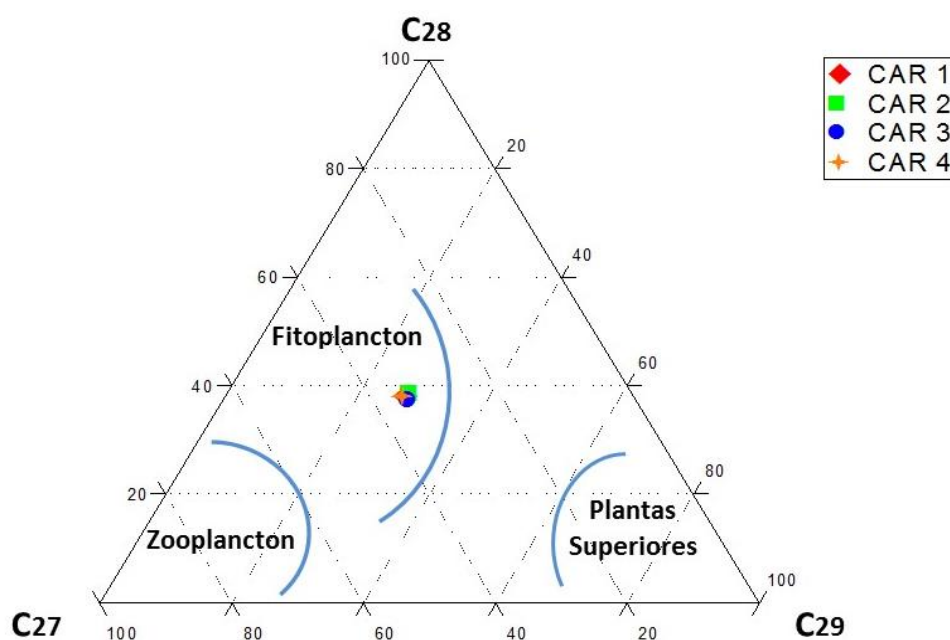


Figura 44. Diagrama ternario para fuente de materia orgánica. Tomado de Killops y Killops (2005).

5.2.2 Condiciones del ambiente de sedimentación (litología de la roca fuente y condiciones redox)

La tabla 16 reporta los valores para las relaciones obtenidas para estimar las condiciones del ambiente de sedimentación en los crudos analizados del campo Carito.

Tabla 16. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo provenientes del campo Carito para determinar condiciones del ambiente de sedimentación.

Parámetros	CAR 1	CAR 2	CAR 3	CAR 4
Pri/Fit	1,36	1,40	1,51	1,04
Pri/n-C ₁₇	1,81	1,71	1,79	1,66
Fit/n-C ₁₈	1,53	1,47	1,38	1,68
C ₂₄₋₃ /C ₂₃₋₃	0,76	0,76	0,70	0,75
C ₂₂₋₃ /C ₂₁₋₃	0,33	0,34	0,40	0,38
C ₂₉ /C ₃₀	0,55	0,55	0,59	0,61
C ₃₅ S/C ₃₄ S	0,93	0,85	0,78	0,94
Índice de Gammacerano (%IG)	7,14	11,66	7,92	10,42
C ₃₁	33,13	38,33	36,75	36,44
C ₃₂	26,95	27,81	30,71	29,86
C ₃₃	23,24	13,89	12,70	12,97
C ₃₄	8,65	10,79	11,16	10,71
C ₃₅	8,03	9,18	8,68	10,02
C ₃₅ S/C ₃₄ S	0,90	0,78	0,95	0,87
D/E	0,53	0,54	0,47	0,41
DBT/F	0,70	0,68	0,92	0,92

Los isoprenoides pristano y fitano, identificados en el fragmentograma m/z 113, aportan información sobre las condiciones oxido-reductoras desarrolladas en el ambiente de sedimentación (Didyk *et al.*, 1978; Labrador *et al.*, 1995). Esto se explica si se considera como principal fuente de tales compuestos a la cadena fitol de la clorofila, la cual está disponible durante la diagénesis temprana en la columna de agua (Killops y Killops, 2005). Frente a condiciones relativamente oxidantes, la cadena fitol se oxida a ácido fiténico, que luego, puede ser descarboxilado para formar pristeno y posteriormente ser reducido a pristano. En cambio, bajo condiciones anóxicas, el fitol sufre una reducción y posterior deshidratación para formar fitano, a través del fitanol (Peters *et al.*, 2005). Basado en esta secuencia, la relación entre ambos isoprenoides indica las condiciones redox durante la diagénesis (Didyk *et al.*, 1978; Tissot y Welte, 1984).

Las relaciones pristano/fitano de las muestras del campo Carito arrojaron valores superiores a 1 (tabla 1), indicando que, el isoprenoide pristano se encuentra en una mayor abundancia por lo tanto las condiciones de sedimentación fueron subóxicas-disóxicas.

Además, para confirmar la contribución de materia orgánica sugerida en función de las distribuciones de los n -alcanos y poder apreciar las diferencias relativas a las condiciones redox desarrolladas en el ambiente de sedimentación, se graficaron para cada muestra, los valores obtenidos para la relación $\text{Pri}/n\text{-C}_{17}$ vs. $\text{Fit}/n\text{-C}_{18}$ (figura 46).

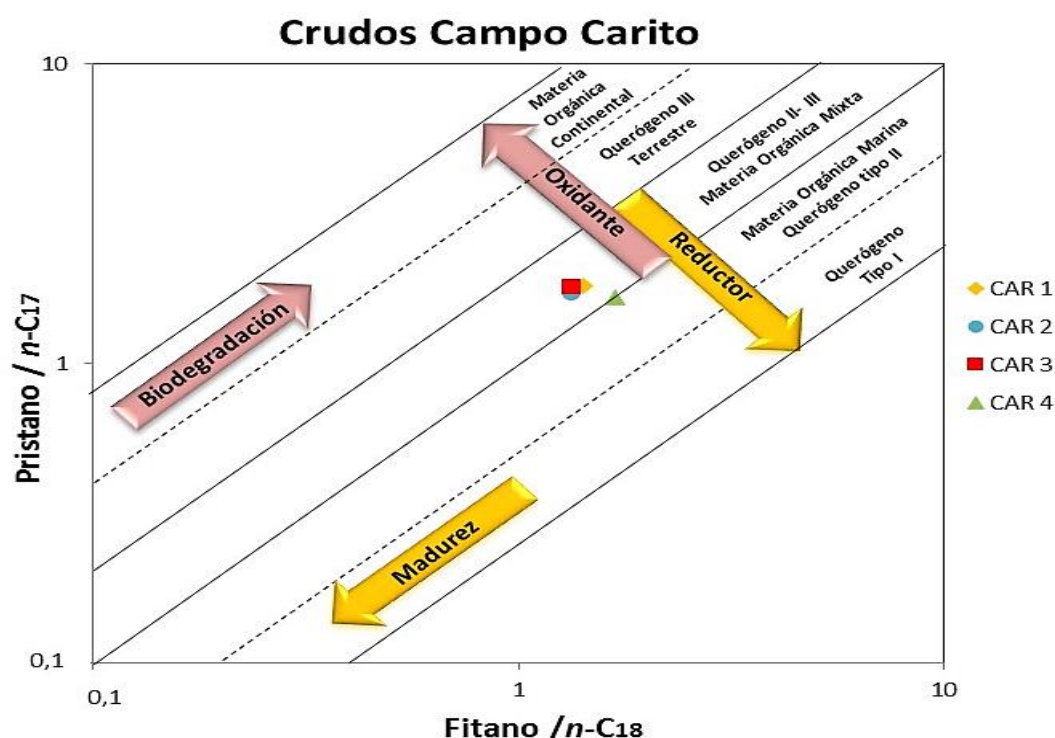


Figura 45. Gráfico de $\text{Fit}/n\text{-C}_{18}$ vs. $\text{Pri}/n\text{-C}_{17}$ de los crudos bajo estudio. Modificado de Hunt (1996).

La representación gráfica permite observar que tres de los crudos, CAR 1, CAR 2 y CAR 3 se agrupan en la zona de materia orgánica mixta y uno de los crudos, CAR 4 se ubica en el límite entre la zona de materia orgánica mixta y la zona de materia orgánica marina. Esos crudos fueron entonces generados a partir de un querógeno tipo II - III en un ambiente subóxico-disóxico, coincidiendo con el tipo de materia orgánica precursora y las condiciones de sedimentación observadas anteriormente. Además, también es notable que la muestra CAR 4 graficada en la zona límite de materia orgánica mixta y materia orgánica marina es la que posee el más bajo valor de oleanano (tabla 15).

Sin embargo, es importante tomar en cuenta que relaciones basadas en estos isoprenoides y sus *n*-alcanos correspondientes pueden verse afectados por: el nivel de madurez térmica, diferentes fuentes de materia orgánica (Tissot y Welte, 1984), coelución de otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención (López, 2013) y a efectos de la migración primaria durante la expulsión preferencial de los *n*-alcanos frente a los isoprenoides (Leythaeuser y Schwarzkopf, 1986).

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos, se interpretaron los fragmentogramas de relación *m/z* 191, a partir de la identificación de las señales correspondientes, para de esta forma sugerir las condiciones redox y litología de la roca fuente.

La abundancia de los terpanos tricíclicos puede representarse gráficamente para distinguir los tipos de roca fuente que posiblemente originaron los crudos. Al graficar la relación de terpanos tricíclicos C_{24-3}/C_{23-3} en función de C_{22-3}/C_{21-3} (tabla 16) es posible distinguir entre varias litologías como margas, lutitas, evaporitas y carbonatos. Este gráfico fue propuesto por Peters *et al.* (2005) a través del estudio de más de 500 muestras de crudos alrededor del mundo. La figura 47 ilustra estas relaciones e indica el tipo de litología a la cual se encuentran asociadas los crudos del campo Carito. Se puede observar que los crudos fueron generados por roca fuente tipo lutitas marinas.

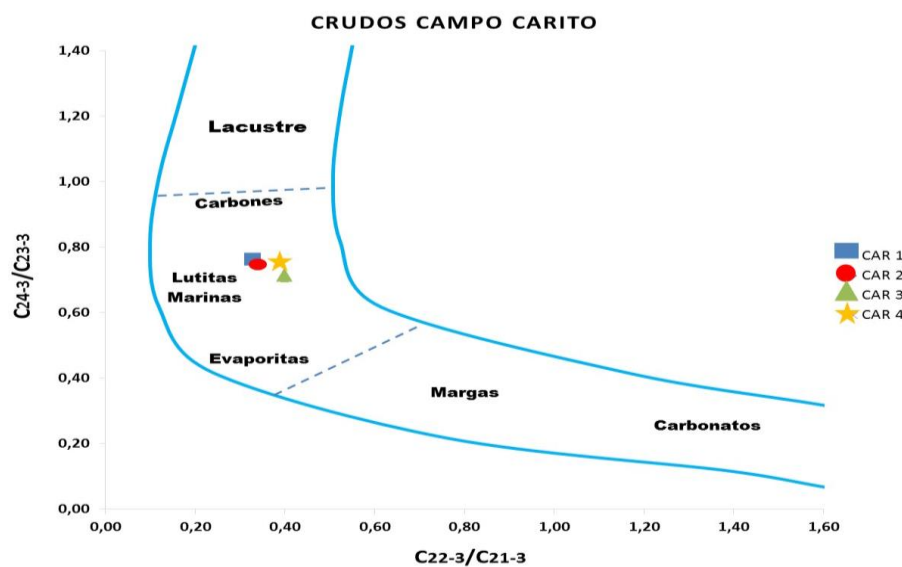


Figura 46. Litología de la roca fuente a partir de terpanos tricíclicos. Tomado de Peters *et al.* (2005).

El terpano tetracíclico de 24 átomos de carbono (C_{24-4}) es el de mayor abundancia en ambientes de sedimentación carbonáticas (López, 2013). Los valores reportados en la tabla 16 para este terpano tetracíclico con respecto a los terpanos tricíclicos son bajos, lo que sugiere que el ambiente de sedimentación para estas muestras no es carbonático.

En la mayoría de las muestras geológicas los terpanos dominantes son los hopanos C_{29} y C_{30} , y su relación C_{29}/C_{30} , por lo general es de aproximadamente 0,50. No obstante las facies carbonáticas ricas en materia orgánica presentan concentraciones muy altas y poco comunes de hopanos C_{29} , estableciéndose que, cuando dicha relación es mayor a la unidad, se tiene un ambiente predominantemente carbonático (García *et al.*, 1999). En el caso de los crudos evaluados, los resultados correspondientes a estos terpanos son valores bajos que van de 0,55 a 0,61 (tabla 16), evidenciándose nuevamente que las muestras no pertenecen a facies carbonáticas.

En este mismo orden de ideas, otro gráfico propuesto por Peters *et al.* (2005) que es utilizado para establecer la litología de la roca fuente basándose en la relación $C_{35}S/C_{34}S$ en función de la relación C_{29}/C_{30} Hopano se muestra en la figura 48. Las muestras del campo Carito están distribuidas hacia la zona que corresponde al campo de litología de lutitas marinas, reafirmando lo obtenido por el gráfico presentado previamente de las relaciones C_{22-3}/C_{21-3} vs. C_{24-3}/C_{23-3} .

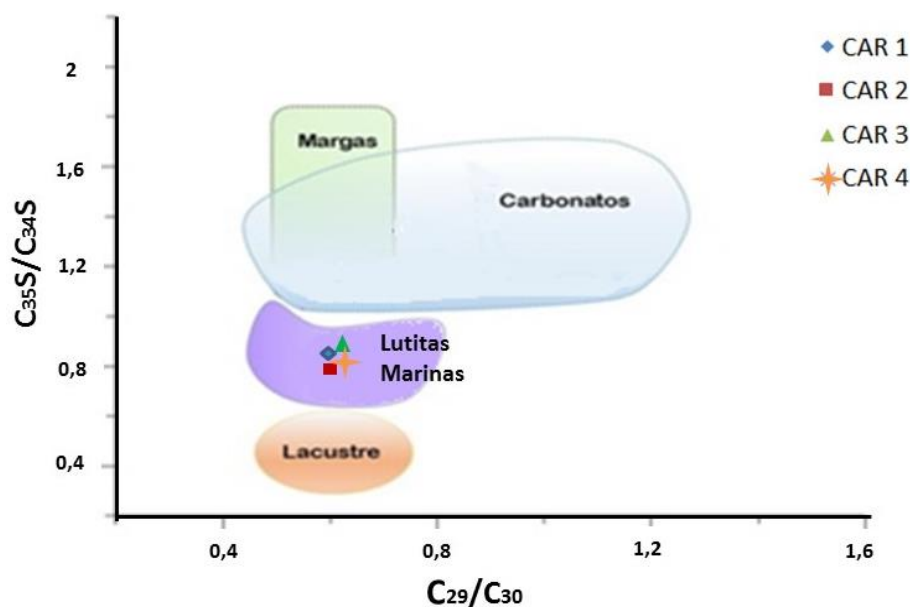


Figura 47. Gráfico para establecer la litología de la roca fuente. Tomado de Peters *et al.* (2005).

Por su parte, como indicador de las condiciones redox y tipo de litofacies del ambiente de sedimentación se utilizó la relación de homohopanos $C_{35} S+R/C_{34} S+R$, donde valores mayores a 0,60 indican que una roca lutita marina fue sedimentada bajo condiciones subóxicas-disóxicas (Peters *et al.*, 2005).

Se puede observar que los valores para las muestras estudiadas se encuentran entre 0,78 y 0,94 (tabla 16), es decir, que la roca fuente generadora de los crudos fue sedimentada bajo condiciones subóxicas-disóxicas. Lo que confirma la información sobre las condiciones de sedimentación obtenidas con el fragmentograma m/z 113 con respecto a los parámetros de pristano/fitano y la relación $Pri/n-C_{17}$ vs. $Fit/n-C_{18}$.

Las concentraciones relativas de los hopanos C_{31} a C_{35} , pueden variar de manera significativa en diferentes muestras y su análisis proporciona valiosa información paleoambiental. Las distribuciones que presentan una disminución regular en el tamaño de los picos de las especies C_{31} a C_{35} (distribución en “escalera”) representan, generalmente, facies clásticas en condiciones subóxicas-disóxicas. Por otra parte, altas concentraciones relativas de hopanos C_{35} (distribución en “V”) se asocian con carbonatos marinos o con evaporitas (Peters *et al.*, 2005).

Para inferir acerca de las condiciones redox del ambiente de sedimentación y litología, se presenta la distribución de los homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono para las muestras provenientes del campo Carito (figura 49), donde se evidencia una distribución en “escalera” o descendente para estas muestras. Esto implicaría facies clásticas en condiciones subóxicas-disóxicas en el ambiente de sedimentación como se indicó anteriormente.

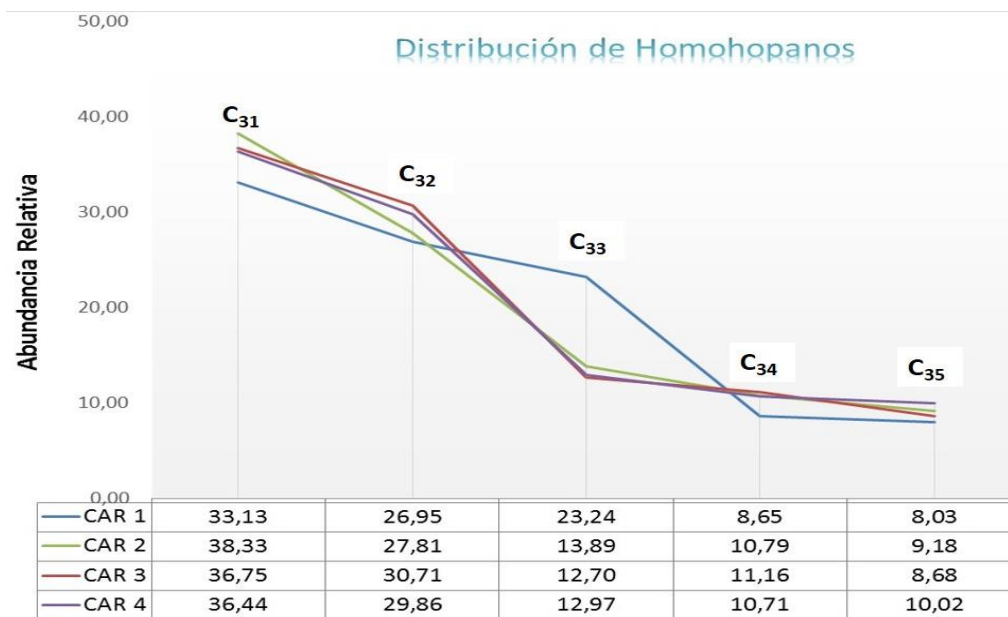


Figura 48. Patrón de distribución de los homohopanos de 31 a 35 átomos de carbono, a partir de las proporciones de cada uno de los compuestos presentes en las muestras de crudo del campo Carito.

El gammacerano (C₃₀) también fue identificado en el fragmentograma de masas m/z 191 en los cuatro crudos bajo estudio. Este biomarcador es generado del tetrahimanol que se forma en ambientes de alta productividad bacteriana dentro de una columna de agua estratificada por gradientes de temperatura o salinidad. (Sinningh-Damsté *et al.*, 1995). Los índices de gammacerano calculados en los crudos son menores al 15% reflejando la ausencia de estratificación en el ambiente de sedimentación de la roca fuente.

Otro índice diagnóstico de litologías carbonáticas o siliciclásticas es la presencia o ausencia de diasteranos. Estos compuestos presentan especies C₂₇, C₂₈, C₂₉ y C₃₀, de las cuales las primeras dos son las especies más fácilmente observables. La proporción de diasteranos con relación a los esteranos regulares depende principalmente de la litología. En este sentido se ha determinado que el desarrollo de diasteranos se favorece a expensas de los esteranos en un ambiente siliciclástico donde se ha establecido que los diasteranos son productos de transformaciones catalíticas ácidas que modifican molecularmente los esteranos, y que estas reacciones son provocadas por la acción catalítica de minerales de arcilla, tales como montmorillonita o illita (Sieskind *et al.*, 1979).

Este hecho permite utilizar la proporción diasteranos/esteranos regulares como un criterio de diferenciación entre facies carbonáticas (calizas), relacionadas a un ambiente de condiciones anóxicas, con baja proporción de diasteranos y facies clásticas (lutitas), relacionadas a un ambiente de condiciones subóxicos-disóxicos con altas proporciones de diasteranos (Sieskind *et al.*, 1979; Mello *et al.*, 1988; Killops y Killops, 2005).

Los valores calculados que van de 0,41 a 0,53 (tabla 16) para las muestras en estudio indican la presencia de litología de tipo siliciclástica de la roca fuente, sedimentadas en un ambiente con condiciones subóxicos-disóxicos con contenido de arcillas.

Se han reportado varios parámetros para la caracterización geoquímica del ambiente de sedimentación a partir del análisis de los hidrocarburos aromáticos. Un ejemplo es el patrón de distribución de los isómeros del metildibenzotiofeno que se utiliza como indicador de la litología de la roca fuente. Estos marcadores fueron identificados en los cuatro crudos a través de los fragmentograma de masas m/z 198 (figura 39), observándose un patrón de distribución en forma de escalera, que corresponde a 4-metil > 2-3metil > 1-metil, estas características son asociadas a crudos provenientes de rocas fuentes siliciclásticas (Hughes, 1984).

Para distinguir la litología y el paleoambiente desarrollado durante la sedimentación de las muestras, se determinó la relación dibenzotiofeno/fenantreno (DBT/F) y se conjugó con la relación Pri/Fit. El esquema de clasificación está basado en la premisa de que estas relaciones reflejan diferentes condiciones de Eh-pH que son el resultado de los procesos microbiológicos y químicos que ocurren durante la sedimentación y diagénesis temprana de los sedimentos (Hughes *et al.*, 1995).

Hughes *et al.* (1995) proponen que la relación dibenzotiofeno/fenantreno evalúa la disponibilidad de azufre reducido que se incorpora en la materia orgánica, además es un buen indicador de rocas fuentes carbonáticas (>1) y lutitas (<1), por el contrario la relación Pri/Fit indica las condiciones reductoras del ambiente depositacional.

En este sentido, la relación Pri/Fit en conjunto con la relación DBT/F aporta información sobre condiciones marinas (Pri/Fit <1), ambientes marinos/lacustrinos (Pri/Fit 1-3) y ambientes con influjo terrestre (Pri/Fit >3). Para precisar el ambiente sedimentario asociado a la roca y su litología, Hughes *et al.* (1995) recomiendan realizar un gráfico comparativo de ambas relaciones. Tales autores, discriminan en el gráfico 4 zonas (figura 50), donde las muestras de crudos fueron ubicadas.

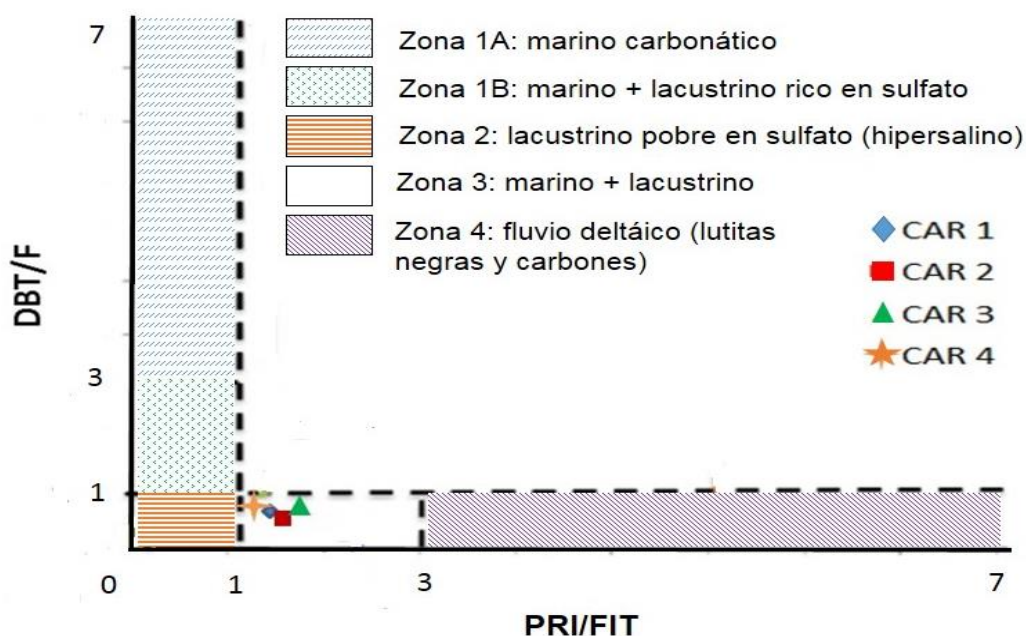


Figura 49. Gráfico DBT/F vs. Pri/Fit para las muestras (Hughes *et al.*, 1995).

En este sentido, la totalidad de las muestras fueron sedimentadas en un ambiente marino, desarrollándose en condiciones subóxicas-disóxicas, lo que explicaría la ubicación dentro de la zona 3 de las cuatro muestras de crudo CAR 1, CAR 2, CAR 3 y CAR 4 con litologías lutíticas. Estos resultados son concordantes con aquellos encontrados a partir del análisis de hidrocarburos saturados para las mismas muestras.

5.2.3 Grado de madurez térmica

Se examinaron varios biomarcadores y marcadores con sus relaciones diagnósticas de madurez térmica para evaluar en que nivel se ubican las muestras con respecto a estos parámetros, los resultados se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Parámetros geoquímicos calculados para las cuatro muestras de crudo provenientes del campo Carito para determinar la madurez térmica.

Parámetros	CAR 1	CAR 2	CAR 3	CAR 4
CPI (1)	1,03	0,96	1,09	0,95
CPI (a)	1,03	0,99	1,09	1,02
CPI (b)	1,02	1,08	1,07	1,04
OEP (1)	1,02	0,96	1,01	0,94
OEP (2)	0,97	0,97	1,08	1,00
Pri/ <i>n</i> -C ₁₇	1,81	1,71	1,79	1,66
Fit/ <i>n</i> -C ₁₈	1,53	1,47	1,38	1,68
M/H	0,09	0,06	0,05	0,05
IH	0,62	0,62	0,62	0,63
C ₂₉ 20S	0,51	0,54	0,53	0,55
C ₂₉ ββ	0,65	0,67	0,70	0,69
Ts/(Ts + Tm)	0,26	0,27	0,28	0,27
TAS	0,58	0,59	0,58	0,59
IMF	0,75	0,74	0,73	0,72
IMeF-1 ²	0,34	0,37	0,37	0,45
%Rc	0,85	0,84	0,84	0,83
IMeDBT	2,43	2,60	2,83	2,59
RMN	1,39	1,21	1,26	0,88
DMN	7,51	7,46	7,15	5,30
TMN1	0,81	0,76	0,75	0,67
TMN2	0,37	0,35	0,33	0,32

²: Relación 1-metilfenantreno IMeF-1= (1-MeF)/F

Para poder evidenciar la madurez térmica de cada muestra, fueron calculadas todas las relaciones existentes tanto del índice preferencial de carbono (CPI) como la preferencia par-impar (OEP) de los *n*-alcanos según las ecuaciones de la tabla 5. Ambos índices basados en que a medida que aumenta la madurez térmica de la roca comienza a ocurrir un craqueo indiferenciado de los *n*-alcanos presentes en el querógeno y de los *n*-alcanos ya generados, perdiéndose el predominio de los *n*-alcanos heredados por las condiciones desarrolladas en el ambiente de sedimentación (Tissot y Welte, 1984; Peters *et al*, 2005). De acuerdo a estos autores, valores tanto para el CPI como para el OEP

menores a 1 ($\ll 1$) o mayores a 1 ($\gg 1$) indican una baja madurez térmica, mientras que valores cercanos a 1 sugieren que las muestras son térmicamente maduras. Por lo tanto, las muestras analizadas, sugieren que el crudo es maduro, pues los valores asociados a ambos parámetros se encuentran muy cercanos a la unidad (tabla 17).

A fin de continuar evaluando el grado de madurez de los crudos, fueron empleadas las relaciones de los isoprenoides con sus respectivos *n*-alcanos (pristano/*n*-C₁₇ y fitano/*n*-C₁₈). Los valores asociados a esta relación, se basan en que a medida que aumenta la madurez térmica, las cadenas más largas de *n*-alcanos se van rompiendo, aumentando de este modo, la proporción de aquellas de menor longitud y masa molecular que inducen a una disminución de estas relaciones (Tissot y Welte, 1984).

Los valores observados para la relación pristano/*n*-C₁₇ y fitano/*n*-C₁₈ son todos mayores a 1 (tabla 17), sugiriendo una madurez temprana (etapa inicial de catagénesis, posiblemente) ya que las concentraciones de isoprenoides (tanto pristano como fitano) son mayores que las de los *n*-alcanos asociados a éstos. Con estas relaciones deben tenerse en cuenta consideraciones importantes que pueden estar afectando el resultado, dando asunciones equivocadas, como por ejemplo, (1) que existan otras fuentes además de la clorofila aportando isoprenoides, (2) que algunos isoprenoides (pristano y fitano), que se encuentran enlazados muy débilmente al querógeno, pueden ser liberados al aumentar la temperatura durante el inicio de la catagénesis aportando una cantidad adicional de ellos y (3) que haya coelución de otros isoprenoides con el mismo tiempo de retención (Peters *et al.*, 2005). De esta forma, la relación pristano/*n*-C₁₇ y fitano/*n*-C₁₈ puede estar siendo afectada dando valores no correctos, por lo que es recomendable el uso de otros indicadores de madurez para confirmar.

La relación C₃₀ moretano / C₃₀ hopano es un parámetro importante ya que decrece al aumentar la madurez. Valores comprendidos entre 0,15 y 0,80 son indicadores de muestras inmaduras y valores comprendidos entre 0,05 y 0,15 sugieren muestras maduras (Peters *et al.*, 2005). Los valores reportados para esta relación varían entre 0,05 a 0,09 (tabla 17) y se calcularon con la ecuación 9, sugiriendo que los crudos estudiados son maduros.

A continuación se presenta la figura 51, la cual hace referencia a algunos de los biomarcadores y marcadores aromáticos, y su equivalencia al grado de madurez térmica, los cuales han sido estandarizados para la reflectancia media de la vitrinita (%Rm).

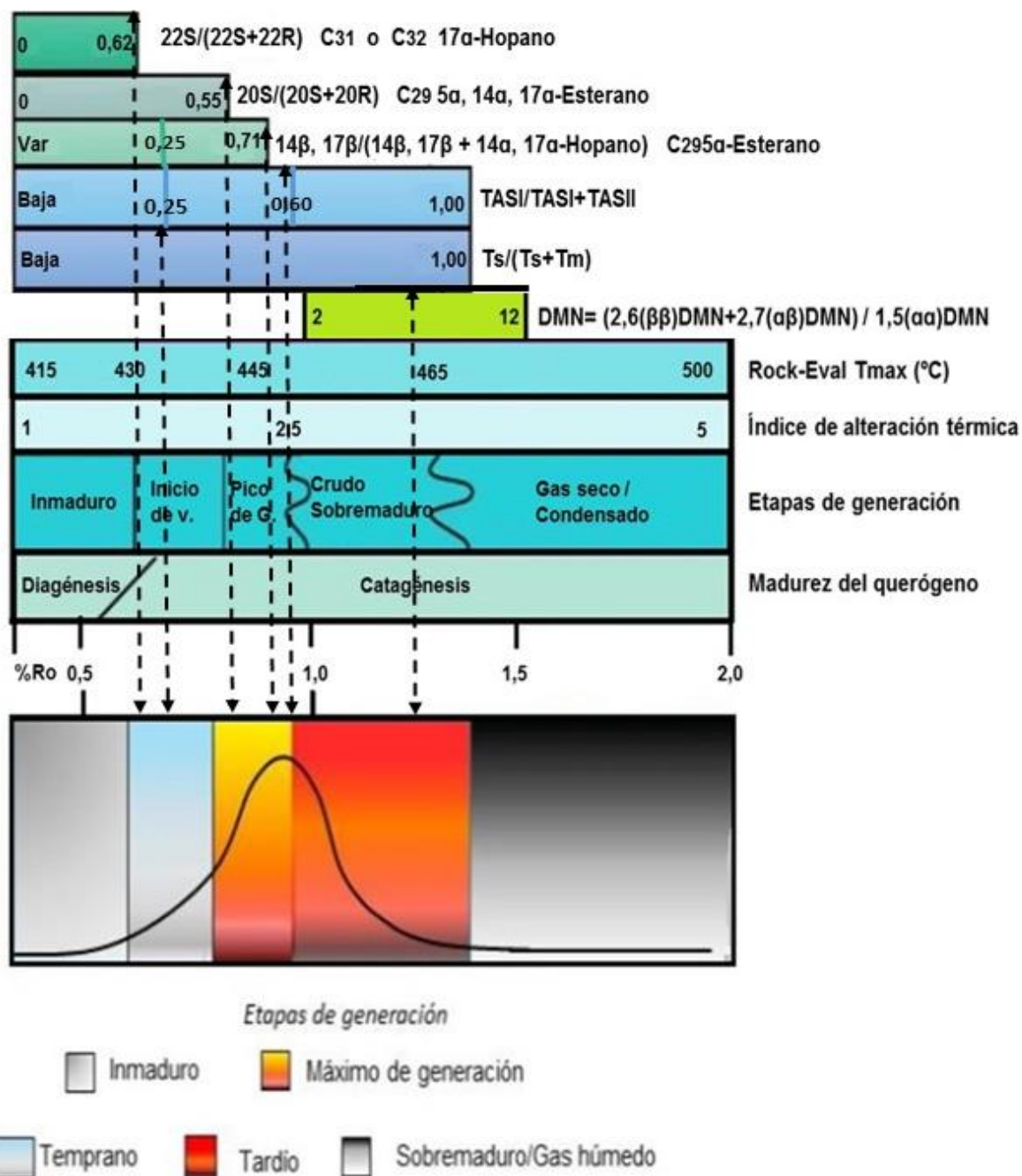


Figura 50. Correlación aproximada de varios parámetros de madurez con las etapas de generación de crudo. Modificado de Killips y Killips, 2005.

Entre la familia de los terpanos cíclicos, los hopanos son los más comunes. Estos generalmente se presentan como 17α (H) y 21β (H) en el rango de 27 a 31 átomos de carbono. Siendo los compuestos C_{29} y C_{30} 17α (H) hopano (identificados como H_{29} y H_{30} en la figura 33) los más abundantes en la mayoría de las muestras estudiadas.

Para estimar la madurez térmica, se utilizó la relación de isomerización de los hopanos (IH) $22S/(22S+22R)$ que involucra el paso gradual de la configuración $22R$, heredada de los precursores biológicos, a una mezcla de diastereoisómeros $22R$ y $22S$. Para los hopanos de C_{31} y C_{32} átomos de carbono, la relación aumenta de 0,00 a 0,62, donde se utiliza como referencia los valores del equilibrio de isomerización de los homohopanos, reportados por Peters *et al.* (2005), que proponen intervalos entre 0,50-0,54 para indicar menor madurez y entre 0,57-0,62 para mayor madurez.

Además estos autores establecen que las muestras cuyos valores de índice de isomerización de los hopanos están comprendidos dentro del primer intervalo, se encuentran en catagénesis temprana en etapa de inicio de generación, mientras que las muestras que presenten valores comprendidos entre el segundo intervalo probablemente hayan alcanzado o superado el máximo de generación de crudo.

Al calcular la relación de los isómeros S y R en el 17α (H) hopano C_{31} con la ecuación 8, encontramos valores entre 0,62 y 0,63 para los crudos en estudio (tabla 17), lo que indica que las muestras alcanzaron al menos la etapa de generación de inicio de ventana de petróleo (figura 51), lo que evidencia un estado de madurez que probablemente alcanzó el pico de ventana de petróleo según Peters *et al.* (2005).

La estabilidad térmica de los diversos isómeros del esterano C_{29} , puede ser relacionada a dos clases de estereoisómeros, los ópticos (S y R) donde el isómero $20S$ (esterano C_{29} químico o geológico) es más estable que el isómero $20R$, y los conformacionales (α y β) que presentan una mayor independencia frente a variaciones en las organofacies y procesos de meteorización y además, alcanzan el equilibrio térmico bajo mayores temperaturas respecto a los isómeros ópticos (Peters *et al.*, 2005).

En la literatura se encuentra reportado que la relación $C_{29}20S$ se incrementa obteniendo valores de 0,00 a 0,50 en sedimentos inmaduros y entre 0,52 a 0,55 se alcanza el equilibrio de ambos isómeros. Mientras que para los isómeros conformacionales, la relación $C_{29} (\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ incrementa con el avance de la madurez térmica de 0,00 a 0,70, alcanzando el equilibrio entre 0,67 a 0,71 (Peters *et al.*, 2005). Los valores para la relación $20S/(20S+20R)$ junto con los asociados a la relación $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ se calcularon con las ecuaciones 10 y 11 respectivamente y se reportan en la tabla 17.

Los resultados de la relación del esterano regular $C_{29}20S$ son cercanos a 0,52 (rango de 0,51 a 0,55), indicando que los isómeros alcanzaron el equilibrio y que la roca fuente los generó en catagénesis, encontrándose en la etapa de máxima generación (figura 51). Para el esterano $C_{29}\beta\beta$, los valores obtenidos varían desde 0,65 hasta 0,70, los cuales son valores que igualmente alcanzaron el equilibrio y permiten establecer que la roca fuente ha alcanzado el nivel de madurez térmica conocido como ventana de petróleo (figura 51). En la figura 52 se graficaron ambas relaciones de madurez térmica y se puede observar claramente que las muestras de crudos alcanzaron el equilibrio tanto para el índice de isomerización óptico como para el intervalo establecido en la literatura para el equilibrio de isomerización conformacional, lo que sustentaría la suposición de que las muestras se encuentran en una etapa de máxima de generación.

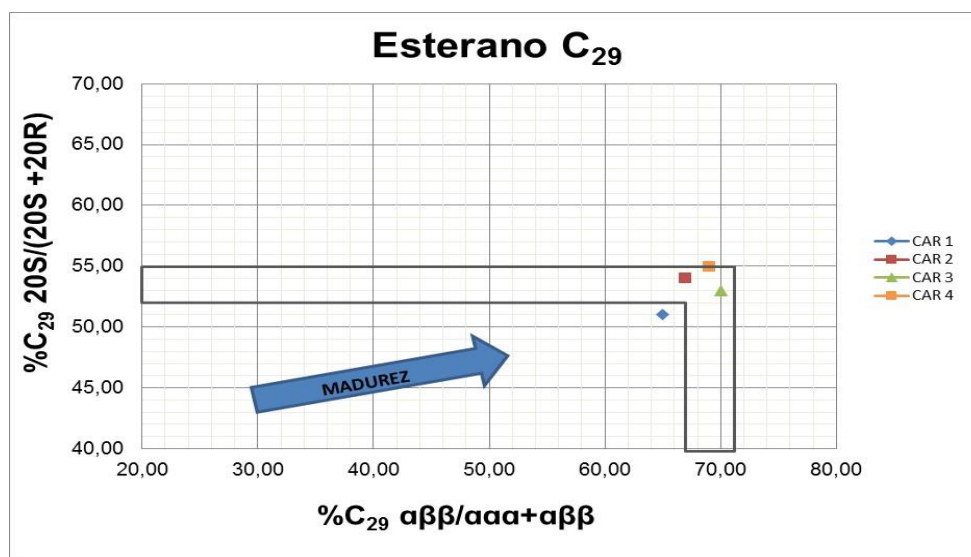


Figura 51. Gráfico de la relación $\%C_{29} (20S/(20S+20R))$ vs. la relación $\%C_{29} (\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha))$.

La relación $Ts/(Ts+Tm)$ está definida como un parámetro térmico que puede aplicarse a muestras que se encuentran en cualquier etapa de madurez, porque se basa en la menor estabilidad térmica que presenta el C_{27} 17 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) respecto al C_{27} 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts). Es importante considerar que la relación $Ts/Ts+Tm$ es catalizada por la presencia de minerales de arcilla (Peters *et al.*, 2005).

Los valores de $Ts/Ts+Tm$ están entre 0,26 - 0,28 para las muestras del campo Carito (tabla 17), lo cual es asociado a una etapa de generación temprana a inmadura (figura 51). El resultado contradictorio de esta relación respecto al nivel de madurez térmica arrojado por otros parámetros, no puede asociarse a la variable de litología debido a que por índices ya estudiados se demostró la presencia de minerales arcillas comunes en litologías siliciclásticas. Las condiciones del ambiente de sedimentación son las que pueden explicar los valores bajos para la relación $Ts/(Ts+Tm)$, tal como fue reportado por Moldowan *et al.* (1986) quienes sugirieron como explicación alternativa que esta relación es más alta en los sedimentos óxicos que en los sedimentos anóxicos. Además, van Grass (1990) indicó que esta relación resulta ser bastante útil para predicciones de paleofacies, aunque no tan decisiva para parámetros de madurez térmica. Por otro lado, Waples y Machihara (1991) informaron que la relación Ts/Tm no parece apropiada para la estimación cuantitativa de la madurez térmica.

Para las 4 muestras de la fracción de hidrocarburos aromáticos que fueron analizadas se empleó el parámetro basado en esteranos triaromáticos para establecer la madurez térmica. En este caso no fueron empleados los esteranos monoaromáticos debido a complicaciones en cuanto a su identificación en los cromatogramas. La detección de los esteranos triaromáticos en el fragmentograma m/z 231 (figura 35) permitió calcular la relación según la ecuación 9. A medida que avanza la madurez térmica, se pierde la cadena alifática de los esteranos triaromáticos que poseen 26, 27 y 28 átomos de carbono (TAS II), dando lugar a la formación de triaromáticos de 20 y 21 átomos de carbono (TAS I) (Peters y Moldowan, 1993). Los valores calculados se presentan en la tabla 17 y oscilan entre 0,58 y 0,59, en este sentido, todas las muestras están ubicadas en la zona de máxima generación (figura 51).

Una evolución clásica y regular en la distribución de los isómeros del metilfenantreno (MF) con el avance de la madurez térmica es el incremento de las concentraciones de 2-MF y 3-MF (más estables) frente a la disminución en las concentraciones de 9-MF y 1-MF (Budzinski *et al.*, 1995).

En el cromatograma correspondiente a los metilfenantrenos (figura 37) fue posible identificar la presencia de los 4 isómeros de MF, donde la distribución correspondiente es en forma de "V" invertida, es decir, $2\text{-MF} < 3\text{-MF} < 9\text{-MF} > 1\text{-MF}$, sugiriendo que podría tratarse de muestras inmaduras ya que los isómeros más estables están en menor concentración. Pero de acuerdo con Connan (1993) en Budzinski *et al.* (1995), algunos crudos marinos presentan distribuciones erróneas de los isómeros de MF y no se puede evaluar la madurez térmica porque las distribuciones son dominadas por el 9-MF en cualquier etapa de madurez.

Estas observaciones son consistentes con estudios previos que indican una evolución clásica y regular de los isómeros del MF en materia orgánica proveniente de querógeno tipo III, mientras que se observan tendencias irregulares en materia orgánica proveniente de querógeno de tipo II (Radke *et al.*, 1986, Cassani *et al.*, 1988).

Se ha demostrado que las distribuciones de MF dependen del origen de la materia orgánica: 1-MF domina en el querógeno tipo III vinculados con materia orgánica de origen terrestre, particularmente en carbones ricos en resina (Heppenheimer *et al.*, 1992), 9-MF domina en querógeno tipo II vinculados con materia orgánica de origen marino con alta madurez y también querógenos de tipo I, presentando además bajas concentraciones de 3 y 2-MF (Isaksen, 1991; Budzinski *et al.*, 1995), y 2-MF y 3-MF generalmente son compuestos predominantes en crudos altamente maduros provenientes de querógeno tipo I y II, donde altas concentraciones del 2-MF son tanto indicador de origen como indicador de madurez térmica y el 3-MF se asocia a un alto nivel de madurez donde la mayor concentración se encuentra en los crudos terrestres (Radke *et al.*, 1986).

Por otro lado, se calculó mediante la ecuación 14 el índice de metilfenantreno (IMF) para las 4 muestras de hidrocarburos aromáticos analizadas, a partir de la identificación

de las señales correspondientes en los fragmentogramas m/z 178 y m/z 192. El IMF para las muestras bajo estudio va desde 0,72 a 0,75, y es mostrado en la tabla 17.

Con el índice de metilfenantreno calculado y el valor de la relación 1-metilfenantreno $< 2,2\%R_c$ (tabla 17) que me indica usar la ecuación del lado izquierdo del gráfico se determinó la reflectancia de vitrinita calculada (R_c) mediante la ecuación 15 que es la misma situada en el extremo izquierdo del gráfico de la figura 53. La reflectancia calculada oscila entre 0,83 y 0,85 para las muestras, ubicándolas en la zona de máxima generación de petróleo, lo cual indica que son crudos provenientes de una roca fuente madura.

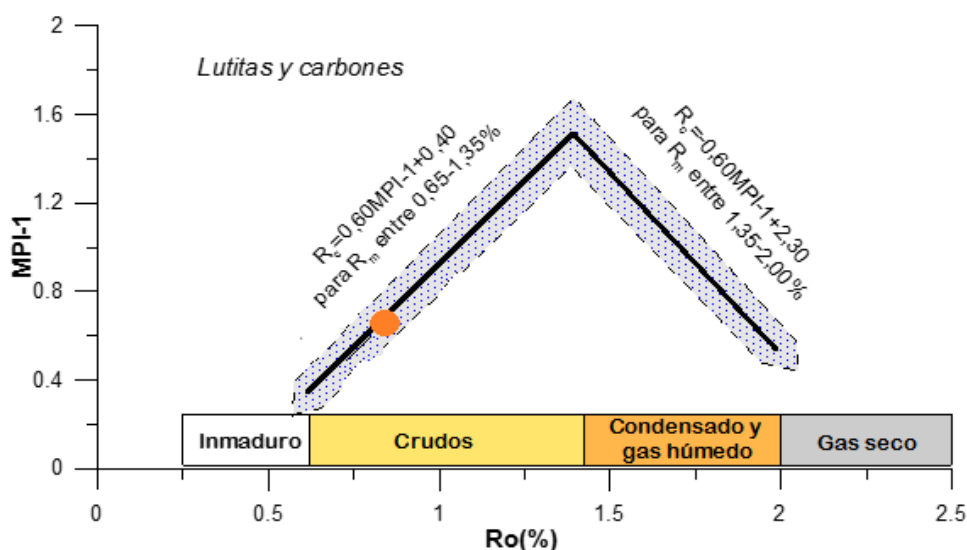


Figura 52. Relación entre IMF y reflectancia de la vitrinita para las muestras bajo estudio.

Las concentraciones relativas de los isómeros MeDBT varían significativamente con la madurez y pueden ser utilizados como indicadores de madurez térmica. Sin embargo, esta evaluación debe hacerse con cuidado porque la influencia del tipo de materia orgánica no ha sido todavía investigada con suficiente detalle, aunque resultados indican que el efecto del tipo de materia orgánica es mayor en niveles bajos de madurez que en muestras más maduras (Peters y Moldowan, 1993).

Las abundancias relativas de los isómeros 1- y 4-MDBT son especialmente sensibles a los cambios en el tipo de querógeno, mientras que los isómeros 2- y 3-MDBT son menos afectados por las variaciones en el tipo de la materia orgánica (Radke *et al.*,

1986). Con los resultados obtenidos en los fragmentogramas se calculó con la ecuación 17 la relación IMeDBT (tabla 17). Estos resultados con valores mucho mayores a la unidad indican que el isómero 4-MDBT está en mayor proporción que el 1-MDBT por lo tanto las muestras estudiadas son térmicamente maduras.

Fueron monitoreados igualmente los iones 128, 142, 156 y 180 (figura 40, 41, 42 y 42 respectivamente), a fin de determinar la distribución del naftaleno y sus derivados alquilados (metil-, dimetil-, y trimetilnaftalenos). Las relaciones metilnaftalenos (MN), dimetilnaftalenos (DMN) y trimetilnaftalenos (TMN), son indicadores útiles para la madurez térmica, sin embargo, estos aromáticos son de utilidad limitada debido a su alta volatilidad (van Aarssen *et al.*, 1992; Radke y Willsch, 1994; Budzinski *et al.*, 1995; Peters *et al.*, 2005).

El naftaleno y sus alquil derivados están ausentes o en muy bajas concentraciones en los sedimentos inmaduros pero con el aumento de la madurez térmica existe un enriquecimiento del isómero termodinámicamente más estable que corresponde a la estructura alquilada en la posición β para los metilnaftalenos, $\beta\beta$ y $\alpha\beta$ para los dimetilnaftalenos y $\beta\beta\beta$ para los trimetilnaftalenos (Alexander *et al.*, 1985; Radke, 1987; Budzinski *et al.*, 1995).

En las cuatro muestras se puede evidenciar la presencia del compuesto naftaleno, pero en la muestra CAR 1 (figura 40) y CAR 3 es donde están presentes en proporciones mucho mayores comparadas con las muestras CAR 2 y CAR 4, esto puede deberse a pérdidas por la alta volatilidad que presenta este compuesto.

Por otro lado se calculó la relación entre metilnaftalenos a través de la ecuación 18 y los resultados obtenidos (tabla 17) indican que el 2-metilnaftaleno es el compuesto de mayor concentración el cual está favorecido por el aumento de la madurez térmica.

Las relaciones para los dimetilnaftalenos (DMN) y trimetilnaftalenos (TMN) están basados en la estabilidad térmica de los isómeros. Estos compuestos pueden perderse durante el fraccionamiento térmico de la materia orgánica debido a que son bastante



volátiles, sin embargo, son relaciones bastantes útiles y muy usadas para medir la madurez en los crudos (Alexander *et al.*, 1985; Radke, 1987).

Los resultados para los DMN calculados con la ecuación 19 están en el rango de 5,30 y 7,46 (tabla 17). Ubicándolos en el gráfico de la figura 51 que correlaciona de forma aproximada varios parámetros de madurez con las etapas de generación de crudo, podemos evidenciar que las muestras de crudo se encuentran en la etapa de generación de crudos sobremaduros.

Para el caso de los TMN1 y TMN2 calculados con la ecuación 20 y 21 respectivamente presentan valores que van de 0,67 a 0,81 para los trimetilnaftalenos 1 y de 0,32 a 0,37 para los trimetilnaftalenos 2.



6.- CONCLUSIONES

- ✓ El aporte de materia orgánica para las cuatro muestras del campo Carito es mixto por la presencia variada del biomarcador oleanano en todas las muestras, con un predominio de materia orgánica de origen marino.
- ✓ La presencia de oleanano indica que las muestras son de edad Terciaria.
- ✓ La roca fuente de los cuatro crudos estudiados del campo Carito es una lutita marina sedimentada bajo condiciones subóxicas-disóxicas con presencia de litología de tipo siliciclástica.
- ✓ Los biomarcadores y marcadores aromáticos utilizados en la caracterización de la evolución térmica de la materia orgánica indican que la roca fuente que generó a los crudos es térmicamente madura, mientras que la relación DMN indica que los crudos son sobremaduros.



7.- RECOMENDACIONES

- ✓ Analizar los elementos V, Ni y S de los crudos del campo Carito, que son utilizados para soportar la relación genética existente entre los diferentes crudos estudiados y de una manera determinante el origen de los crudos.
- ✓ Caracterizar por biomarcadores y marcadores aromáticos una mayor cantidad de muestras del campo Carito, que incluya muestras de otras zonas del campo como el área oeste y sur.
- ✓ Correlacionar los resultados de la relación DMN con parámetros de madurez a partir de hidrocarburos diamantóides.
- ✓ Realizar la separación SARA completa para obtener el porcentaje real de cada una de las fracciones y poder clasificar los crudos.

8.- BIBLIOGRAFÍA

Agencia Central de Inteligencia., 2016. The World Factbook (CIA). [Documento en línea]. Disponible: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/ve.html> [Consulta: 2016, enero13].

Agencia Internacional de la Energía., 2016. List of free publications (AIE). [Documento en línea]. Disponible: <https://www.iea.org/topics/oil/> [Consulta: 2016, enero12].

Alberdi, M., López, E., Galarraaga, F., 1996. Genetic classification of crude oil families in the Eastern Venezuela Basin. Boletín de la Sociedad Venezolana de Geólogos 21 (1), 7-21.

Alberdi, M. y López, L., 1999. Biomarker 18 α (H)-oleanano: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems. Journal of South American Earth Sciences 13 (8), 751-759.

Alberdi, M., Moldowan, J., Peters, K., Dahl, J., 2001. Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from the Bolívar Coastal Fields, Venezuela. Organic Geochemistry 32, 181-191.

Alexander, R., Kagi, R., Rowland, S., Sheppard, P., Chirila, T., 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 385-395.

Al-Hajeri, M., Al Saeed, M., Derks, J., Fuchs, T., Hantschel, T., Kauerauf, A., Neumaier, M., Schenk, O., Swientek, O., Tessen, N., Welte, D., Wygrala, B., Kornpihl, D., Peters, K., 2009. Modelado de cuencas y sistemas petroleros. Oilfield Review 21 (2), 16-33.

Aquino, F., Trendel, J., Restle, A., Connan, J., Albrecht, P., 1983. Ocurrent and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. Advances in Organic Geochemistry, 659-676.

Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B., 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 240, 253-274.

- ASTM D4124.** Standard Test Method for Separation of Asphalt into four fractions. American Society for Testing and Materials - ASTM. [Documento en línea]. Disponible: <http://www.astm.org/Standards/D4124.htm> [Consulta: 2016, julio 10].
- Barker, C., 1984.** Origin, composition and properties of petroleum (capítulo 2). *Developments in Petroleum Science* 17 (A) (enhanced oil recovery, I fundamentals and analyses). 11-45.
- BP., 2015.** Statistical review of world energy. [Documento en línea]. Disponible: http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil-review_by-energy-type/oil-reserves.html [Consulta: 2016, enero 18].
- Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J., 1995.** Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2043-2056.
- Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., De Toni, B., 1988(a).** Geoquímica orgánica de los crudos venezolanos. En: *Simposio Bolivariano: Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas: Memoria, Tomo II. Caracas.* 613-637.
- Cassani, F., Gallango, O., Talukdar, S., Vallejos, C., Ehrmann, U., 1988(b).** Methylphenntrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo basin. *Organic Geochemistry* 13 (1-3), 73-80.
- Chakhmakchev, A., Suzuki, M., Takayama, K., 1997.** Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* 26, 483-490.
- Chigne, N., Blanco, B., 2000.** Sistemas petroleros del Terciario: Una clave para la exploración petrolera de la región Norcentral de la Cuenca Oriental de Venezuela. *Memoria VII Simposio Bolivariano Exploración Petrolera en las Cuencas Subandinas, Caracas, S.V.G.,* 460-467 pp.
- Diaz, M., 2006.** Modelado 3D de velocidades intervállicas de onda compresional utilizando registros de pozos, del campo Carito, edo. Monagas, Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 114 pp.
- Di Croce, J., 1995.** Eastern Venezuela Basin: Sequence Stratigraphy and Structural Evolution [Ph. D. Tesis]: Houston, Rice University. 225 pp.

- Didyk, B., Simoneit, B., Brassell, S., Eglinton, G., 1978.** Organic geochemistry indicator of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216-222.
- Donaldson, E., Chilingarian, G., Yen, T., 1984.** Enhanced oil recovery, I fundamentals and analyses. *Developments in Petroleum Science* 17, 359 pp.
- Duerto, L., 2002.** Structure and evolution of the Eastern Venezuelan diapiric belt. Tesis Doctoral. Universidad de Londres, Inglaterra. 250 pp.
- Erlich, R., Barrett, S., 1990.** Cenozoic Plate Tectonic History of the Northern Venezuela-Trinidad area: *Tectonic V* 9, 161-184.
- Erlich, R., Barrett, S., 1992.** Petroleum Geology of the Eastern Venezuela Foreland Basin, in Macqueen, R. W, and Leckie, D. A. (Eds.), *Foreland basins and fold belts: AAPG Memoir* 55, 341-362.
- Escalona, E., 2011.** Evaluación del impacto ambiental generado por las sustancias, materiales y desechos peligrosos en el campo petrolero Carito PDVSA Distrito Punta de Mata, estado Monagas. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Departamento de Petróleo. Núcleo de Monagas, Maturín. Universidad de Oriente. 98 pp.
- Fleck, S., Michels, R., Ferry, S., Malartew, F., Elion, P., Landais, P., 2002.** Organic geochemistry in a sequence stratigraphic framework: the siliciclastic shelf environment of Cretaceous series. *Organic Geochemistry* 33, 1533-1557.
- Frimmel, A., Oschmann, W., Schwark, L., 2004.** Chemostratigraphy of the Posidonia black shale, SW-Germany: I – Influence of sea level variation on organic facies evolution. *Chemical Geology* 206, 177-198.
- Gallango, O., Cassani, F., 1992.** Biological Marker maturity parameters of marine crude oils and rock extracts from Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry* 18 (2), 215-224.
- García, F., 2007.** Determinación del tipo de declinación de producción de los yacimientos de la Faja Petrolífera del Orinoco y del campo Melones, Distrito Social San Tomé. Tesis de Grado, Universidad de Oriente. Núcleo Anzoátegui. Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Departamento de Petróleo, Puerto la Cruz, Venezuela. 121 pp.



- García, J., Sánchez, J., Guzmán, M., 1999.** Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Revista de la Sociedad Química de México* 43 (1), 1-6.
- Gil, J., 2001.** Identificación de biomarcadores específicos de generación Terciaria en la Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra. Escuela de Química. Facultad de Ciencias, U.C.V. 90 pp.
- González De Juana, C., Iturralde, J., Picard, X., 1980.** Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Ediciones Foninves Vol 1 y 2, 1031 pp.
- Goossens, H., De Leeuw, J., van de Graaf, B., Schenk, P., 1984.** Tocophenols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* 312, 440-442.
- Heppenheimer, H., Steffens, K., Piittmann, W., Kalkreuth, W., 1992.** Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany. *Organic Geochemistry* 18, 273-287.
- Hughes, W., 1984.** The use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic source rocks. *AAPG Studies in Geology* 18, 181-196.
- Hughes, W., Holba, A., Dzou, L., 1995.** The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3581-3598.
- Hunt, J., 1996.** *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company. Segunda Edición. 743 pp.
- Hyne, N., 2001.** Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling and production. Segunda edición. PennWell. 598pp.
- Isaksen, G., 1991.** Molecular indicators of lacustrine freshwater depositional environments. In *Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*, 361-364.
- Killops, S., Killops, V., 2005.** *Introduction to organic geochemistry*. Segunda edición. Blackwell Publishing Company. 393pp.
- Labrador, H., López, L., Galarraga, F., 1995.** Estudio geoquímico de crudos del campo Guafita, estado Apure, Venezuela. *Interciencia* 20 (1), 30-36.

- Leal, B., Freitas, M., Bracho, E., Martínez, M., López, L., 2011.** Evaluación de la fase estacionaria en la separación SARA de dos crudos pertenecientes a la Sub-cuenca de Barinas, Venezuela. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia* 34 (3), 203-211.
- Léxico Estratigráfico de Venezuela, 1970.** Comisión Venezolana de Estratigrafía y Terminología. Boletín de Geología, Publicación Especial N° 4, Editorial Sucre, Caracas. 756 pp.
- Leytaheuser, D., Schwarzkopf, T., 1986.** The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Organic Geochemistry* 10, 191-197.
- López, L., 2006.** Guías de Geoquímica Orgánica. Trabajo no publicado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- López, L., 2013.** Biomarcadores: Aplicaciones en la geoquímica del petróleo. Caracas. Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca EBUC. 108p.
- Mackenzie, A., 1984.** Application of biological markers in petroleum geochemistry. *Advances in Petroleum Geochemistry* (1), 115-214.
- Mackenzie, A., Brassell, S., Eglington, G., Maxwell, J., 1982.** Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* 217, 491-504.
- Magoon, L., Dow, W., 1994.** The petroleum system—from source to trap. *AAPG Memoir* 60 (1), 3-24.
- Márquez, C., Benkovics, L., De Mena, J., Reverón, J., Fintina, C., 2002.** Modelo estructural regional en profundidad del Norte de Monagas, INT-9559, 2002. PDVSA Intevep, 21 pp.
- McCarthy, K., Niemann, Martin., Palmowski, D., Peters, K., Stankiewicz, A., 2011.** La geoquímica básica del petróleo para la evaluación de las rocas generadoras. *Oilfield Review* 23 (2), 36-47.
- Mello, M. R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P. C.; Chicarelli, M. J.; Brasell, S. C.; Maxwell, J. R., 1988.** Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* 13 (1-3), 31-45.
- Millán, M., 2011.** Propuesta de un esquema de explotación para el proyecto exploratorio seleccionado a partir del campo que presente mayor producción acumulada, mejor valor



energético y mayor declinación en el oriente del país. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Departamento de Petróleo. Núcleo Anzoátegui, Puerto La Cruz. Universidad de Oriente. 132 pp.

Moldowan, J., Seifer, W., Gallegos, E., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. The American Association of Petroleum Geologist Bulletin 69, 1255-1268.

Moldowan, J., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany, Organic Geochemistry 10 (4-6), 915-926.

Mullins, O., Sheu, E., Hammami, A., Masshall, A., 2007. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer. New York. 695 pp.

Nabbefeld, B., Grice, K., Schimmelmann, A., Summons, R., Troitzsch, U., Twitchett, R., 2010. A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. Organic Geochemistry 41 (2), 78-87.

Orr, W., 1985. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. Organic Geochemistry 10 (1-3), 499-516.

Oung, J., Philp, R., 1993. Geochemical characteristics of oils from Taiwan. Journal of southeast Asian Earth Sciences 9, 193-206.

Parnaud, F., Gou, Y., Pascual, J., Truskowski, I., Gallando, O., Passalacqua, H., Roure, F., 1995. Petroleum Geology of the central part of the Eastern Venezuela basin, in A.J. Tankard, R. Suárez S., and H. J. Welsink, (Eds.) Petroleum basins of South America. AAPG Memoir 62, 741-756.

Passalacqua, H., Fernandez, F., Gou, Y., Roure, F., 1995. Crustal architecture and strain partitioning in the Eastern Venezuelan ranges. AAPG Memoir 62, 667-679.

PeakView32., 2007. [Programa de computación en CD]. Versión 2.1.0.0. Disponible: InfoLogic, Inc.

Peters, K., Moldowan, M., 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 363pp.

- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J., 2005.** The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history. Volume II. Segunda edición. Cambridge University Press, 1155 pp.
- Philp P., 1985.** Biological markers in fossil fuel production. Mass Spectrometric Reviews 4, 1-54.
- Philp, R., Gilbert, T., 1986.** Biomarkers distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous sources material. Organic Geochemistry 10, 73-84.
- Philp, R., Oung, J., 1988.** Biomarkers: occurrence, utility, and detection. Analytical Chemistry 60 (15), 887A-896A.
- Podgorski, D., Corilo, Y., Nyadong, L., Lobodin, V., Bythell, B., Robbins, W., McKenna, A., Marshall, A., Rodgers, R., 2013.** Heavy petroleum composition: (5) Compositional and structural continuum of petroleum revealed. Energy & Fuels 27, 1268-1276.
- Quintero, K., 2014.** Caracterización de rocas fuente y crudos a través del uso de métodos geoquímicos alternativos. Tesis Doctoral. Postgrado en Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 268 pp.
- Quintero, K., Lo Mónaco, G., López, L., Lo Mónaco, S., Escobar, G., Peralba, M., Franco, N., Kalkreuth, W., 2012.** Potential petroleum source rocks in a tertiary sequence of the Eastern Venezuelan Basin. Journal of South American Earth Sciences 37, 256-265.
- Radke, M., 1987.** Organic geochemistry of aromatic hydrocarbon. Advances in petroleum geochemistry 2, 141-207.
- Radke, M., Welte, D., 1983.** The methyl phenantrene index (MPI): a maturity parameter base on aromatic hydrocarbons. In: Bjoroy *et al.* (eds.). Advances in Organic Geochemistry, 504-512.
- Radke, M., Welte, D., Willsch, H., 1983.** Geochemical study on the well in the western Canada Basin: Relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1-10.
- Radke, M., Welte, D., Willsch, H., 1986.** Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. Organic Geochemistry 10, 51-63.



- Radke, M., Willsch, H., 1994.** Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (23), 5223-5244.
- Rojas, F., 2013.** Síntesis de la evolución tectono-estratigráfica, sub-cuenca de Maturín, oriente de Venezuela. Informe PDVSA-CVP. 14 pp.
- Rullkötter, J., Peakman, T., Ten Haven, H., 1994.** Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* 21, 215-233.
- Sánchez, G., 2008.** Modelo estructural 2D balanceado de la región central de la subcuenca de Maturín, Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Magister Scientiarum en Ciencias Geológicas. Postgrado en Geología, Minas, Geofísica y Petróleo. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 142 pp.
- Sánchez, L., 2009.** Análisis de biomarcadores en intervalos lutíticos del núcleo QG-29S de edad Terciaria, de la Cuenca Oriental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Instituto de Ciencias de la Tierra. Escuela de Química. Facultad de Ciencias, U.C.V. 89 pp.
- Scholefield, D; Whitehurst, J; 1980.** Organic geochemistry of some Georgia–South Carolina clays: C19—C28 isoprenoids and the possible presence of a sesterterpene-derived hydrocarbon. *Journal of the Chemical Society* 6, 135-136.
- Seifert, W., Moldowan, J. 1978.** Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source rock of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Seifer, W., Moldowan, J., 1981.** Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77-95.
- Selley, R., 1997.** Elements of petroleum geology. 2da Edición. Academic Press. 470 pp.
- Sieskind, O., Joly, G., Albretch, P., 1979.** Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675-1679.
- Silliman, J., Li, M., Yao, H., Hwang R., 2002.** Molecular Distributions and Geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming. *Organic Geochemistry* 33, 527-544.



- Sinninghe-Damste, J., Kenig, F., Koster, J y Leeuw, Jan., 1995.** Evidence for gammacerano as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895-1900.
- Talukdar, S., Gallango, O., Chin-A-Lien, M., 1986.** Generation and migration of hydrocarbons in the Maracaibo Basin, Venezuela: An integrated basin study, in Leythaeuser D. and Rullkoter J., eds. *Advances in Organic Geochemistry 1985: Organic Geochemistry* 10 (1-3), 261-279.
- Tissot, B., Welte, D., 1984.** *Petroleum Formation and Occurrence*. Segunda edición. Springer - Verlag, 699 pp.
- U.S.Geological Survey., 2016.** Organic Origins of Petroleum. [Documento en línea]. Disponible: <https://energy.usgs.gov/GeochemistryGeophysics/Geochemistryresearch/OrganicOriginsofPetroleum.aspx> [Consulta: 2017, mayo 13].
- van Aarssen, B., Hessels, J., Abbink, O., Leeuw, J., 1992.** The occurrence of polycyclic sesqui-, tri- and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from South East Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1231-1246.
- van Aarssen, B., Hessels, J., Abbink, O., Leeuw, J., 1999.** Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry* 30 (10), 1213-1227.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007.** Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* 38 (5), 719-833.
- van Graas, G., 1990.** Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. *Organic Geochemistry* 16 (7), 1025-1032.
- Waples, D., 1981.** *Organic Geochemistry for Exploration Geologist*. Burgess Publishing Company. 151 pp.
- Waples, D., Machihara, T., 1991.** Biomarkers for geologists: a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *The American Association of Petroleum Geologist Methods in Exploration* 9, 91 pp.
- Yen, T., Wu, W., Chilingar, G., 1984.** A Study of the Structure of Petroleum Asphaltenes and Related Substances by Infrared Spectroscopy. *Energy Sources* 7 (3), 203-235.



Zambrano, G., Martínez, M., 2004. Caracterización del área de Carito a nivel del Terciario mediante la integración de atributos sísmicos y parámetros petrofísicos. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Geología, Minas y Geofísica. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 168 pp.

Zhang, S., Huang, H., Xiao, Z., Liang, D., 2005a. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Oil family classification. *Organic Geochemistry* 36 (8), 1204-1214.

Zhang, S., Huang, H., Xiao, Z., Liang, D., 2005b. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Maturity assessment. *Organic Geochemistry* 36 (8), 1215-1225.

9.- ANEXOS

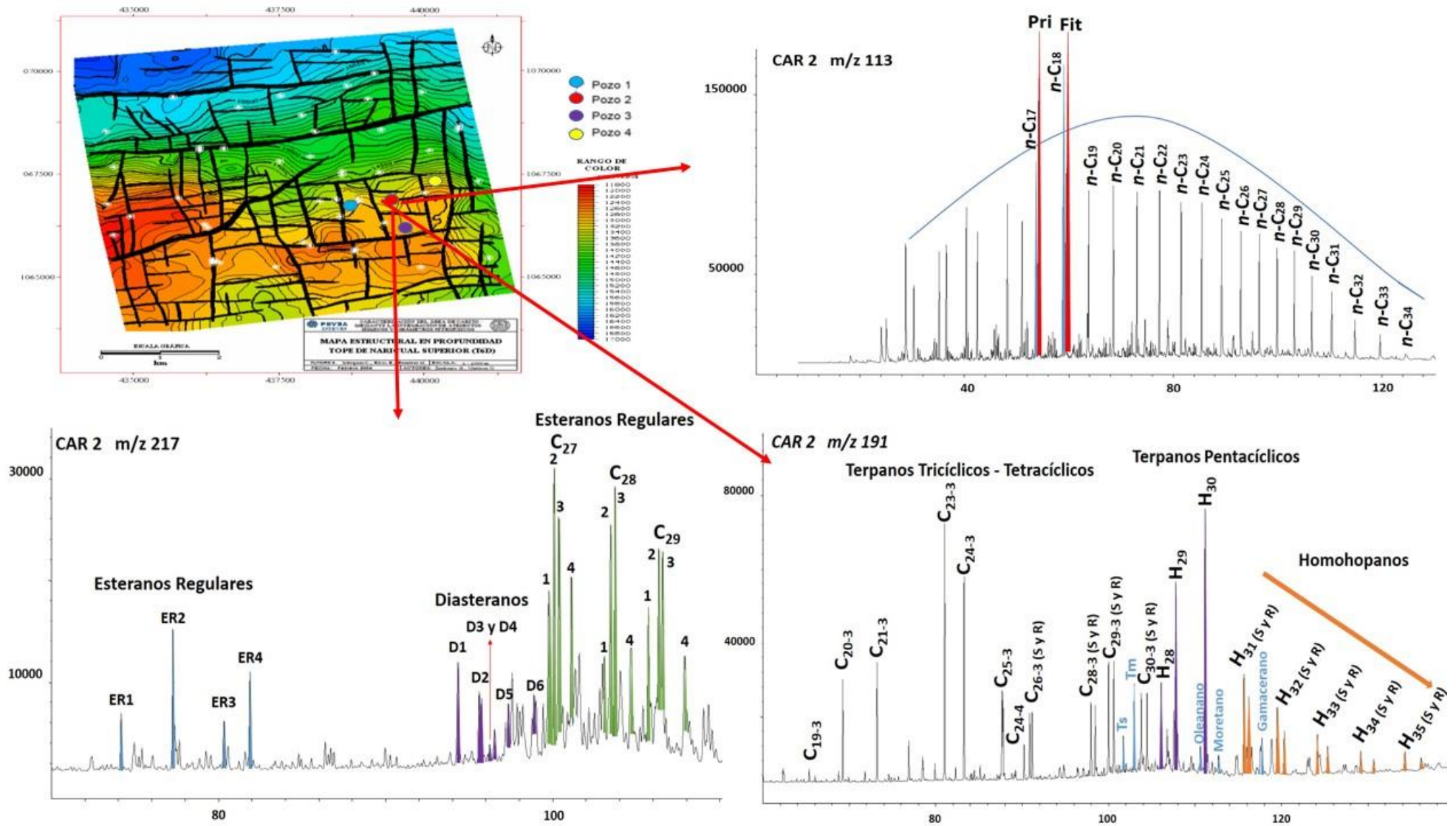


Figura 53. Fragmentograma m/z 113, 191 y 217 para la muestra de crudo CAR 2 del campo Carito.

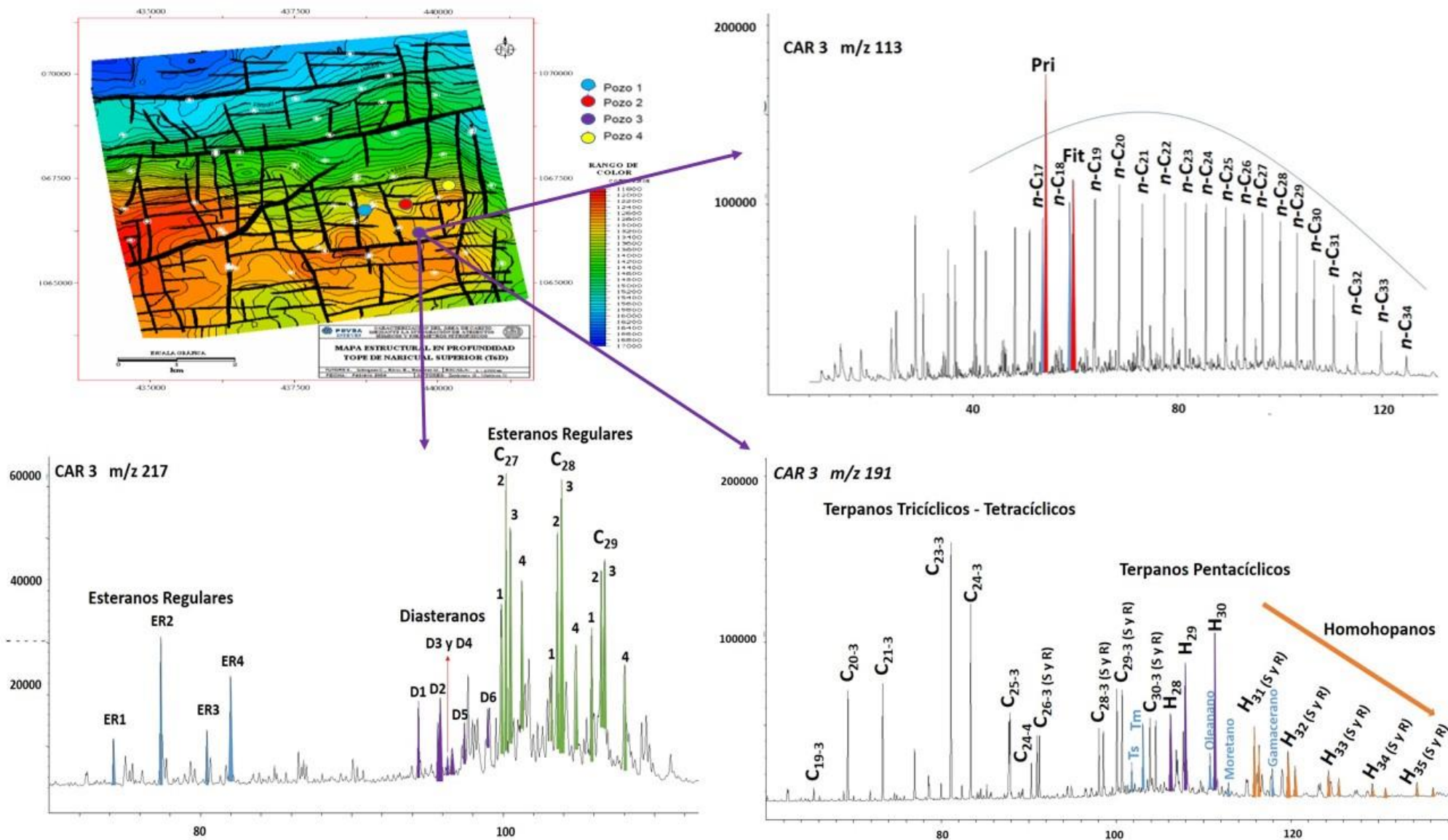


Figura 54. Fragmentograma m/z 113, 191 y 217 para la muestra de crudo CAR 3 del campo Carito.

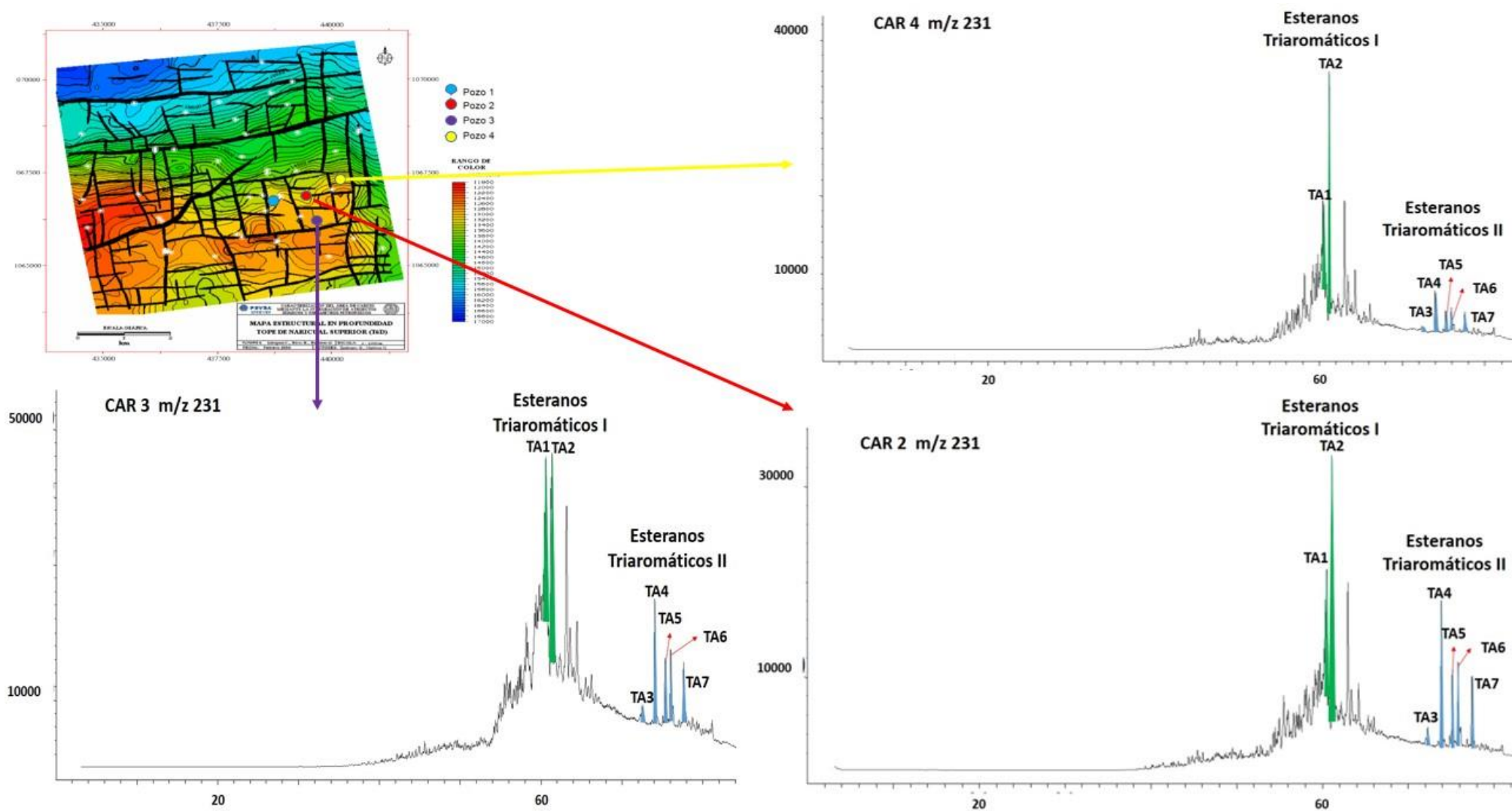


Figura 56. Fragmentograma m/z 231 para las muestras de crudo CAR 2, CAR 3 y CAR 4 del campo Carito.

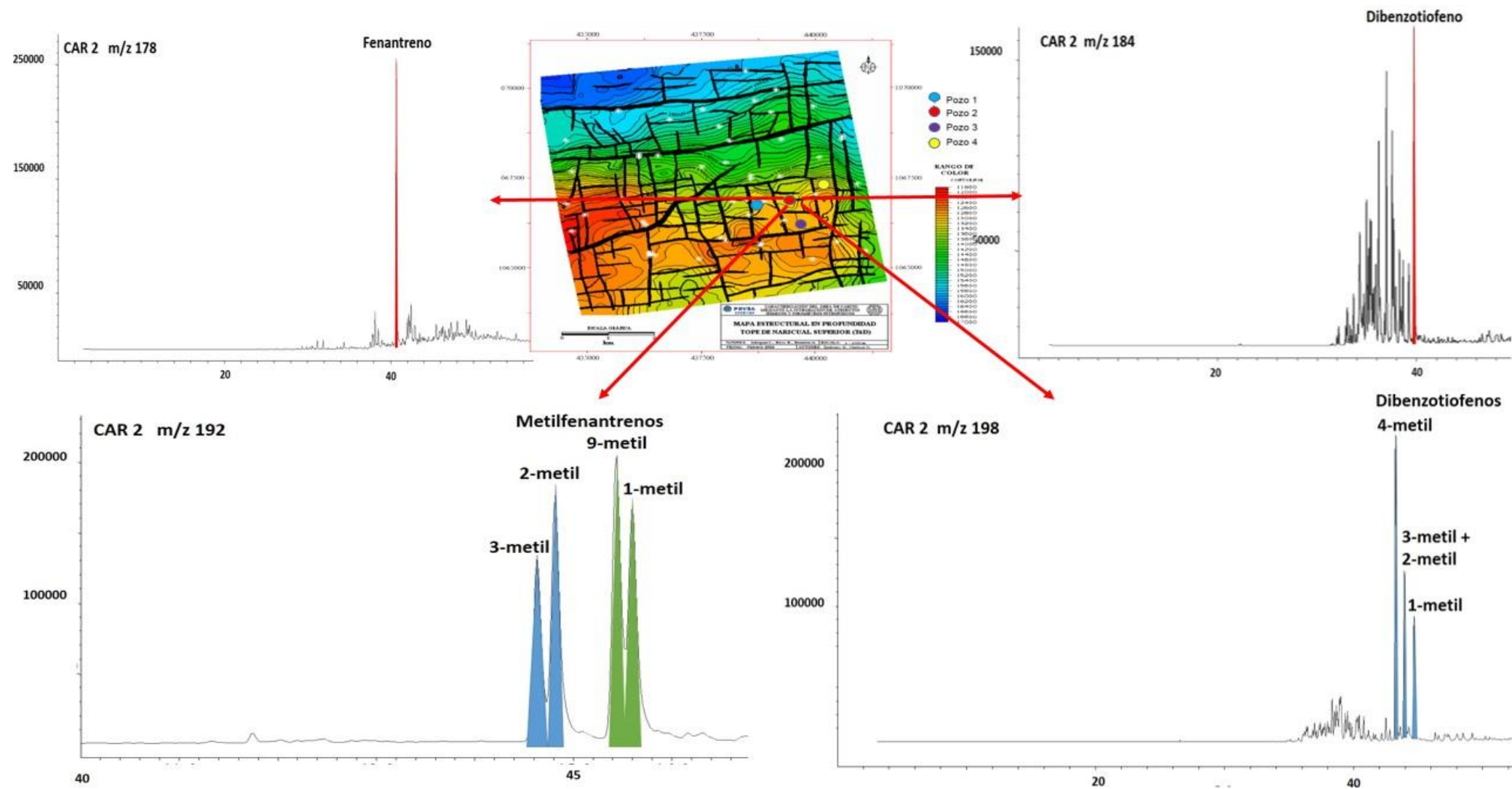


Figura 57. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra de crudo CAR 2 del campo Carito.

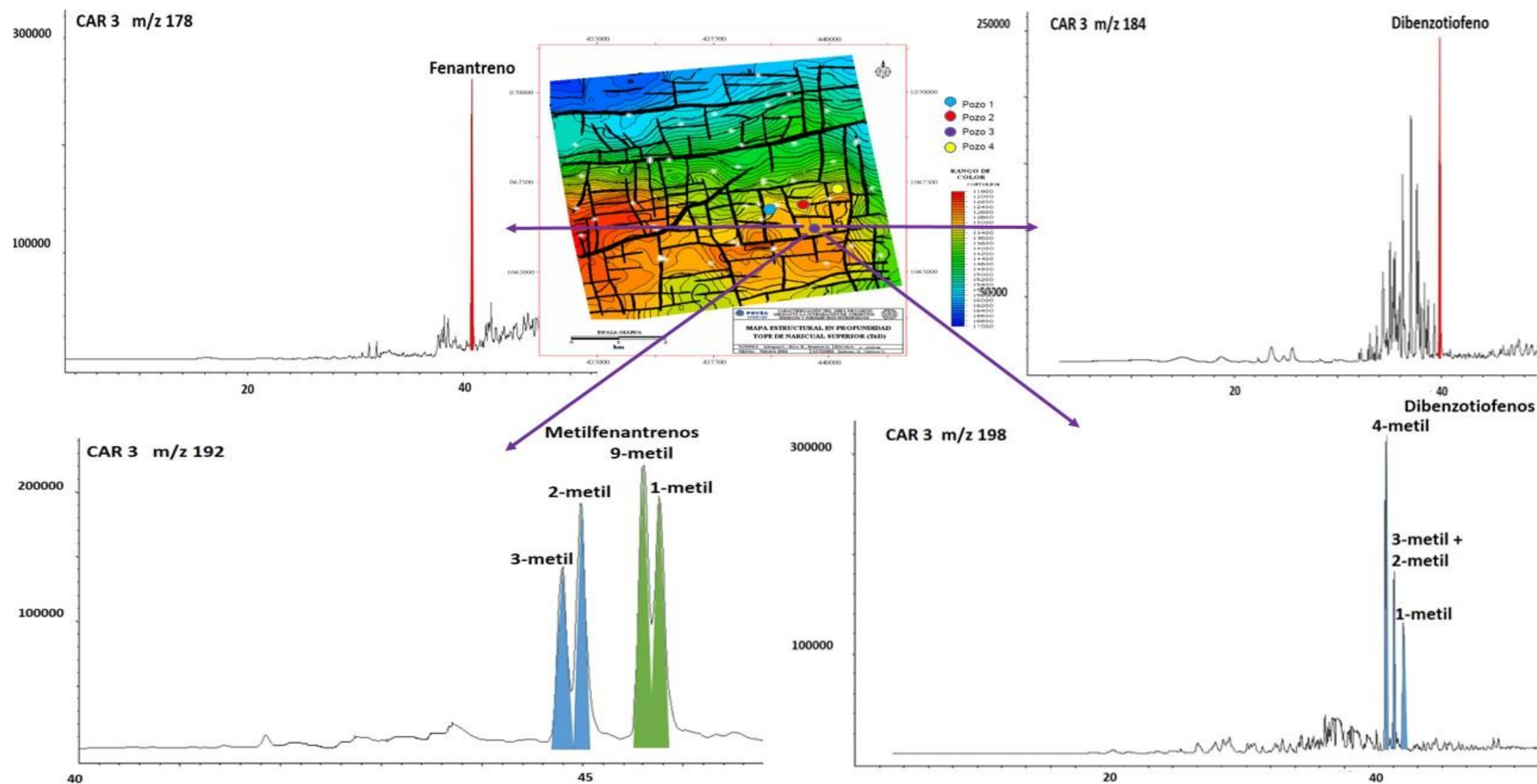


Figura 58. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra de crudo CAR 3 del campo Carito.

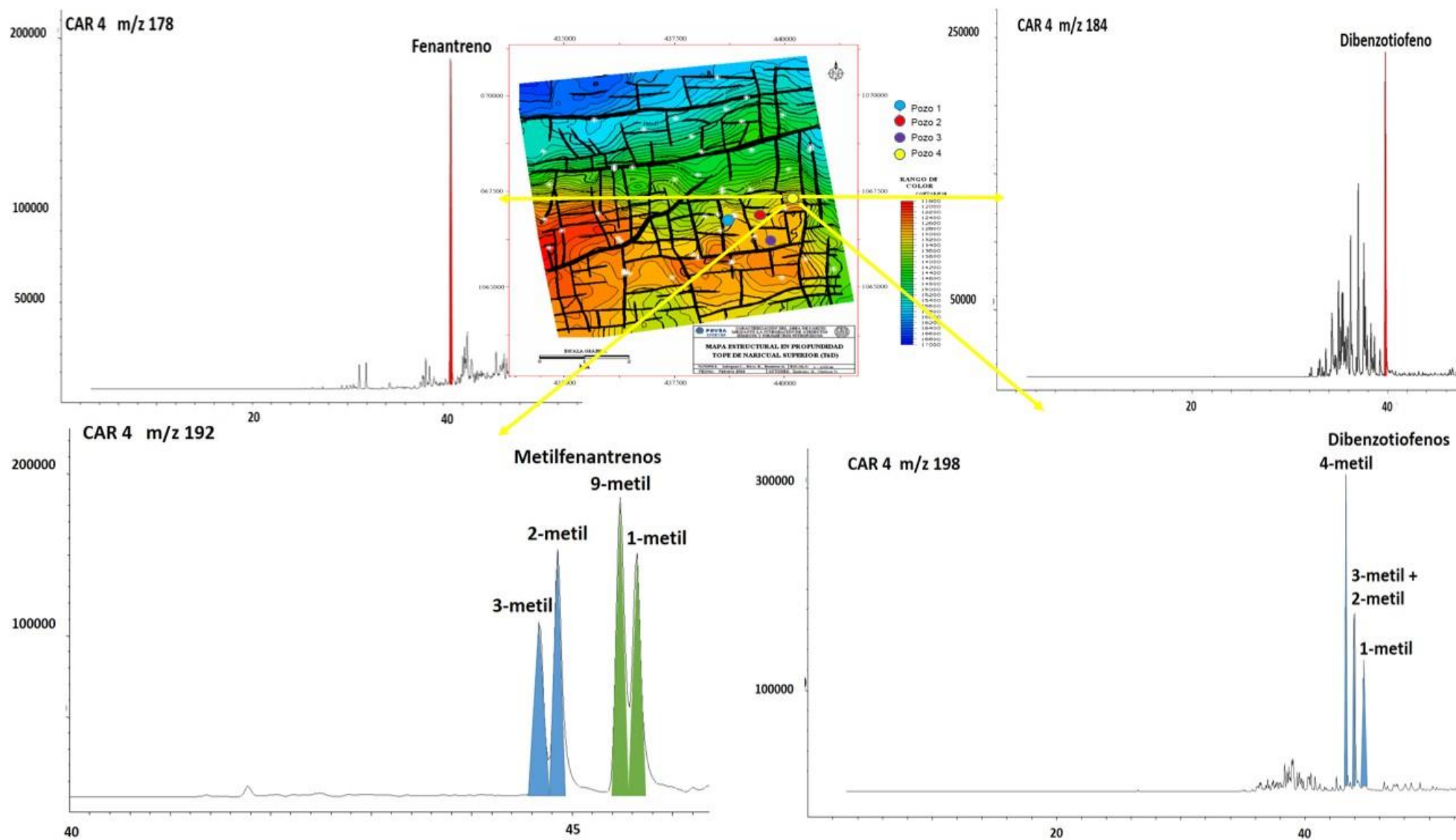


Figura 59. Fragmentograma m/z 178, 184, 192 y 198 para la muestra de crudo CAR 4 del campo Carito.

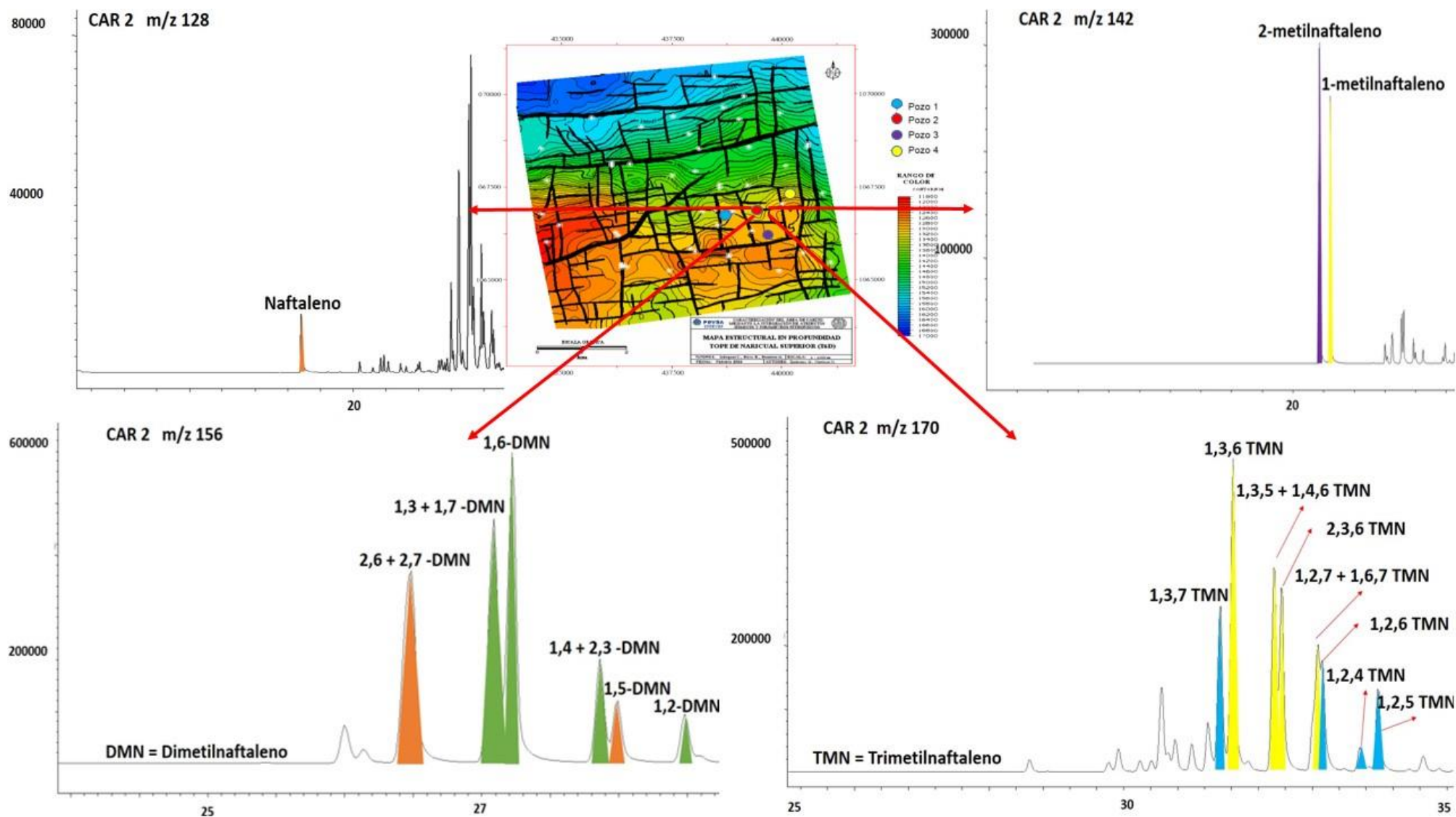


Figura 60. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra de crudo CAR 2 del campo Carito.

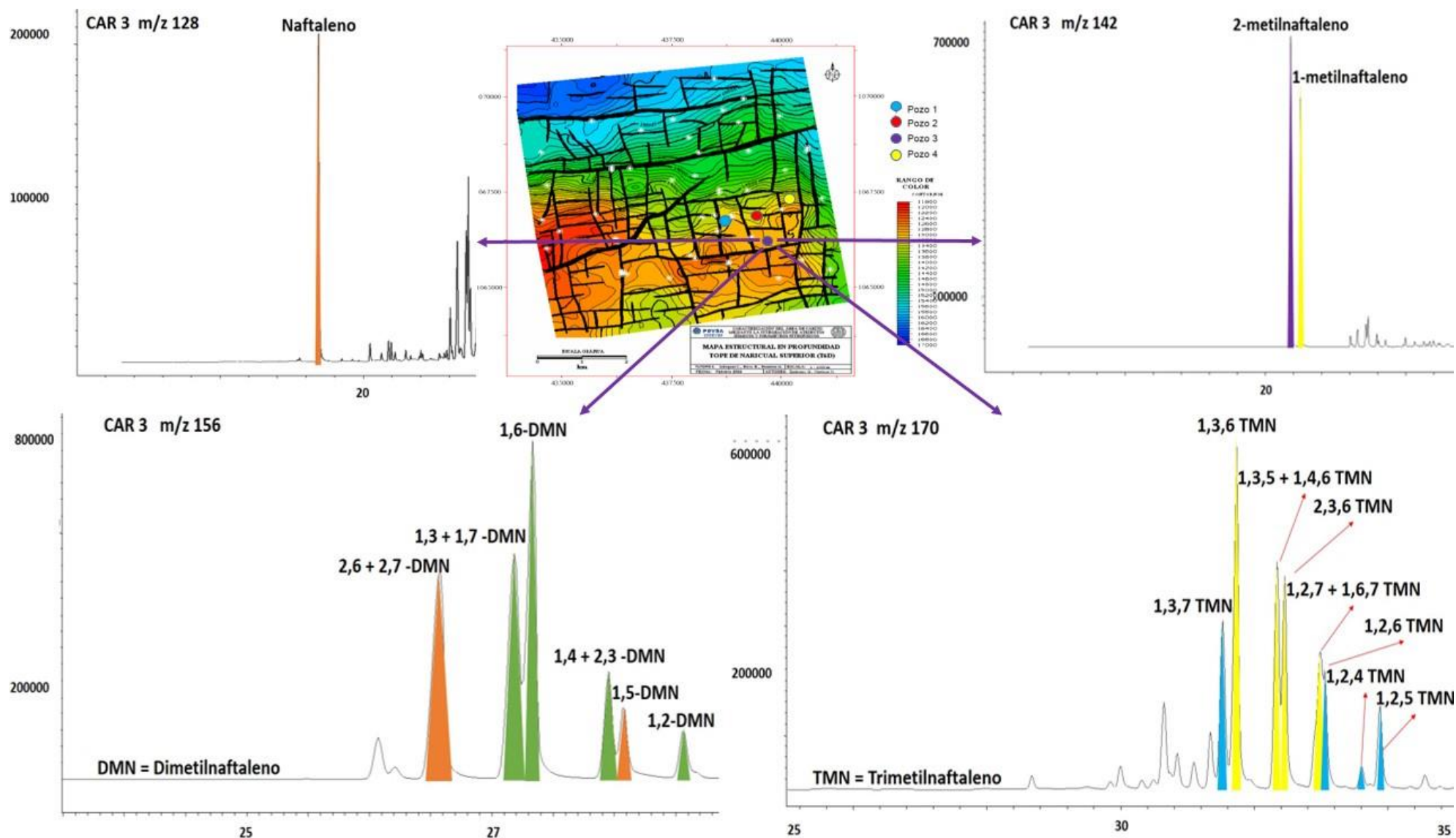


Figura 61. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra de crudo CAR 3 del campo Carito.

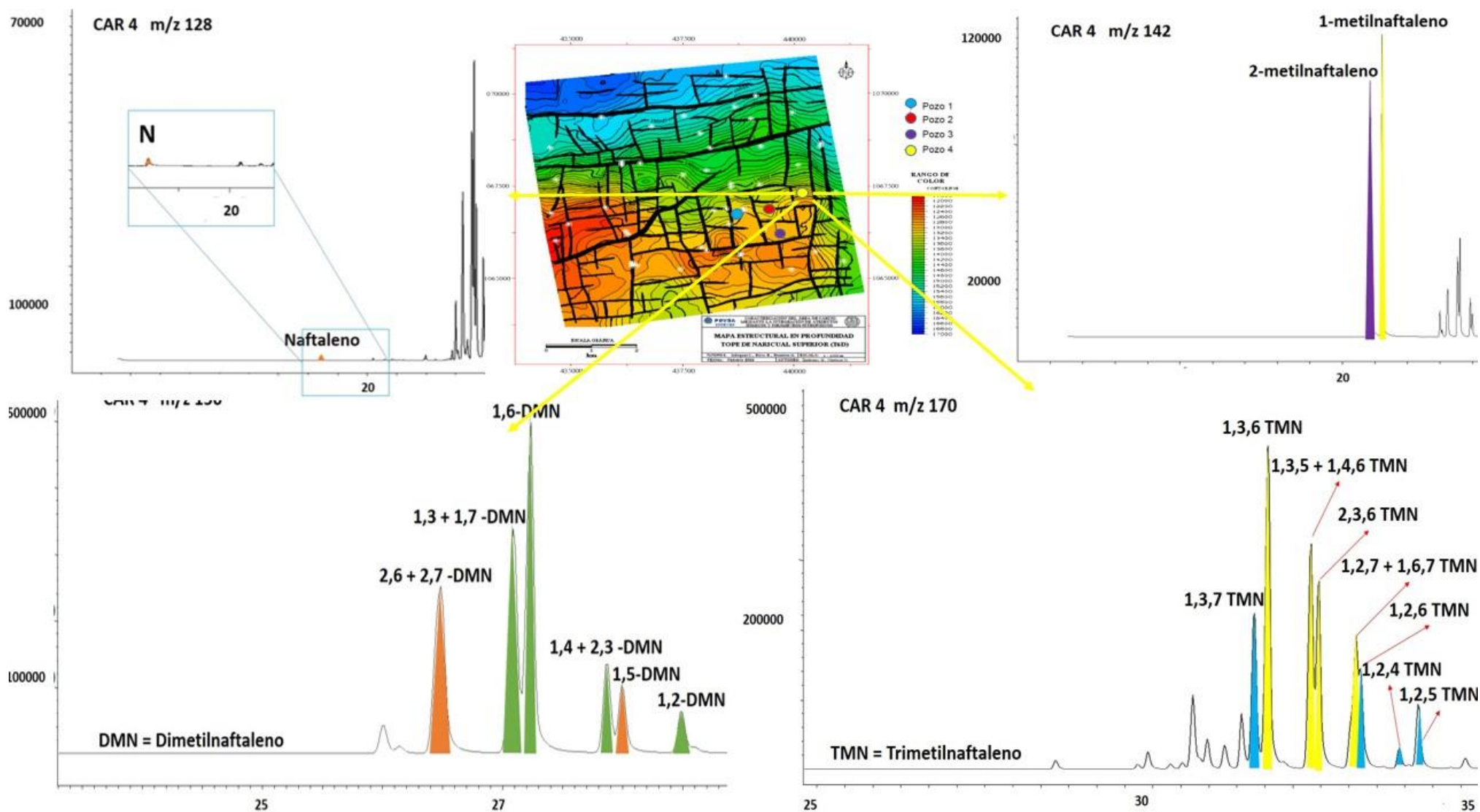


Figura 62. Fragmentograma m/z 128, 170, 142 y 156 para la muestra de crudo CAR 4 del campo Carito.