

# Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica, Energética  
y de la Construcción



## Uso de diamandoides en correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre petrolera

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por

**Marco Antonio Guzmán Villanueva**

Fecha de lectura: 2 de junio de 2023

Bajo la dirección del doctor:

Carlos Boente López

Huelva, 2023



**UNIVERSIDAD DE HUELVA**

Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica,  
Energética y de la Construcción



**Universidad  
de Huelva**

**USO DE DIAMONDROIDES EN CORRELACIONES  
CRUDO-CRUDO Y CRUDO-ROCA MADRE  
PETROLERA**

---

**Programa de doctorado**

Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

**Memoria para optar al grado de Doctor presentada por**

Marco Antonio Guzmán Villanueva

**Director**

Dr. Carlos Boente López

**Huelva, 2023**

# Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Minera, Mecánica, Energética  
y de la Construcción



## Uso de diamandoides en correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre petrolera

Memoria para optar al grado de doctor  
presentada por

**Marco Antonio Guzmán Villanueva**

Fecha de lectura: 2 de junio de 2023

Bajo la dirección del doctor:

Carlos Boente López

Huelva, 2023



Memoria de Tesis Doctoral

**USO DE DIAMONDROIDES EN CORRELACIONES  
CRUDO-CRUDO Y CRUDO-ROCA MADRE  
PETROLERA**

Director:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'CBL' with a stylized flourish below it.

Fdo. Carlos Boente López  
Investigador Postdoctoral  
Universidad de Huelva

Trabajo presentado para aspirar al título de  
Doctor por la Universidad de Huelva:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Marco' with a long horizontal flourish extending to the right.

Fdo. Marco Antonio Guzmán Villanueva  
Graduado de Ingeniería en Explotación de Minas y Recursos Energéticos  
Graduado en Ciencias Ambientales

## AGRADECIMIENTOS

Al comenzar el doctorado, nunca pensé que pasaría por tantos momentos y estados de ánimo diferentes durante su realización. Ha habido buenos y malos momentos, días de ilusión y ganas, así como días de querer tirar la toalla y abandonar. Después de tantos días de trabajo, quiero aprovechar estas líneas para agradecer a todas las personas que de una u otra forma me han acompañado durante estos años.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director. Carlos, gracias por todo tu trabajo, por tu apoyo, por tu incansable paciencia, tus consejos que me han ayudado a mejorar cada día y gracias por tu tranquilidad que me ha calmado en momentos de agobio.

A mi tutor, Gonzalo. Muchas gracias por haberme introducido en el fascinante mundo de los hidrocarburos y de la investigación. Tu experiencia y conocimientos han sido fundamentales para mi crecimiento y formación en este ámbito. Eternamente agradecido.

Gracias a todo el grupo de Contaminación Atmosférica, por dejarme hacer uso de sus instalaciones y laboratorios. Gracias a sus integrantes actuales y a todos los compañeros que han pasado por él durante estos años ya que de una u otra forma, todos habéis dejado huella en mí. Jesús, Daniel, Ana, Leticia, Raquel, Adrián, Manuel, Cinta, Audry y Juanma. Gracias Noe por haber sido la base de todo esto, me enseñaste mucho en muy poco tiempo. Natalia y Marisa, gracias por vuestra disposición y ayuda siempre, habéis sido un gran apoyo. A mis compañeras de aventuras, que hoy en día son amigas, María y Anabel, sabéis lo que me ha costado y se me quedan cortas estas líneas para agradeceros. Habéis estado en los días buenos y en los no tan buenos. Gracias por ser como sois, por tanta generosidad, por escucharme y aconsejarme, en definitiva, gracias por tanto, os quiero.

Me gustaría agradecer a mis amigos, en particular a mi amigo Jesús, gracias por sentirte orgulloso de mi y demostrármelo.

El apoyo en el trabajo es importante, pero también es fundamental el apoyo en casa. Gracias Miriam por ser ese apoyo, por hacer fácil la convivencia y por ser mi familia en Huelva.

A mi familia, gracias por estar siempre al pie del cañón, por aceptar mis decisiones, apoyarme y hacerlas más llevaderas. El sacrificio y esfuerzo como valores lo he aprendido de ustedes. Mamá, Papá, Belén, Manolo, Diego y Celia, gracias por todo, os quiero.

## Resumen

En esta tesis se proponen los análisis de diamondoides inferiores y superiores como metodologías novedosas para caracterizar fluidos hidrocarbonados alterados térmicamente, que pueden haber sido mezclados y/o biodegradados, además de generados a partir de múltiples rocas madres en estudios geoquímicos regionales de cuencas petrolíferas. Más en concreto, uno de estos métodos es el análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA), muy útil para correlacionar el petróleo crudo con su roca madre, herramienta necesaria para la correcta identificación de las rocas madres efectivas en los modelos de cuenca petrolera. El análisis QEDA consiste en comparar las concentraciones relativas de diamondoides extendidos y homólogos en petróleos crudos, extractos y condensados. Las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre mediante QEDA son muy parecidas a las correlaciones usando biomarcadores. Asimismo, otra herramienta geoquímica importante y muy utilizada es el análisis isotópico de compuestos específicos tipo adamantano y diamantano (CSIA-D). En este sentido, la determinación de la firma isotópica del carbono de una serie de compuestos individuales diamondoides es un método complementario para relacionar fluidos de alta madurez, complejos y/o biodegradados con sus rocas madres. QEDA y CSIA-D son, de hecho, aplicables a cualquier problema de correlación geoquímica. En esta tesis, se discuten ejemplos de correlaciones geoquímicas utilizando QEDA y CSIA-D en las cuencas ecuatorianas de Oriente y Progreso. Primeramente, un objetivo principal de este trabajo es investigar la geoquímica de los fluidos hidrocarbonados y rocas sedimentarias en la zona del Campo Amistad para determinar el origen de los gases húmedos estudiados. Los condensados volátiles estudiados tienen huellas cromatográficas similares, mientras que sus análisis isotópicos de compuestos específicos diamondoides inferiores (CSIA-D) indican una correlación crudo-roca madre entre ellos y los extractos de la Formación Dos Bocas. Los gases muestreados son principalmente metano biogénico, excepto en el caso del pozo Delfín B-17X, que podría representar la firma termogénica de los gases del Campo Amistad. En segundo lugar, otro trabajo abarca una investigación geoquímica sobre petróleos y rocas sedimentarias de la región costera del sur de Ecuador que estudia la

generación y acumulación de hidrocarburos en la Cuenca Progreso. Esta provincia petrolífera representa un área interesante para un estudio geoquímico del petróleo debido a sus sistemas petrolíferos no dilucidados. Los estudios de biomarcadores clásicos, diamondoides extendidos e isótopos indicaron que casi todos los petróleos de la Provincia de la Cuenca Progreso sufrieron biodegradación y se generaron a partir de múltiples rocas madres. Se identificaron tres familias de petróleos crudos. Las correlaciones crudo-roca madre sugieren que las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo pueden considerarse como el origen de los crudos estudiados. Por último, un tercer artículo integra el análisis de biomarcadores clásicos con el estudio de diamondoides superiores para caracterizar adecuadamente los sistemas petroleros de la parte centro-norte del Corredor Central de la Cuenca de Oriente de Ecuador. Los resultados de los biomarcadores clásicos sugieren la mezcla de varios pulsos procedentes de rocas madres distantes siliciclásticas y carbonáticas del Grupo Napo, de manera que las primeras cargas de crudo fueron ligeramente biodegradadas durante el Paleógeno, y los pulsos posteriores del Neógeno son más frescos. Estos dos tipos de rocas madres del Cretácico se depositaron en paleoambientes similares con una contribución entre considerable y escasa de material vegetal de tipo terrígena. Esta diferenciación de los dos tipos de facies generadoras del Grupo Napo está respaldada por los resultados del análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA).

## **Abstract**

Analyses of lower and higher diamondoids are discussed as novel methodologies to characterize thermally-altered, mixed and/or biodegraded hydrocarbon fluids generated from multiple sources in regional geochemical studies of petroliferous basins, as well as the extent to which those mixtures have occurred. More precisely, one of these methods is quantitative extended diamondoid analysis (QEDA), which is very useful in many cases to correlate the mature component of the oil to its source, an identification which is necessary for correct input of effective source rocks into basin models. QEDA consists of comparing relative concentrations of large diamondoid isomers and homologs in oils, extracts and condensates. Oil-oil and oil-source rock correlations using QEDA are much like biomarkers correlations. Moreover, another important organic geochemical tool is compound specific isotope analysis of adamantanes and diamantanes (CSIA-D), the determination of the carbon isotopic signature of a series of individual diamondoid species is a complementary method to tie high-maturity, complex and/or biodegraded fluids back to their sources. QEDA and CSIA-D are, in fact, applicable to any source-correlation problem. Example correlations using QEDA and CSIA-D from Ecuadorian Oriente and Progreso basins are discussed. Firstly, a principal aim of this research work is to investigate the geochemistry of hydrocarbon fluids and sedimentary rocks in the area of the Amistad field to determine the origin of the studied wet gases. Studied low-boiling condensates have similar gas chromatographic fingerprints while their compound-specific isotopic analyses of lower diamondoids (CSIA-D) indicate an oil-source correlation between them and Dos Bocas extracts. Sampled gases are mainly methane of biogenic origin except for that from the Delfín B-17X well, which might represent the thermogenic end-member gas signature of the Amistad gases. Secondly, another research paper encompasses an organic geochemical investigation on oils and sedimentary rocks from the southern coastal region of Ecuador that examines the hydrocarbon generation and accumulation in the strata of Progreso Basin Province. This petroliferous province represents an interesting area for an oil geochemistry study due to its non-elucidated petroleum systems. Classic biomarker, extended diamondoid, and isotope studies indicated that

almost all oils from the Progreso Basin Province underwent biodegradation and were generated from multiple source rocks. Three families of oils were identified. Oil-source rock correlations suggest that the Socorro, Dos Bocas and San Eduardo formations can be considered as contributors to the studied oils. Finally, a third paper contains an integration of classical biomarker work with higher diamondoid examination to better characterize the petroleum systems in the north-central portion of the Sacha-Shushufindi Corridor in the Ecuadorian Oriente Basin. Classical biomarker results suggest mixing of pulses from distant siliciclastic and carbonate-rich Napo source rocks, with former oil charges being slightly biodegraded during the Paleogene and fresher Neogene pulses. These two types of Early-Late Cretaceous source rocks were deposited in similar paleo-environments with considerable and scarce contribution of land-plant material. Such differentiation of the two source facies types of the Napo Group is supported by results from quantitative extended diamondoid analysis (QEDA).

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

---

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1    Sistemas petroleros .....	2
1.1.1  Roca madre.....	2
1.1.1.1  Roca madre: Características geoquímicas .....	3
1.1.1.2  Ambiente de sedimentación .....	4
1.1.2  Roca sello .....	6
1.1.3  Roca reservorio .....	6
1.1.4  Migración y acumulación.....	7
1.1.4.1  Migración primaria.....	7
1.1.4.2  Migración secundaria .....	8
1.1.4.3  Migración terciaria .....	8
1.1.5  Nivel de certeza del sistema petrolero.....	9
1.1.6  Petróleo .....	9
1.1.6.1  Crudo y bitumen: Definiciones .....	9
1.1.6.2  Composición química.....	10
1.1.7  Transformación del petróleo en la roca reservorio.....	12
1.1.7.1  Interacción química fluido-roca .....	12
1.1.7.2  Alteración térmica .....	12
1.1.7.3  Desasfaltación .....	14
1.1.7.4  Segregación por gravedad .....	14
1.1.7.5  Fraccionamiento evaporativo .....	15
1.1.7.6  Lavado por agua .....	16
1.1.7.7  Biodegradación.....	17
1.2    Biomarcadores .....	19
1.2.1  Alcanos lineales .....	19
1.2.2  Isoprenoides .....	21
1.2.3  Terpanos .....	23
1.2.4  Esteranos .....	27

1.2.5	Biomarcadores aromáticos .....	29
1.3	Correlaciones geoquímicas .....	32
1.3.1	Crudo-crudo .....	33
1.3.2	Crudo-roca madre.....	34
1.4	Diamondoides .....	34
1.4.1	Generalidades .....	34
1.4.2	Técnicas QEDA y CSIA-D .....	38
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....</b>		<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA .....</b>		<b>42</b>
3.1	Preparación de las muestras .....	43
3.2	Análisis de muestras de rocas .....	43
3.2.1	Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total.....	43
3.2.2	Determinación de la reflectancia de la vitrinita .....	44
3.2.3	Pirólisis de Rock-Eval.....	44
3.2.4	Obtención de extractos de roca y maduración artificial.....	44
3.3	Análisis de crudos y extractos .....	45
3.3.1	Separación SARA .....	45
3.3.2	Análisis de biomarcadores .....	46
3.3.3	Análisis de fracción de ligeros .....	47
3.3.4	Contenido en azufre, vanadio y níquel.....	48
3.3.5	Isótopos estables del carbono.....	48
3.3.6	Hidropirólisis de asfaltenos.....	49
3.3.7	Análisis de diamondoides superiores o extendidos.....	49
3.3.8	Análisis de gases .....	50
3.3.9	Análisis de diamondoides inferiores .....	50
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>52</b>
4.1	Artículo 1 .....	54
4.2	Artículo 2 .....	83
4.3	Artículo 3 .....	110
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....</b>		<b>129</b>
<b>CAPÍTULO 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>133</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

**Figura 1.** Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias..10

**Figura 2.** Cromatografía de gases para hidrocarburos saturados, sobre dos crudos generados por la misma roca fuente. Nótese las diferencias en la distribución de *n*-parafinas y las relaciones pristano/*n*-C17 y fitano/*n*-C18..... 13

**Figura 3.** Efecto del fraccionamiento evaporativo sobre la composición del crudo, visto sobre cromatografía de gases de crudo total. Relación entre cromatograma de gases y datos de destilación: A la izquierda crudo inalterado, a la derecha crudo con fraccionamiento evaporativo..... 15

**Figura 4.** Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano..... 23

**Figura 5.** Diagrama ternario de esteranos regulares C27, C28 y C29 en relación con los organismos de procedencia y el ambiente sedimentario de depósito..... 29

**Figura 6.** Gráfico dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano..... 32

## ÍNDICE DE TABLAS

---

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

**Tabla 1.** Clasificación de rocas generadoras en función del %COT..... 3

**Tabla 2.** Clasificación básica de tipos de querógeno. .... 4

**Tabla 3.** Clasificación de las rocas generadoras en función de su madurez. .... 4

**Tabla 4.** Distribución de la biomasa en el planeta Tierra (Cont.= continental, Océa.= océanos). .... 5

**Tabla 5.** Principales compuestos orgánicos del petróleo. .... 11

**Tabla 6.** Escala de biodegradación para crudos. .... 18

**Tabla 7.** Distribución de n-parafinas en diversos organismos. .... 20

### CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 8.** Relación de artículos publicados durante la tesis doctoral y métricas de las revistas científicas en las que han sido publicadas. .... 53

## **ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS**

---

API: American Petroleum Institute.

COT: Carbono Orgánico Total.

CSIA-D: Análisis de isótopos específicos de compuestos diamantoides.

DBT: Dibenzotiofeno.

GC: Cromatografía de gases.

GC-EM: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

GC-FID: Cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización a la llama (FID).

ICP-AES: Espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

IPC: índice preferencial de carbonos.

MPI1: Índice de metilfenantrenos.

MPR: Relación de metilfenantrenos.

Ni: Níquel.

P: Fenantreno.

PFTBA: Perfluorotributilamina.

Ph: Fitano.

Pr: Pristano.

PTFE: Politetrafluoroetileno.

QEDA: Análisis cuantitativo de diamondoides extendidos.

Rc: Reflectancia de la vitrinita.

Ro: Indicador obtenido mediante pirólisis Rock-Eval.

SARA: Consiste en obtener cuatro fracciones (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) en función de la polaridad de los compuestos a partir de muestras de crudos y extractos de rocas.

Tm: trisnorhopano.

Ts: 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano.

V: Vanadio.

XRF: Fluorescencia de rayos X mediante energía dispersiva.

# **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

---

## **1.1 Sistemas petroleros**

### **1.1.1 Roca madre**

El petróleo se forma a partir de la descomposición que generan los microorganismos en restos de organismos vivos los cuales se han depositado junto con sedimentos de grano fino en cuencas sedimentarias de baja energía. Las transformaciones diagenéticas de este material sedimentario, dan lugar a la formación de un tipo de roca sedimentaria especial, denominada roca madre de petróleo.

Una roca madre de petróleo quedó definida según Tissot & Welte (1984) como una secuencia sedimentaria de color generalmente oscuro y grano fino, que es o haya sido capaz de generar y expulsar petróleo líquido, en algún momento de su historia geológica. De acuerdo con Hunt (1996), las rocas madres se clasifican en dos tipos:

- **Potenciales:** son unidades litológicas que pueden llegar a producir petróleo, por poseer tanto la cantidad como el tipo de materia orgánica necesaria para generar hidrocarburos.
- **Efectivas:** son rocas que han estado en algún momento de su historia geológica sometidas a condiciones de presión y temperaturas adecuadas (han alcanzado la madurez térmica) y han sido capaz de formar y expulsar petróleo. Estas últimas pueden ser activas o inactivas, las primeras generan crudo y/o gas y las segundas obedecen a una roca fuente que estuvo alguna vez activa, pero que detuvo temporalmente su generación debido a procesos de enfriamiento asociados con eventos de levantamiento.

Se han desarrollado técnicas para identificar rocas madres midiendo la cantidad, calidad y nivel de maduración de la materia orgánica en rocas que están relacionadas con producción de petróleo.

Las rocas madres no se originan en regímenes de alta energía en los que se depositan granos gruesos clásticos (por ejemplo, oolitas calcáreas o arenas silíceas) o donde crecen los arrecifes. Las rocas madres se forman generalmente a partir de sedimentos de grano fino (margas y arcillas) en

regímenes de baja energía donde los sedimentos orgánicos son depositados y preservados (Jacobson, 1991).

#### 1.1.1.1 Roca madre: Características geoquímicas

Tissot & Welte (1984) plantean que en la determinación, identificación y caracterización de una roca madre potencial generadora de petróleo se deben considerar tres factores:

- a) **Cantidad de materia orgánica:** la concentración de materia orgánica en una roca madre se representa mediante el porcentaje de carbono orgánico total (% COT). La riqueza orgánica en una roca depende de que se den condiciones de sedimentación favorables para la generación (productividad biológica), acumulación (alta tasa de sedimentación de finos) y preservación (ausencia de oxígeno) de la materia orgánica en las que se formó la roca. La Tabla 1 muestra la clasificación de las rocas generadoras en función de su potencial de generación de acuerdo con Peters et al., (2005).

**Tabla 1.** Clasificación de rocas generadoras en función del %COT. Tomado de Peters et al. (2005).

%COT	Potencial de generación
<0,5	Pobre
0,5 – 1,0	Regular
1,0 – 2,0	Bueno
2,0 – 4,0	Muy bueno
>4,0	Excelente

- b) **Tipo de materia orgánica:** está definida por el tipo de querógeno y se refiere a la calidad de la materia orgánica presente en la roca. La materia orgánica acumulada y preservada se denomina frecuentemente con el nombre de querógeno, la cual ha sido transformada, durante el soterramiento, por procesos químicos y bacterianos en un polímero complejo, de alto peso molecular, con bajo contenido de oxígeno y nitrógeno, e insoluble en solventes orgánicos comunes o en solventes alcalinos acuosos. El querógeno varía en función del ambiente de deposición, las condiciones físico-químicas de este, y la procedencia de

la materia orgánica que lo origina (Hunt, 1996). Por tanto, el querógeno se puede describir como una mezcla de núcleos aromáticos, enlazados químicamente por intermedio de una matriz parafínica rica en hidrógeno (Durand, 1980). El querógeno se puede clasificar en distintos tipos (Tabla 2):

**Tabla 2.** Clasificación básica de tipos de querógeno. Tomado de Lorenzo (2014).

Tipo	H/C	O/C	Materia orgánica precursora
I	1,5	<0.1	Marina
II	1,2 – 1,5	~0,0	Mezcla marina-terrestre
III	0,7 – 1,0	0,2 – 0,3	Terrestre
IV	0,5	0,25	Retrabajada

**c) Grado de madurez de la roca:** indica la exposición de la roca generadora al calor, el cual se incrementa en el tiempo a medida que la roca es soterrada y sobrecargada por las capas de rocas superiores, este incremento de la temperatura es lo que hace posible la transformación de la materia orgánica para que se genere el hidrocarburo. La Tabla 3 muestra la clasificación de las rocas generadoras en función de su madurez de acuerdo con Peters et al., (2005).

**Tabla 3.** Clasificación de las rocas generadoras en función de su madurez. Tomado de Peters et al., (2005).

Madurez		T <sub>máx</sub> (°C)	%Ro
Inmadura		<435	0.20 – 0.60
Madura	Temprana	435 – 445	0,60 – 0,65
	Máximo	445 – 450	0.65 – 0.90
	Tardía	450 – 470	0.90 – 1.35
Sobremadura		>470	>1.35

### 1.1.1.2 Ambiente de sedimentación

La materia orgánica se acumula en sedimentos exclusivamente en medios acuáticos. Esta materia orgánica puede ser alóctona al ambiente de

deposición, es decir, que se ha originado en otro medio, o autóctona, que proviene de la columna de agua suprayacente o directamente del sedimento donde se acumula. Este material es aportado a la cuenca en forma de partículas (muertas o vivas) o en solución. La distribución de la biomasa en los organismos terrestres (continentes y océanos), se puede observar en la Tabla 4:

**Tabla 4.** Distribución de la biomasa en el planeta Tierra (Cont.= continental, Océa.= océanos). Tomada de Kamshilov (1976).

Sobre Base Seca	Plantas Verdes (Cont.)	Animales y microorganismos	Total (Cont.)	Plantas Verdes (Océa.)	Animales y microorganismos	Total (Océa.)	Suma Total
1012 Ton.	2,4	0,02	2,42	0,0002	0,003	0,0032	2,4232
%	99,2	0,8	100	6,3	93,7	100	

De la tabla anterior se puede destacar que las plantas superiores vasculares (con lignina) predominan sobre los continentes, mientras que los animales y microorganismos controlan la biomasa de los océanos. Las primeras son la materia prima para los carbones minerales, mientras que los segundos son constituyentes importantes del material orgánico de donde se origina el petróleo. Los biopolímeros vivos que conforman a las plantas y a los animales pueden dividirse en cinco grupos: Proteínas, lípidos, carbohidratos, pigmentos y ligninas (Escobar, 2008).

La acumulación de materia orgánica queda prácticamente restringida a ambientes reductores (Tissot & Welte, 1984). Tyson & Pearson (1991) definieron los ambientes lacustres y marinos en función de los niveles de oxígeno molecular que se encuentra disuelto por litro de agua, como óxicos (2-8 ml), dióxicos (2-0.2 ml), subóxicos (< 0.2 ml) y anóxicos (0 ml).

La conservación de la materia orgánica en los sedimentos se diferencia según su ambiente de deposición. En medios marinos son los organismos pelágicos los que reciclan la mayoría de la materia orgánica detrítica. La pequeña fracción que alcanza el fondo es en su mayor parte retrabajada por organismos benthicos que se alimentan de detritos orgánicos. Sólo una porción insignificante de la materia orgánica es capaz de ser preservada e incorporada a los

sedimentos, originando sedimentos ricos en carbono orgánico. Para ello, deben darse las condiciones físico químicas apropiadas (Lorenzo, 2014).

La cantidad de materia orgánica que se deposite debe ser suficiente y debe depositarse en regímenes de baja energía para que sea efectiva (Hunt, 1979). En los casos de medios altos en energía, se producen más bien eventos de erosión y/o acumulación de sedimentos de grano grueso que no ayudan a la retención de partículas orgánicas de baja densidad y, también favorecen una amplia difusión de oxígeno, dando lugar a la oxidación del material orgánico acumulado. Por otra parte, prácticamente no hay aportes de materia orgánica y sedimentos al medio si el nivel de energía es muy bajo. La situación ideal, parte de un balance entre un medio de baja energía que fomente la deposición simultánea de materia orgánica y partículas de sedimento tamaño arcilla, y una no muy alta velocidad de sedimentación, que evite la dilución de la materia orgánica por sedimentos inorgánicos (Tissot & Welte, 1984).

### **1.1.2 Roca sello**

La roca sello es una roca relativamente impermeable, normalmente lutita, anhidrita o sal, que forma una barrera o una cubierta sobre y alrededor de la roca reservorio. Su característica de muy baja permeabilidad impide el escape de hidrocarburos, es decir, cumple la función de “sellar” el yacimiento. Para cuantificar la eficacia de la roca sello se debe evaluar su espesor, extensión y variación litológica lateral.

### **1.1.3 Roca reservorio**

Los dos aspectos esenciales de una roca reservorio son porosidad y permeabilidad. La roca debe contener poros para acumular el hidrocarburo y estos poros deben estar interconectados, permitiendo la permeabilidad de los fluidos líquidos y gaseosos. El diámetro del poro también debe estar por encima de cierto tamaño mínimo, ya que la relación del volumen total de poros para la superficie interna no debe ser tan baja. Si el tamaño de poro es demasiado pequeño, la atracción capilar de los granos minerales retiene los líquidos en el espacio de los poros de la roca y los fluidos no podían ser producidos debido a que las permeabilidades absolutas y relativas son demasiado bajas (Tissot & Welte, 1984).

La mayoría de las rocas reservorio clásticas tienen diámetros de grano en el intervalo entre 0,05 a 0,25 mm, lo que genera un radio medio de porosidad en areniscas entre 20 y 200  $\mu\text{m}$ . La porosidad promedio de las rocas reservorio usualmente está en un rango entre 5 y 30%. La porosidad en los carbonatos es frecuentemente algo menor que en las areniscas, pero la permeabilidad en los carbonatos es mucho más alta (Tissot & Welte, 1984).

#### **1.1.4 Migración y acumulación**

El conjunto de eventos que se suceden desde la generación de fluidos orgánicos por parte del querógeno, hasta la formación de un yacimiento de crudo o de gas, es conocido bajo el nombre de migración. La migración incluye el proceso de transporte del petróleo, desde la roca madre, hasta su lugar de acumulación (Tissot & Welte, 1984).

La dirección del movimiento de los fluidos fuera de la roca madre es controlado por la existencia o desarrollo de patrones de fracturas, junto con los cambios químicos que influyen en la permeabilidad (presión en solución, disolución, recristalización y cementación), creando caminos y sellos. Se conoce como migración primaria a la que es impulsada principalmente por la generación de petróleo (Hunt, 1996). En la literatura se reconocen tres tipos de migración:

##### **1.1.4.1 Migración primaria**

Se define como el movimiento del bitumen hasta su salida de la roca madre. La migración primaria de hidrocarburos es un proceso que se lleva a cabo debido a la generación térmica de fluidos, ya que se crean presiones internas que producirán microfracturas cuando estas sean mayores que el gradiente de fractura de la roca madre, lo que da lugar a un incremento de la permeabilidad (Ungerer et al., 1988). Este proceso consta de tres etapas:

La primera etapa ocurre durante la diagénesis, el querógeno no genera petróleo ya que aún permanece inmaduro. El agua contenida en la roca madre drenará hacia las rocas permeables adyacentes debido a que la presión de los poros de la roca madre es mayor que la presión en rocas adyacentes (Bordenave, 1993).

En el final de la diagénesis e inicio de la catagénesis se produce la segunda etapa y en esta comienza la generación de petróleo dentro de la roca madre, pero la cantidad de crudo generado no es suficiente para vencer la presión capilar y ser expulsado (Durand, 2003).

Durante la catagénesis avanzada ocurre la tercera etapa, en la cual, se ve incrementado el volumen ocupado por hidrocarburos livianos, resinas y asfaltenos, lo que origina un aumento de la presión interior de la roca madre hasta vencer la presión capilar y la fase continua generada es expulsada (Bordenave, 1993).

#### **1.1.4.2 Migración secundaria**

Se define como el movimiento de los hidrocarburos expulsados de la roca madre, como una monofase continua de fluido, a través de rocas permeables cuyos poros están originalmente saturados con agua. Este proceso es facilitado en algunos casos por la presencia de fracturas en las rocas, conocidas bajo el nombre genérico de fallas o diaclasas (Schowalter, 1979). La dirección que toma el movimiento de los fluidos que son expulsados de la roca madre se ve afectada por la existencia o desarrollo de fracturas y de cambios químicos que van a condicionar la permeabilidad de las rocas (Berg, 1975). La migración secundaria del petróleo concluye con la formación de un depósito de crudo, gas o mezcla de ambos, donde siempre habrá una cantidad variable de agua asociada, confinados en una trampa (Tissot & Welte, 1984).

#### **1.1.4.3 Migración terciaria**

Se conoce como migración terciaria a una fase adicional en la que ocurre una redistribución de llenado de crudo y gas debido a la existencia de eventos tectónicos tales como generación de fallas. Este fenómeno, por consiguiente, consistirá en el movimiento del crudo y/o gas previamente entrampado, a través de rocas permeables, hasta una nueva trampa donde se acumula, o bien hasta la superficie terrestre o el fondo de una masa acuática en el caso de las denominadas emanaciones (Hunt, 1996).

### 1.1.5 Nivel de certeza del sistema petrolero

Un sistema petrolero puede ser identificado con tres niveles de certeza: conocido, hipotético o especulativo (Magoon & Dow, 1994). El nivel de certeza indica la confianza para la cual un particular cuerpo de roca madre activa ha generado los hidrocarburos en una acumulación. En un sistema petrolero conocido, existe una buena correspondencia geoquímica entre la roca fuente activa y las acumulaciones de petróleo o gas. En un sistema hipotético de petróleo, la información geoquímica identifica una roca fuente, pero no existe una coincidencia geoquímica entre la roca madre y la acumulación de petróleo. En un sistema especulativo de petróleo, la existencia de una roca madre o de petróleo se postula completamente sobre la base de evidencia geológica o geofísica. Al final del nombre del sistema, el nivel de certeza se indica con **(!)** para conocido, **(.)** para hipotético y **(?)** para especulativo.

El nombre del sistema petrolero incluye la roca madre seguido del nombre de la roca principal de reservorio y luego el símbolo que expresa el nivel de certeza (Magoon & Dow, 1994).

### 1.1.6 Petróleo

#### 1.1.6.1 Crudo y bitumen: Definiciones

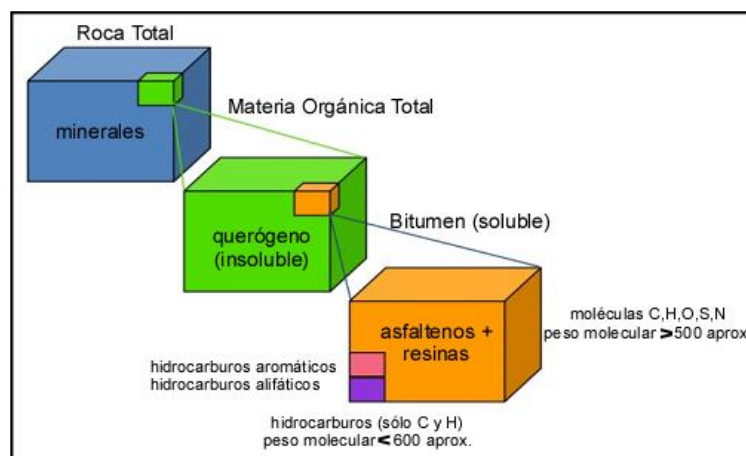
El término bitumen se atribuye a aquellas sustancias naturales de variable color, dureza y volatilidad, que están compuestas mayoritariamente por los elementos carbono e hidrógeno y casi siempre están asociadas con materia mineral, en las cuales la fracción no mineral es soluble en bisulfuro de carbono (Escobar, 2008). El petróleo es una forma de bitumen, constituida principalmente por hidrocarburos. La palabra petróleo proviene de los términos en latín *petra* (roca) y *oleum* (aceite). Popularmente, se ha denominado petróleo a cualquier mezcla de hidrocarburos que puede ser producida a través de una tubería (Hunt, 1996). El bitumen está formado por dos grupos de compuestos: asfaltenos y maltenos. Los últimos, a su vez, pueden subdividirse en saturados, aromáticos y resinas, aunque hay cierto solapamiento en las definiciones clásicas de estos grupos.

En la naturaleza, el petróleo se encuentra fundamentalmente en los siguientes estados (Hunt, 1996):

- Gas natural: fracción gaseosa que no condensa al ser llevado a las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre.
- Condensado: fracción gaseosa del petróleo en el yacimiento, la cual pasa al estado líquido bajo las condiciones de presión y temperatura de la superficie terrestre.
- Crudo: petróleo líquido que alcanza la superficie a través de una perforación.
- Mene: petróleo líquido que alcanza la superficie de modo natural
- Asfalto o bitumen.

### 1.1.6.2 Composición química

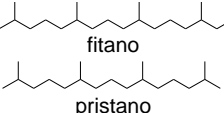
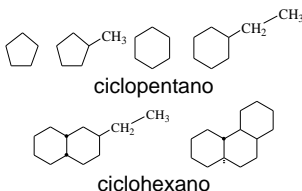
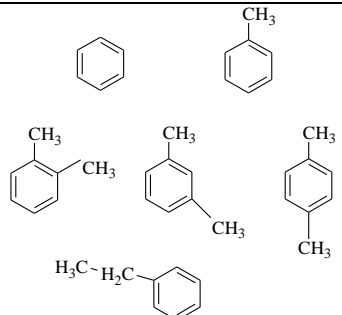
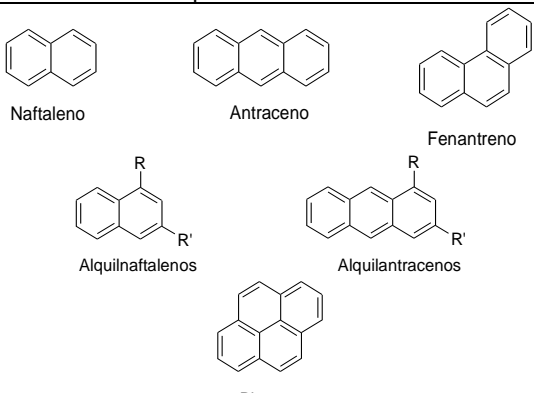
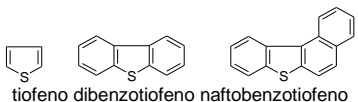
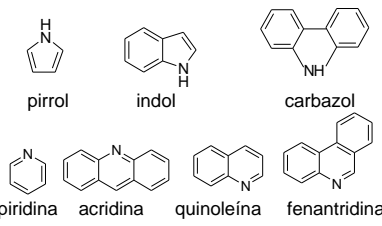
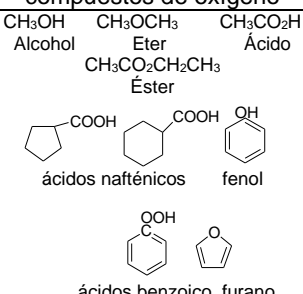
En cuanto a la composición química, el petróleo está definido (Fig. 1) como una mezcla de hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos químicos heteroatómicos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales traza, de alto peso molecular, denominados resinas y asfaltenos. Otros compuestos heteroatómicos de menor peso molecular, como por ejemplo los benzotiofenos, pueden encontrarse asociados a fracciones más ligeras del crudo. La suma combinada de estos heteroátomos en pocas ocasiones supera un 10% en peso de la composición elemental del crudo total (Hunt, 1996).

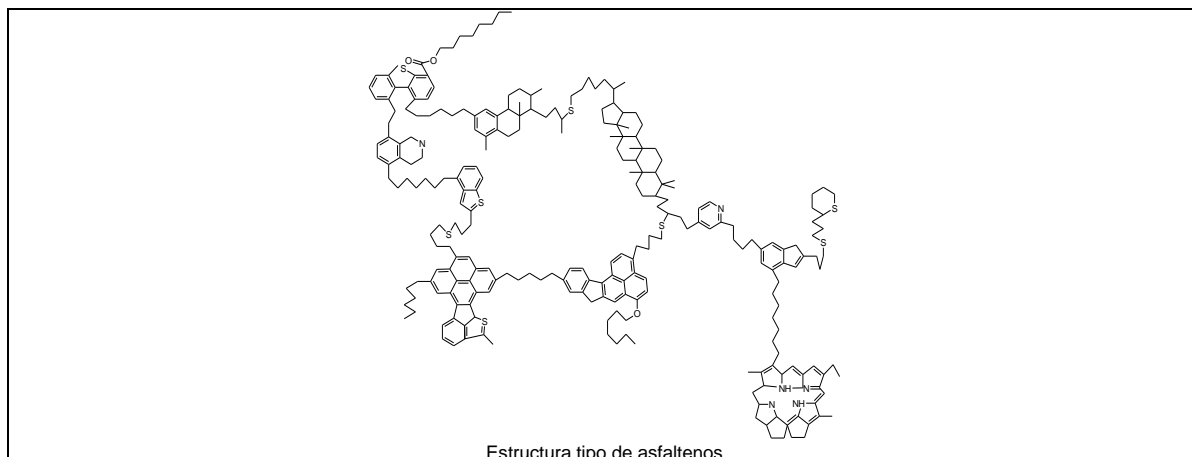


**Figura 1.** Composición de la materia orgánica diseminada en rocas sedimentarias. Modificada de Tissot & Welte (1984).

El vanadio y el níquel son los metales traza más abundantes, pero se han reportado hierro, zinc, cromo, plomo, cobre, molibdeno, cobalto y calcio, entre otros. El fósforo, el cloro y el yodo son elementos no metálicos que han sido detectados a nivel de traza (Yen, 1975). Los valores de concentración que normalmente presentan los principales elementos constituyentes del petróleo como carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel son, respectivamente, 83-87%, 11-15%, 0.1-6%, 0.1-1.5%, 0.3-1.2%, 5-1300 ppm y 1-150 ppm. Asimismo, en la Tabla 5 se exponen las principales moléculas orgánicas que constituyen el petróleo.

**Tabla 5.** Principales compuestos orgánicos del petróleo (Peters et Al., 2005).

Alifáticos (saturados o parafinas)			
<i>n</i> -alcanos	Isoprenoides	Pristano + Fitano	Cicloalcanos
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ Alcanos lineales	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ \text{Iso-alcanos} \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3 \\ \text{Anteiso-alcanos} \end{array}$	 fitano pristano	 ciclohexano
Aromáticos			
monoaromáticos		poliaromáticos	
 Moléculas de benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno		 Naftaleno Antraceno Fenantreno Alquinaftalenos Alquilantracenos Pireno	
No hidrocarbonados			
compuestos de azufre	compuestos de nitrógeno	compuestos de oxígeno	
 tiofeno dibenzotiofeno naftobenzotiofeno	 pirrol indol carbazol piridina acridina quinoleína fenantridina	 Alcohol Eter Ácido Ester ácidos nafténicos fenol ácidos benzoico furano	



## 1.1.7 Transformación del petróleo en la roca reservorio

### 1.1.7.1 Interacción química fluido-roca

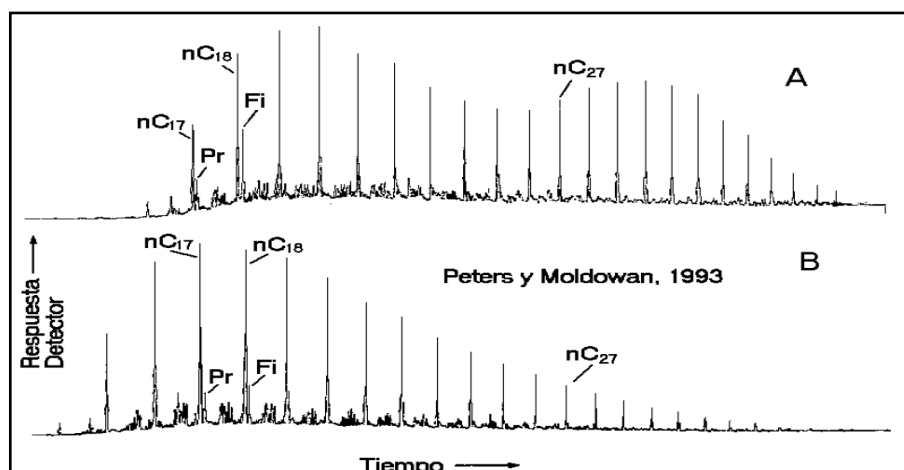
La geocromatografía o cromatografía natural es la interacción química fluido-roca y consiste en la retención selectiva de moléculas heteroatómicas con grupos funcionales polares, los cuales interactúan con la superficie de las arcillas (Chakhmakhchev et al., 1983; Vanderbroucke et al., 1983; Bonilla & Engel, 1986, 1988; Zhao-An & Philp, 1987). En procesos de migración primaria, esta interacción podría ser la responsable del enriquecimiento en asfaltenos y resinas que presentan los bitúmenes en rocas madres, respecto al predominio de saturados y aromáticos que poseen los crudos geoquímicamente asociados con estos bitúmenes. Dicho de otro modo, el petróleo que no fue expulsado de la roca fuente quedó con una mayor concentración de aquellos compuestos químicos polares que interactuaron más fuertemente con los minerales de arcilla en la roca, mientras que el petróleo que abandonó la roca madre, se llevó la mayor cantidad de aquellos compuestos no polares (hidrocarburos) que interactúan muy poco con los minerales con superficies polares de las rocas (Tissot & Welte, 1984).

### 1.1.7.2 Alteración térmica

Según Escobar (2008), de forma general, los yacimientos de crudo tienden a incrementar su gravedad API conforme aumenta la profundidad del intervalo productor. Una de las explicaciones para este fenómeno, tiene que ver con el proceso de maduración térmica del crudo en el depósito. Tal proceso, consiste

en el desproporcionamiento (craqueo y policondensación) de compuestos aromáticos y resinas, para generar asfaltenos e hidrocarburos livianos. Estos últimos pueden promover una desasfaltación del crudo, dando como resultado final de todo el proceso un crudo más ligero. Este proceso ocurre normalmente en depósitos cuyas temperaturas oscilan entre los 160 – 200°C, considerando un gradiente geotérmico normal y es provocado por el aumento de la temperatura con la profundidad del intervalo productor (Kartsev, 1964).

El efecto de la maduración térmica puede ser visto en la cromatografía de gases de hidrocarburos saturados. En la Fig. 2, se presentan los cromatogramas de dos crudos genéticamente relacionados, donde el segundo ha sido afectado por este proceso:



**Figura 2.** Cromatografía de gases para hidrocarburos saturados, sobre dos crudos generados por la misma roca fuente. Nótese las diferencias en la distribución de *n*-parafinas y las relaciones pristano/*n*-C17 y fitano/*n*-C18. Tomada de Peters & Moldowan (1993).

El crudo A exhibe una distribución de *n*-parafinas de tipo bimodal, característica de una roca madre depositada en un ambiente continental (Tissot & Welte, 1984); el crudo B ha sufrido craqueo térmico de las *n*-parafinas pesadas, mostrando una distribución de tipo unimodal, típica de rocas madres marinas. La producción de *n*-alcanos livianos, por craqueo, se refleja en una importante disminución de las relaciones pristano/*n*-C17 y fitano/*n*-C18 en el crudo B, respecto al crudo A.

### **1.1.7.3 Desasfaltación**

Este proceso consiste en la precipitación de asfaltenos en yacimientos de crudos de gravedad API pesados o medios debido a la disolución de hidrocarburos ligeros y gases, generados ya sea por alteración térmica en el depósito del crudo o por una carga de estas moléculas de bajo peso molecular que por migración han alcanzado un yacimiento que contiene crudo más pesado (Milner et al., 1977).

La desasfaltación también se puede producir por alteraciones antropogénicas durante procesos de recuperación mejorada de petróleo o la perforación de pozos. En cualquier caso, como resultado de este proceso se generan dos productos, uno más liviano y el otro más pesado que el crudo originalmente acumulado en el reservorio (Escobar, 1987). La desasfaltación por inyección de gas o antropogénica puede distinguirse de la desasfaltación ligada a la alteración térmica porque esta última se produce a escala regional, mientras que la primera está muy localizada (Bailey et al., 1974).

La procedencia de los asfaltenos se puede determinar mediante el análisis isotópico. Si la relación entre isótopos estables del carbono es significativamente alta, se corresponden con residuos asfálticos formados por alteración térmica (pirobitúmenes), mientras que si dicha relación es igual a la del crudo inicial, entonces, la desasfaltación se debió a la inyección de gas (Tissot & Welte, 1984).

### **1.1.7.4 Segregación por gravedad**

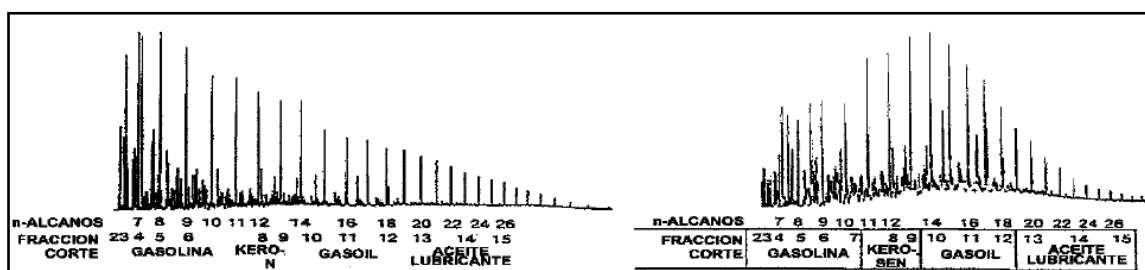
Este proceso modifica la composición del crudo en respuesta a la acción de la gravedad, observándose que los compuestos más ligeros se acumulan en la parte superior del yacimiento, mientras que los hidrocarburos pesados (resinas y asfaltenos) descienden en la columna de petróleo. Se expresa por un cambio progresivo en la gravedad API, de valores altos en la parte superior hasta gravedades cada vez menores a medida que se alcanza la base del intervalo productor (Creek & Schrader, 1985; Whitson & Belery, 1994; Lira-Galeana et al., 1994).

### 1.1.7.5 Fraccionamiento evaporativo

Fenómeno que se caracteriza por la pérdida selectiva de compuestos livianos del crudo (intervalo de las gasolinas C5-C10) por difusión, en trampas no selladas completamente. Este proceso se caracteriza por una volatilización preferencial de parafinas de bajo peso molecular respecto a compuestos aromáticos y nafténicos de similar peso molecular. Puede ser detectada en reservorios asociados con fallas o barreras de permeabilidad ineficientes. El producto resultante en el yacimiento queda enriquecido en compuestos más pesados.

Este proceso puede ocasionar la acumulación de condensados en niveles estratigráficos suprayacentes por lo que su reconocimiento es importante (Thompson, 1987). Adicionalmente el mismo autor llegó a concluir sobre fraccionamiento evaporativo que:

- El petróleo se vaporiza parcialmente en el yacimiento, si la roca sellante es ineficiente (permite el escape de moléculas livianas).
- Las grandes presiones de gas en solución ocasionan escapes de fluidos a través de las fallas para formar acumulaciones independientes de gas-condensado.
- El petróleo residual generado por este proceso muestra un fraccionamiento interno.
- Debido a la pérdida (escape) de hidrocarburos saturados livianos, hay un incremento en el contenido de hidrocarburos aromáticos y nafténicos respecto a las parafinas, en el petróleo residual (Fig. 3).



**Figura 3.** Efecto del fraccionamiento evaporativo sobre la composición del crudo, visto sobre cromatografía de gases de crudo total. Relación entre cromatograma de gases y datos de destilación: A la izquierda crudo inalterado, a la derecha crudo con fraccionamiento evaporativo. Tomado de Thompson (1987).

### 1.1.7.6 Lavado por agua

Por lavado de agua se entiende la eliminación gradual de los distintos constituyentes del petróleo más solubles en agua. El agua meteórica que se infiltra en el yacimiento a través de fracturas, fallas u otras zonas de alta porosidad, disuelven los compuestos polares de bajo peso molecular que se encuentran presentes en el crudo, alterando la composición del crudo remanente. Aunque no siempre, este proceso actúa a la misma vez que la biodegradación (Evans et al., 1971; Bailey et al., 1974; Palmer, 1984). El efecto global del acceso de aguas meteóricas al yacimiento es la remoción gradual y selectiva de los compuestos solubles en agua, presentes en el crudo.

Entre los efectos principales que se pueden producir por esta alteración, se puede destacar un enriquecimiento relativo de las fracciones polares, resinas y asfaltenos, que son resultado de la solubilización parcial de las fracciones neutras; además de la reducción de la gravedad API que tenga el crudo (Palmer, 1984). Por norma general, la pérdida de benceno y tolueno indica que se ha producido lavado por aguas, ya que son estos compuestos los más solubles en agua (Connan & Cassou, 1980). De todos modos, ciertas bacterias anaeróbicas son capaces de producir la remoción preferencial de hidrocarburos aromáticos con bajo peso molecular. Por tanto, a veces esta pérdida de aromáticos puede deberse no al lavado por agua, sino a la biodegradación.

Según Escobar (2008) los principales efectos causados por el proceso de lavado por agua sobre los crudos son:

- Una disminución relativa en la concentración de hidrocarburos en el intervalo de la gasolina y de naftenos frente a parafinas; también disminuye el contenido de los hidrocarburos aromáticos.
- Una reducción o desaparición de dibenzotiofeno y metil-dibenzotiofenos, así como pérdida de hidrocarburos aromáticos hasta C<sub>17</sub>.
- Un enriquecimiento relativo de las fracciones de resinas y asfaltenos como resultado de la solubilización de las fracciones livianas.
- Una disminución de la gravedad API del crudo por eliminación de los componentes más livianos (Milner et al., 1977; Palmer, 1984).

### 1.1.7.7 Biodegradación

Se trata de un proceso de alteración del crudo, consistente en el ataque de microorganismos (generalmente bacterias, aunque también mohos u hongos filamentosos) al petróleo, que da como resultado una remoción selectiva de determinados compuestos orgánicos. Esto ocurre cuando aguas meteóricas enriquecidas en nutrientes y bacterias penetran el yacimiento (Winter & Williams, 1969; Bailey et al., 1974; Connan, 1984). Esta biodegradación demanda una serie de condiciones que benefician la vida microbiana: Por ejemplo, la temperatura por norma general debe ser menor a 80°C, el agua de formación debe tener una salinidad inferior a las 150 ppm, o el hecho de que el yacimiento deba carecer de anhídrido sulfhídrico de manera que sea posible desarrollar cualquier actividad aeróbica, o esté presente en concentraciones menores a un 5% para organismos sulfato-reductores (Peters & Moldowan, 1993).

Las parafinas normales son degradadas más rápidamente que otros hidrocarburos con un peso molecular similar. Los n-alcenos más ligeros son relativamente resistentes al ataque, frente a los que tienen mayor peso molecular (Laskin, 1979). Para moléculas de un mismo peso molecular, la secuencia de biodegradación creciente sigue el siguiente orden: n-parafinas – alquilciclohexanos – alquilbencenos – parafinas ramificadas – isoprenoides acíclicos – alquilnaftalenos – alcanos bicíclicos – esteranos regulares C27 a C29 – hopanos C30 a C35 – esteranos regulares C21 y C22 – Triciclopiliprenanos - hidrocarburos aromáticos (Bailey et al., 1974; Milner et al., 1977; Connan, 1984).

La escala de biodegradación más aceptada hoy en día es la propuesta por Peters et al., (2005), la cual expone el orden secuencial la desaparición de los compuestos. Se coloca como referencia, para el proceso de biodegradación, una escala del 1 al 10 para la que se utiliza, como criterio, la resistencia diferencial de diferentes clases de compuestos al ataque bacteriano (Tabla 6).

**Tabla 6.** Escala de biodegradación para crudos (Peters et al., 2005).

Nivel	Cambios composicionales a escala molecular
1. (Muy leve)	C <sub>1</sub> a C <sub>15</sub> <i>n</i> -parafinas ligeramente degradadas; alcanos ramificados intactos
2. (Leve)	Sobre el 90% de C <sub>1</sub> a C <sub>35</sub> <i>n</i> -parafinas afectadas
3. (Moderada)	Alcanos removidos; naftalenos y bifenilos afectados
4. (Moderada)	Isoprenoides y fenantrenos afectados; naftalenos removidos
5. (Media)	Isoprenoides y bifenilos removidos
6. (Severa)	25-norhopanos si hopanos afectados; de no ser así, sólo esteranos afectados
7. (Severa)	Esteranos removidos y hopanos afectados si 25-norhopanos presentes
8. (Severa)	Hopanos afectados; fenantrenos removidos
9. (Muy severa)	Diasteranos, triciclopiprenanos y triterpanos no hopanoides afectados y hopanos removidos
10. (Extrema)	Diasteranos y terpanos tricíclicos removidos; esteroides aromáticos afectados

Según Escobar (2008) los principales cambios que se reportan en la composición total del crudo, cuya magnitud depende del grado de biodegradación, son:

- Descenso de la gravedad API del crudo (se reduce su valor).
- Aumento de la viscosidad (lo que afecta la productividad del yacimiento).
- Incremento de la concentración de asfaltenos (con respecto a aromáticos y saturados).
- Decrecimiento de las relaciones H/C.
- Aumento de las concentraciones de N, S, O y metales traza.

Estos cambios pueden deberse principalmente a la remoción preferente de hidrocarburos que aumenta el contenido de asfaltenos y resinas (Price, 1980). Además, el aumento de N se debe a la adición de material celular procedente de los microorganismos biodegradadores del crudo (Bailey et al., 1974). Algunos parámetros que pueden determinar la ocurrencia o no de la biodegradación son:

- La temperatura, factor que es necesario para que tenga lugar cualquier tipo de actividad biológica. Rheinheimer (1973) señala un límite superior para la existencia de bacterias aeróbicas en torno a los 75-80°C.
- La profundidad, que no afecta únicamente a la temperatura del yacimiento por el gradiente geotérmico, sino también a la facilidad de las aguas meteóricas portadoras de oxígeno y bacterias de alcanzar dicho yacimiento.
- pH y Eh, parámetros fisicoquímicos que determinan la actividad bacteriana en aguas vinculadas a los crudos, así como la extensión de las reacciones de oxidación a las que se someten los compuestos biodegradados.

Actualmente, es sabido que la biodegradación del petróleo puede producirse tanto en condiciones óxicas (en, o cerca de la superficie) como anóxicas (Zengler et al., 1999), debido a la acción de diversas familias de microorganismos. La biodegradación en el contacto agua-crudo en niveles profundos también puede ocurrir bajo ambientes anóxicos, mediante el ataque de bacterias sulfato reductoras en aquellas aguas en las que el ion sulfato esté presente (Holba et al., 1996), o en el caso de que la concentración del ión sulfato disuelto sea baja, actuarían las bacterias metanogénicas (Larter et al., 2006; Bennet et al., 1993). Para todos estos eventos, el proceso requiere un conjunto de nutrientes esenciales como fósforo, potasio o nitrógeno, que pueden ser suministrados bien por alteración o disolución de minerales presentes en la columna sedimentaria (Larter et al., 2006).

## 1.2 Biomarcadores

### 1.2.1 Alcanos lineales

Los *n*-alcanos son hidrocarburos saturados, fácilmente identificables, abundantes en muestras de combustibles y se emplean para inferir la fuente de material orgánico y la madurez del sedimento. Su amplio uso como biomarcadores se debe a que se pueden encontrar en la mayoría de las muestras geológicas. Son identificables por cromatografía de gases.

La distribución de *n*-parafinas ha sido utilizada generalmente como indicador del ambiente deposicional de la roca madre (Leythaeuser & Welte, 1969). Diversos estudios de correlación han permitido determinar que una distribución de alcanos en los que predominan las parafinas lineales en la región del cromatograma C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub> y presentan un máximo frecuentemente en C<sub>27</sub> y C<sub>29</sub> se corresponde con materia orgánica de tipo continental derivada de plantas superiores. Por otro lado, la materia orgánica marina, con presencia de algas marrones, fitoplancton y otros, presentan un predominio de *n*-parafinas en el rango C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, con máximos en C<sub>15</sub> y C<sub>17</sub> (Philp, 1985).

Un predominio de *n*-alcanos en la región *n*-C<sub>16</sub> –C<sub>24</sub>, sin predominio impar/par, indica una significativa contribución de material orgánico bacterial a un sedimento, que se confirma por la presencia de hidrocarburos ramificados.

En la tabla 7 se muestra la distribución de *n*-alcanos en diferentes organismos. Los organismos marinos son menos complejos y evolucionados que los de origen continental y, por norma general, poseen moléculas con peso molecular más bajo, lo que se refleja en el patrón mencionado de parafinas.

**Tabla 7.** Distribución de *n*-parafinas en diversos organismos. Modificado de Leythaeuser & Welte, 1969. IPC: Índice preferencial de carbonos.

Organismo	Paleoambiente	Máximos	IPC	Carbonos
<b>Bacteria fotosintética</b>	Marino(pelágico)	C17, C26	Bajo	14-29
<b>Bacteria no fotosintética</b>	Marino(béntico)	C17, C20	Bajo	15-28
<b>Cianobacterias</b>	Marino(béntico)	C17	Alto	14-19
<b>Algas</b>	Marino(pelágico)	C17	Alto	15-21
<b>Algas marrones</b>	Marino(béntico)	C15	Bajo	13-26
<b>Algas rojas</b>	Marino(béntico)	C17	Bajo	15-24
<b>Zooplancton</b>	Marino(pelágico)	C18, C24	Bajo	18-34
<b>Plantas superiores</b>	Terrestre	C17-C31	Alto	15-37

Conforme aumenta la madurez, la distribución de alcanos lineales sufre una modificación. Además, el tamaño de los *n*-alcanos predominantes tienden a cambiar hacia alcanos de menor número de carbono, hasta el punto en que únicamente se producen condensados de metano y/o hidrocarburos ligeros (Phil, 1985).

Un parámetro importante que se deriva de la distribución de *n*-parafinas y que permite identificar el nivel de madurez térmica de la roca madre en la que el

crudo se originó es el llamado “índice preferencial de carbonos” (IPC) (Tissot & Welte, 1984). Este parámetro se basa en el hecho de que se espera un predominio significativo de *n*-alcanos con un número impar de átomos de carbono sobre las parafinas lineales con número par de átomos de carbono, en muestras de madurez baja. Así, crudos procedentes de rocas madres inmaduras van a presentar valores de IPC mayores que uno, si bien bitúmenes asociados a secuencias de carbonatos pueden tener valores inferiores a este valor. Sin embargo, los petróleos maduros van a estar caracterizados por resultados de IPC cercanos a la unidad. Hay varias formas matemáticas de calcular este índice, entre la que destaca la fórmula de Bray y Evans a partir de los alcanos lineales C<sub>24</sub> a C<sub>33</sub> o la expresión de Philippi, que solamente involucra *n*-parafinas en el intervalo C<sub>28</sub> a C<sub>30</sub> y por lo tanto es más simple (Tissot & Welte, 1984).

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

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

### 1.2.2 Isoprenoides

Los isoprenoides están en menor concentración que los *n*-alcanos en los extractos de crudo. Se trata de moléculas de hidrocarburos saturados formados por combinaciones de unidades de isopreno dispuestos en una estructura ramificada (Powell & Mckirdy, 1973). Estas unidades se pueden combinar de tres maneras posibles: cabeza – cola, cola – cola y cabeza – cabeza. Los isoprenoides cabeza – cola son los más comunes e incluyen el pristano, fitano y otros miembros de una serie homóloga C<sub>40</sub>, presentan ramificaciones en las posiciones 3, 7, 11, 15 en vez de las posiciones normales de los isoprenoides regulares 2, 6, 10, 14. Isoprenoides cola – cola encontrados en combustibles fósiles incluyen el escualano y lycopano, que tienen un precursor común insaturado (Goossen et al., 1984). Los isoprenoides cabeza – cabeza se encuentran en pocas muestras, pero se les encuentra en petróleo crudo. Los isoprenoides regulares se encuentran presentes en carbones y crudos en altas concentraciones. Dentro de estos, se destacan el norpristano (2,6,10-trimetilpentadecano), el pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) y el fitano

(2,6,10,14-tetrametilhexadecano). Estos biomarcadores están derivados de la diágenesis de la cadena fitol de la clorofila (Didyk et al., 1978), si bien existen otras fuentes alternativas para la génesis del pristano y del fitano (Goossen et al., 1984; Frimmel et al., 2004).

Los isoprenoides pristano y fitano se han utilizados en múltiples estudios de correlación de extractos de roca madre y crudo, puesto que la relación entre ambos se ha empleado como indicador de ambiente deposicional (Philp, 1985). En ambientes reductores, es decir, de tipo marino, el fitol es hidrogenado para producir dihidrofitol y posteriormente se somete a un proceso de reducción a partir del cual el fitano es obtenido. Por otro lado, en ambientes más oxidantes, como los pantanos, el fitol se oxida a ácido pristénico, que a su vez sufre una descarboxilación oxidativa para producir el isoprenoide pristano. Por tanto, la importancia de estos biomarcadores está en que a partir de la relación pristano/fitano se pueden definir las condiciones redox que había presentes en el ambiente deposicional. De esta manera, un valor de la relación inferior a uno indica condiciones anóxicas, valores entre uno y tres sugieren condiciones subóxicas-disóxicas y, si se obtienen valores mayores indicarían condiciones óxicas. Asimismo, diferentes autores (Ten Haven et al., 1987) sugieren el uso de dicha proporción para establecer ambientes de sedimentación hipersalinos, para lo cual, la relación pristano/fitano tiene que ser menor a 0,6. Por el contrario, para muestras con valores comprendidos entre 0,8 a 2,5 no se recomienda utilizar este parámetro como indicador de paleoambiente (Peters & Moldowan, 1993). A pesar de que la relación pristano/fitano está ampliamente aceptada para los usos descritos anteriormente, presenta ciertas limitaciones que es necesario tener en cuenta (Peters et al., 2005). Estas limitaciones son, por ejemplo, que la concentración de estos biomarcadores puede verse afectada durante la diagénesis y la catagénesis por diferentes procesos, o que puede ocurrir la coelución del pristano y otro isoprenoide en la determinación analítica por cromatografía de gases.

La relación descrita anteriormente, en combinación con las relaciones Pr/n-C17 y Ph/n-C18, ha sido usada en un gran número de estudios como parámetros de correlación entre crudos y rocas madres, y para obtener información del ambiente deposicional (Alexander, 1981). Las variaciones de estas relaciones

también se han utilizado para conseguir información acerca de la madurez relativa de las muestras (Mackenzie et al., 1982). Con una mayor madurez térmica del crudo disminuyen las relaciones  $Pr/n-C_{17}$  y  $Ph/n-C_{18}$  debido al aumento de generación de  $n$ -parafinas a partir del querógeno. Estas relaciones, aumentan con un progresivo incremento en la biodegradación a bajos niveles, debido a la pérdida de  $n$ -alcanos. Para clasificar crudos y extractos de rocas por su origen, incluyendo además el carácter óxido-reductor de su paleoambiente deposicional, se puede utilizar el gráfico (Fig. 4) elaborado por Hunt (1996) en el que se representan las relaciones  $Pr/n-C_{17}$  vs.  $Ph/n-C_{18}$ .

### 1.2.3 Terpanos

Los terpanos son biomarcadores de gran importancia para determinar el tipo de materia orgánica, grado de madurez, biodegradación, etc. Se pueden clasificar según su número de unidades isoprénicas en monoterpenoides (1), sesquiterpenoides (3), diterpenoides (4), seterpenoides (5) y triterpenoides (6).

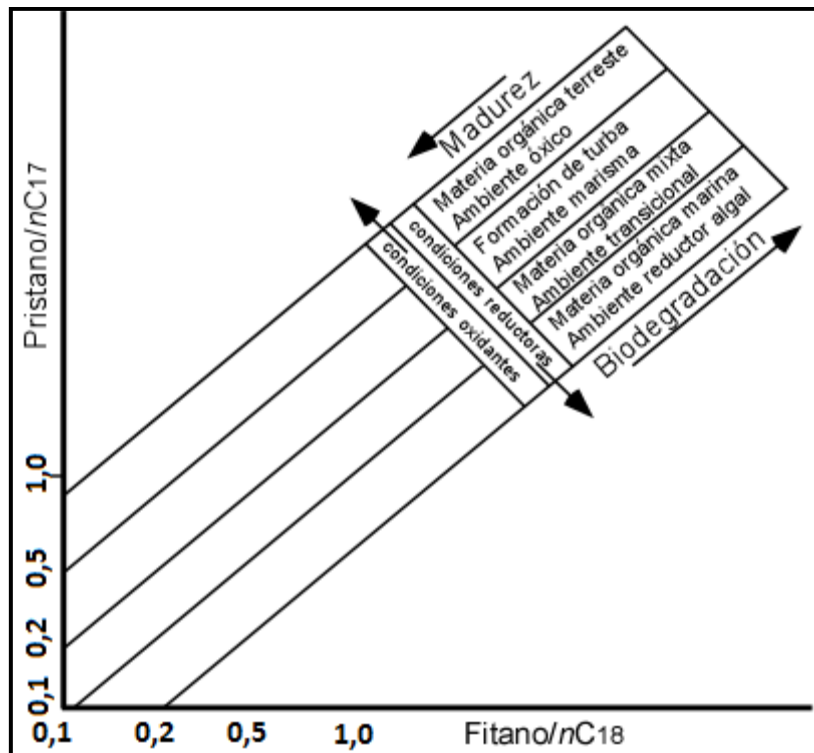


Figura 4. Gráfico pristano/heptadecano vs. fitano/octadecano. Tomada de Hunt (1996).

Los terpanos encontrados en el petróleo, en su mayoría, proceden de lípidos de membranas celulares, incluyen diversas series homólogas que serán

descritas a continuación. En el fragmentograma correspondiente al ión 191 se puede observar la distribución de las diversas series de triterpanos y puede utilizarse para fines de correlación, debido tanto a que las rocas madres depositadas en condiciones parecidas presentan una distribución de triterpanos muy similares, como a que los triterpanos están presentes en casi todos los crudos (Peters et al., 2005).

- Triciclopiliprenanos, erróneamente nombrados como “terpanos tricíclicos”, cuyos compuestos precursores son constituyentes de las membranas de algas y procariotas (Ourisson et al., 1982). La serie de los triciclopiliprenanos se encuentra principalmente en el intervalo C19 a C30. Para estas series se ha propuesto un precursor C30 que podría ser el triciclohexaprenol, formado a su vez anaeróticamente a partir de un compuesto llamado hexaprenol (Philp, 1985). Los triciclopiliprenanos presentan una muy alta resistencia a procesos secundarios como la biodegradación (Peters et al., 1990). Dicha resistencia los hace unos excelentes indicadores de madurez y muy útiles en la determinación de crudos marinos biodegradados debido a que estos terpanos tienen procedencia marina (Aquino Neto et al., 1983).

- Triterpanos tetracíclicos, formados a partir de la alteración térmica o biológica del anillo terminal de triterpanos pentacíclicos hopanoides (Philp, 1985). Varios terpanos tetracíclicos en el intervalo C24-C27 están asociados a ambientes con aporte de materia orgánica terrestre en condiciones oxidantes (Philp & Gilbert, 1986; Clark & Philp, 1989).

- Triterpanos pentacíclicos, proceden de compuestos que forman organismos procariotas, bacterias, cianobacterias, líquenes y plantas superiores y por tanto son los marcadores biológicos más extendidos en la biosfera. Estos compuestos de alta complejidad molecular se han usado como indicadores de origen, madurez, migración y biodegradación de crudos. Se clasifican en dos grupos: hopanoides y aquellos otros que no presentan una estructura tipo hopano (Hunt, 1996).

Los triterpanos hopanoides son biomarcadores encontrados en el petróleo crudo y sus precursores están ampliamente distribuidos en cianobacterias (algas verde-azules) y bacterias. Además, han aparecido en árboles tropicales,

líquenes y helechos. El diplopteno y el C25 tetrahidroxihopano son dos precursores comúnmente aceptados para los hopanoides (Philp, 1985).

Los compuestos hopanoides precursores que se encuentran en los organismos vivos tienen la configuración biológica  $17\beta(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$ , siendo esta menos estable térmicamente que la configuración estereoquímica  $17\alpha(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$  propia de los hopanos normales. La diagénesis temprana del material orgánico que contienen dichos precursores conduce a altas concentraciones de hopanos  $17\beta(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$  en el caso de las muestras menos maduras. No obstante, el incremento de la madurez modifica la distribución de hopanos, predominando la configuración geológica  $17\alpha(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$ , que es termodinámicamente más estable a temperaturas más altas, en la mayoría de rocas madre maduras y de los crudos (Peters et al., 2005). simultáneamente, acontece la formación de otra serie análoga a la de los hopanos normales, la cual presenta la configuración  $17\beta(\text{H})$   $21\alpha(\text{H})$  y es denominada "moretanos"; los cuales se utilizan como indicadores de madurez en ambientes no hipersalinos (Hunt, 1996).

A medida que crece el nivel de madurez, los epímeros 22S y 22R de los homohopanos o hopanos normales extendidos se acercan a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 3:2 (Philp, 1985). Por ello, las proporciones de 22R y 22S se pueden determinar para todos los homohopanos C31 a C35 o para alguno específicamente. Durante la maduración, se ve incrementada esta relación desde 0 hasta 0,6 debido a la mayor estabilidad térmica del isómero 22S en comparación con el 22R. El valor de equilibrio de la isomerización 22S/22R se alcanza en una etapa temprana de generación de petróleo, por lo que este parámetro no puede ser utilizado para caracterizar muestras muy maduras (Farrimond et al., 1998). En consecuencia, los cambios en la distribución de hopanos con la madurez han sido utilizados para indicar si una roca madre es lo suficientemente madura para llegar a generar petróleo. Para que una roca madre haya sido o sea efectiva, la distribución de hopanos necesita ser similar a aquella que presenta un crudo, es decir, si los extractos de roca contienen grandes cantidades de  $17\beta(\text{H})$   $21\beta(\text{H})$  hopanos y un predominio del epímero 22R, es poco probable que la roca haya alcanzado la madurez necesaria para haber generado petróleo (Seifert & moldowan, 1978).

También se utiliza la distribución de homohopanos como marcador del paleoambiente de sedimentación. El precursor C35 bacteriopanetrol se preserva en condiciones reductoras, mientras que en ambientes oxidantes se reduce disminuyendo la longitud de su estructura (Hunt, 1996). Para determinar el potencial redox durante e inmediatamente después de la deposición de los sedimentos de la roca madre se utiliza como indicador la distribución relativa de los homohopanos normales en petróleos. El índice de homohopanos es la relación  $C35/(C31 \text{ a } C35)$  y, normalmente, se expresa en porcentaje. Bitúmenes y petróleos crudos de madurez similar que muestran una concentración alta de homohopanos C35, comparada con sus homólogos más bajos, se corresponden con ambientes marinos altamente reductores (bajo Eh) con poco oxígeno libre disponible. Se debe tener en cuenta que los cambios en la madurez pueden afectar a este índice (Peters et al., 1990).

Otros biomarcadores importantes dentro de esta familia son el trisnorhopano (Tm), que se forma por la pérdida de tres carbonos en las posiciones 22, 29 y 30 del hopano normal, y el  $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano (Ts), más estable térmicamente que el anterior. Como indicador de madurez se utiliza la relación Ts/Tm siempre y cuando se aplique en crudos provenientes de una roca madre común y del mismo tipo de facies orgánicas. Sin embargo, dicha correspondencia presenta anomalías en ambientes hipersalinos y rocas carbonáticas (Peters et al., 2005).

El oleanano y el gammacerano destacan entre los triterpanos que no tienen una estructura tipo hopano. El oleanano se corresponde con la materia orgánica terrestre (angiospermas) del Cretácico Tardío o etapas posteriores (HUNT, 1996). Presenta dos isómeros ( $\beta$  y  $\alpha$ ), aunque el más significativo es el  $18\alpha(H)$ -oleanano, debido a su mayor estabilidad (Alberdi & López, 1996). El gammacerano, a su vez, es típico de ambientes hipersalinos por estratificación de la columna de agua y se cree que es derivado del tetrahimanol (Hunt, 1996).

Los hopanos también se ven afectados por la biodegradación, pudiendo conducir a la formación de hopanos desmetilados o 25-norhopanos si el grupo metil es removido del anillo A o B del sistema hopano (Seifert & Moldowan, 1978). Para monitorear la presencia de 25-norhopanos se utiliza el ión 177, en vez del ión 191 (Peters et al., 2005).

### 1.2.4 Esteranos

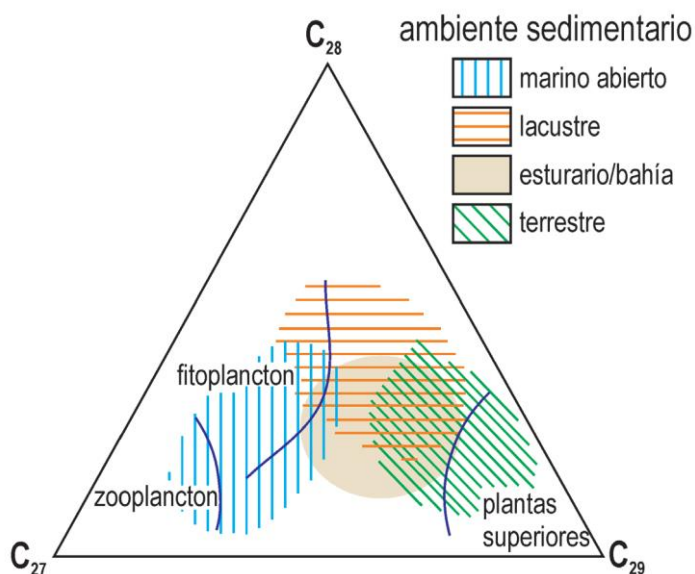
Los organismos eucariotas generan esteranos a partir de compuestos derivados de esteroides que se encuentran ampliamente distribuidos en la biosfera. Los grupos de esteranos más frecuentes son los que tienen 27, 28 y 29 átomos de carbono. El esteroide C<sub>27</sub> o colesterol es el principal esteroide presente en las algas rojas; el homólogo C<sub>28</sub> o ergosterol presenta altas concentraciones en algas verdes de agua dulce; así como el esteroide C<sub>29</sub> o fucosterol es dominante en plantas superiores (Mackenzie et al., 1982). Sin embargo, en algunos crudos marinos el predominio del homólogo C<sub>29</sub> puede relacionarse a la contribución de algas marrones o verdes u otros organismos marinos (Cassani et al., 1988). Para establecer los organismos precursores de un crudo se pueden utilizar como indicadores las variaciones en el patrón sustituyente de la cadena lateral y en la estereoquímica de los esteroides (Peters et al., 2005).

Por otro parte, los esteroides que existen en los organismos vivos normalmente contienen un enlace doble y se presentan como epímeros 20R con la configuración biológica 14 $\alpha$  (H) 17 $\alpha$  (H), característica de los esteranos regulares. Con el transcurso de la diagénesis, el doble enlace es hidrogenado, originándose un nuevo carbono anomérico y la consiguiente mezcla de dos isómeros 5 $\alpha$  (H) y 5 $\beta$  (H). Sin embargo, la configuración 14 $\beta$  (H) 17 $\beta$  (H), propia de la serie de los isosteranos, adquiere mayor importancia con la madurez (Philp, 1985). Según Hunt (1996) la estereoquímica 5 $\alpha$  (H) predomina en ambas series debido a su mayor estabilidad térmica, de tal forma que los epímeros 5 $\beta$  (H) están presentes en cantidades menores y generalmente están enmascarados (Hunt, 1996).

Los dos isómeros que presentan los esteranos regulares son: 20R, isómero biológico estable durante la diagénesis, y 20S; se observa un incremento en la relación 20S/(20S+20R) desde 0 hasta 0,5 conforme aumenta la madurez debido a la mayor estabilidad térmica del isómero 20S en comparación con el 20R. Aunque los esteroides precursores sólo presentan la configuración biológica, a medida que va aumentando la madurez, los epímeros 20S y 20R de los esteranos regulares van acercándose a una relación de equilibrio correspondiente a una mezcla 1:1 (Philp, 1985). Para determinar la madurez se

utilizan los esteranos regulares C<sub>29</sub> ya que son fácilmente identificables en el fragmentograma correspondiente el ión 217. Además de por la madurez, las proporciones de 20R y 20S se pueden ver afectadas por otros factores como la facies orgánica y la biodegradación. En caso de un crudo biodegradado, se obtienen valores de la relación 20S/(20S+20R) por encima de 0,55 debido a la remoción selectiva del epímero 20R (Seifert & Moldowan, 1986). Del mismo modo, la isomerización con la madurez en las posiciones 14 y 17 en los esteranos C<sub>29</sub>, 20S y 20R, origina un incremento progresivo de la relación de isosteranos a esteranos regulares ( $\beta\beta/\alpha\alpha$ ), hasta alrededor de 0,7 debido a la mayor estabilidad térmica de la configuración 5 $\alpha$  (H) 14 $\beta$  (H) 17 $\beta$  (H), en comparación con la de los isómeros biológicos 5 $\alpha$ (H) 14 $\alpha$ (H) 17 $\alpha$ (H). Esta última relación es más efectiva a niveles más altos de madurez ya que alcanza su valor de equilibrio más tarde que la relación 20S/(20S+20R) y es independiente del tipo de materia orgánica (Farrimond et al., 1998).

La proporción relativa en la que se presentan los esteranos C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>29</sub> en un bitumen o crudo permite deducir el tipo de materia orgánica precursora (Fig. 5). De tal forma, una proporción relativa elevada de los esteranos C<sub>29</sub> en comparación con las correspondientes de sus homólogos C<sub>28</sub> y C<sub>27</sub> puede ser asociada a algas marrones o materia orgánica terrígena. Si C<sub>27</sub> predomina sobre los otros dos estamos ante una materia orgánica marina, mientras que si es el C<sub>28</sub> esterano el mayoritario predomina una materia orgánica precursora de tipo lacustre (Huang & Meinschein, 1979).



**Figura 5.** Diagrama ternario de esteranos regulares C27, C28 y C29 en relación con los organismos de procedencia y el ambiente sedimentario de depósito. Modificado de Huang & Meinschein (1979).

### 1.2.5 Biomarcadores aromáticos

Los biomarcadores aromáticos son frecuentemente utilizados como indicadores de madurez térmica de crudos y bitúmenes extraídos de rocas madres, así como para determinar el tipo de materia orgánica precursora y la litología de la roca madre. Estos compuestos son muy abundantes en el petróleo crudo debido a que se forman mediante transformaciones complejas de productos precursores naturales nafténicos y olefínicos (Peters et al., 2005).

Los biomarcadores aromáticos más estudiados pertenecen a las series de los fenantrenos (Radke et al., 1982), esteroides aromáticos (Peters et al., 2005), dibenzotiofenos (Hughes, 1984) y bifenilos (Trolino et al., 1999). Se ha demostrado que, las relaciones entre distintos homólogos de estas familias de compuestos aromáticos cambian de forma regular con el aumento en la madurez térmica de la materia orgánica en el intervalo correspondiente a la ventana del petróleo. Entre ellos, se pueden destacar las siguientes familias.

- *Esteroides aromáticos*: se dividen en dos grupos, monoaromáticos y triaromáticos. Los primeros se observan en el fragmentograma del ión 253 en la fracción aromática y pueden derivarse de los esteroides durante la diagénesis temprana (Moldowan & Fago, 1986) mientras que los segundos (ión 231) aparecen por procesos de aromatización y pérdida de los radicales de los esteroides monoaromáticos durante la maduración térmica (Mackenzie et al., 1982). Ambos se utilizan como indicadores de la madurez térmica, siendo especialmente útil la relación de triaromáticos  $C_{20}/(C_{20}+C_{28}+C_{20R})$ , o relación TA, para valores de madurez próximos al pico de la ventana de petróleo (Peters et al., 2005).

- *Fenantrenos (m/z 178+192)*: compuestos originados a partir de esteroides y triterpenoides presentes en el material biológico de partida, o bien derivados del propio fenantreno, que se usan principalmente como indicadores de madurez térmica de la materia orgánica en crudos, carbones y bitúmenes de

rocas madres de hidrocarburos (Radke et al., 1986). Por consiguiente, y aunque presentan importantes limitaciones por ser muy sensibles a la madurez térmica, la cantidad de 9-metilfenantreno se ha relacionado con bitúmenes y crudos de origen marino, mientras que la abundancia de 1-metilfenantreno supondría un origen terrígeno (Budzinski et al., 1995). Dichos biomarcadores se relacionan en el “índice de metilfenantrenos” (MPI1). Este índice es un parámetro que se basa en la distribución del compuesto fenantreno y de sus homólogos metilados, mostrando esta un cambio progresivo durante la maduración térmica de la roca madre (Radke et al., 1982). Un incremento de los metilfenantrenos isómeros 2 y 3 en contraposición a sus isómeros 1 y 9AI se produce al aumentar la madurez, dada la configuración energética menos estable con la madurez térmica de estos últimos. El índice de metilfenantreno (MPI1) muestra una buena correlación lineal con la reflectancia de la vitrinita en crudos y bitúmenes provenientes de querógenos tipo III a cualquier temperatura, no ocurriendo esto para otros tipos de querógenos (Cassani et al., 1988). Siendo la relación de la suma de los metilfenantrenos 2 y 3 a la suma del fenantreno y los otros dos metilfenantrenos igual a dos tercios del índice de metilfenantreno (MPI1).

Radke & Welte (1983) postularon dos ecuaciones con las que a partir de datos de MPI1 se pueden obtener valores de la reflectancia de la vitrinita ( $R_c$ ):

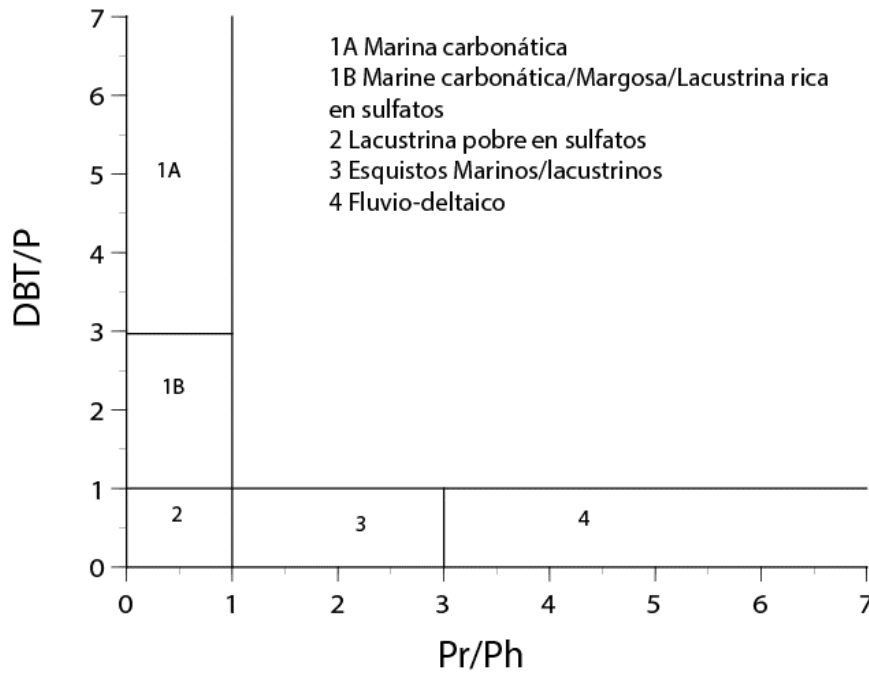
$$R_c = 0,6 \text{ MPI1} + 0,4 \quad (0,65 < R_c < 1,35) \text{ y } R_c = 2,3 - 0,6 \text{ MPI1} \quad (1,35 < R_c < 2,00)$$

La idea es que el valor de MPI1 calculado a partir de una muestra de bitumen o crudo permita conocer la reflectancia de vitrinita para la roca madre correspondiente. El índice MPI1 puede ser especialmente útil para determinar la madurez de la materia orgánica en calizas y margas y donde son escasas las partículas de vitrinita, tal es el caso de querógenos tipo I y algunos del tipo II (Tissot & Welte, 1984). La “relación de metilfenantrenos” (MPR) o cociente entre los metilfenantrenos 2 y 1 es un índice similar al MPI1; al igual que para el MPI1, existe una ecuación para obtener valores de la reflectancia de la vitrinita ( $R_c$ ) a partir de datos de MPR (Radke et al., 1982).

$$R_c = 0,93 + \log \text{MPR} \quad (0,8 < R_c < 1,2)$$

- Dibenzotiofenos ( $m/z$  184+198): compuestos aromáticos formados por dos anillos bencénicos unidos a un heterociclo con átomo de azufre. La madurez de un crudo condiciona la abundancia de los metildibenzotiofenos, siendo el isómero 1 menos estable térmicamente (Santamaria et al., 1998). Otro indicador que se puede emplear para la determinación de la litología de la roca madre es la distribución de los dibenzotiofenos metilados; de tal forma que para una roca siliciclástica, la distribución sería del tipo “escalera” (4-metil > 2,3-metil > 1-metil), mientras que una distribución del tipo “valle” (4-metil > 2,3-metil < 1-metil) sería para una roca rica en carbonatos (Hughes, 1984). Sin embargo, procesos de biodegradación pueden condicionar que cualquier litología presente una distribución del tipo “escalera” (Galarraga et al., 2010) y/o valores de la madurez térmica superiores a 0,8 % (Radke et al., 1998).

Por último, la relación de dibenzotiofeno a fenantreno (DBT/P) resulta ser un indicador excelente de la litología de la roca madre, teniendo en cuenta que valores superiores a uno indican roca carbonática, mientras que los valores menores a la unidad, lutitas. Además, si se representa gráficamente dicha relación en función de la relación pristano/fitano (Pr/Ph) se obtiene una herramienta muy efectiva en la determinación del ambiente deposicional y de la litología de una roca madre; lo que permite clasificar las muestras en cinco grupos (1A, 1B, 2, 3 y 4). Esta clasificación (Fig. 6) es posible debido a que estas relaciones reflejan los regímenes de Eh-pH que resultan de los procesos químicos y microbiológicos que ocurren durante la sedimentación y la diagénesis de la materia orgánica (Hughes et al., 1995).



**Figura 6.** Gráfico dibenzotiofeno/fenantreno vs. pristano/fitano. Modificado de Hughes et al., 1995

### 1.3 Correlaciones geoquímicas

El estudio del crudo es una actividad importante y vinculante en los sistemas petroleros, la alteración del crudo afecta su calidad y valor económico. Es por ello por lo que surge la necesidad de estudios de correlación del crudo. Existen diferentes métodos de correlación y comparación de crudos. Estas técnicas han sido desarrolladas desde los años 50 a partir de Hunt en la cuenca Uinta y Williams & Dow en la cuenca Williston en los años 70 (Magoon & Dow, 1994).

La correlación de crudo-roca madre es una relación intrínseca entre el hidrocarburo y la madurez de la materia orgánica la cual necesita ser interrelacionada en el sistema petrolero evaluando su química (distintas facies orgánicas) y geología (litología, subsidencia, tiempo de generación y estructura). Los procesos por los cuales se genera el crudo y el gas varían entre una cuenca y otra, dependiendo de la naturaleza de la materia orgánica original, la historia de soterramiento y el gradiente geotérmico.

La determinación de correlaciones crudo-roca madre y crudo-crudo hace de la geoquímica orgánica una herramienta fundamental de prospección geoquímica en la evaluación del potencial petrolero de una cuenca sedimentaria. Es

importante recalcar el hecho de que un estudio de correlaciones geoquímicas confiable debe estar soportado como mínimo por tres o cuatro parámetros independientes de correlación (Peters & Moldowan, 1993). Otro de las principales problemáticas que se plantean es el conocer si una serie de yacimientos pertenecientes a una cuenca bajo exploración han sido llenados con crudos procedentes de una o varias rocas madres (Escobar, 1987).

Otra herramienta muy útil en el estudio de correlaciones es el análisis isotópico. Las correlaciones se usan en la industria petrolera con el fin de identificar sistemas petroleros, definir reservorios potenciales que aumenten la producción y para reconocer indicios de contaminación medioambiental por hidrocarburos y su remediación (Peters et al., 2005).

Las correlaciones geoquímicas están limitadas en cuanto a distinguir los efectos de la roca madre (aporte de materia orgánica y ambiente de sedimentación) de aquellos producidos por la madurez. Debido a este problema, los datos geoquímicos de mayor fiabilidad son extraídos de los biomarcadores, ya que son resistentes a los procesos secundarios y proporcionan información específica sobre el origen, el ambiente deposicional y la madurez de la materia orgánica (Tissot & Welte, 1984).

Las correlaciones positivas tienden a reforzar y refinar los conceptos de exploración existentes, mientras que las correlaciones negativas a menudo refutan las ideas existentes y ofrecen nuevas oportunidades para la creatividad de nuevas oportunidades. Ambos tipos de correlación tienen un valor obvio para los exploradores. Una correlación positiva rara vez es 100% segura. El nivel de confianza en cualquier correlación positiva aumenta con la cantidad y calidad de los datos y muestras utilizados en la correlación. Una correlación negativa, por el contrario, puede ser bastante definitiva si las diferencias son grandes y si claramente no son el resultado de transformaciones postgenéticas.

### **1.3.1 Crudo-crudo**

Las correlaciones crudo-crudo están basadas en el establecimiento de las relaciones que existen entre distintas muestras de crudos y se realizan por comparación de una serie de características de composición que han sido determinadas previamente en la materia orgánica precursora. Este tipo de

correlaciones requieren parámetros que permitan distinguir entre crudos provenientes de diferentes fuentes y que sean resistentes a procesos secundarios. Los biomarcadores son la principal herramienta utilizada para realizar este tipo de correlaciones; la distribución de los mismos genera una huella o patrón propio y característico en cada crudo, lo que permite realizar más fácilmente una comparación entre muestras (Peters & Moldowan, 1993).

### **1.3.2 Crudo-roca madre**

Las correlaciones crudo-roca madre se basan en el principio de que ciertos parámetros del crudo son heredados de la roca madre que lo originó. Esta relación es muy útil para obtener información sobre el origen y el posible patrón de migración del crudo (Peters et al., 2005). Además de las proporciones de petroporfirinas u otros componentes del petróleo, y las relaciones de determinados metales, los compuestos de las familias de los esteranos y triterpanos se utilizan para establecer correlaciones de este tipo, debido a que sus relaciones y distribuciones no presentan diferencias significativas entre el bitumen extraído y los crudos que provienen de estas rocas (Hunt, 1996).

## **1.4 Diamondoides**

### **1.4.1 Generalidades**

Los hidrocarburos diamondoides, también llamados polimantanos, corresponden a compuestos orgánicos policíclicos saturados con puente que se caracterizan por presentar una estructura muy estable entre los átomos de carbono, la cual le confiere propiedades físicas y químicas bien definidas (Dahl et al., 1999; Jinggui et al., 2000). El representante más simple de los hidrocarburos diamondoides es el triciclododecano simétrico (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) o “adamantano”, que se aisló en 1933 del petróleo crudo (Landa et al., 1933). Los diamondoides son hidrocarburos saturados, ultraestables, similares a jaulas.

Todos los diamondoides son derivados del esqueleto del adamantano, la cual es su unidad fundamental (Seiwerth, 1996). Se llaman “polimantanos” o “diamondoides” porque tienen al menos una unidad “adamantano” y su estructura es en gran parte superponible en una celosía de diamantes (Balaban & Von Schleyer, 1978; Mansoori, 2007). Poseen una fórmula molecular del tipo

$C_{4n+6}H_{4n+12}$  (siendo para “n” igual a 1, 2, 3, ... adamantano, diamantano, triadamantano, y así sucesivamente para los polimantanos superiores o de alto peso molecular. Los hidrocarburos adamantano y diamantano (diamondoides inferiores, ligeros o de bajo peso molecular) son generalmente los dominantes en el petróleo crudo. Los adamantanos, diamantanos y triamantanos eluirán en los rangos  $nC_{10}$ - $nC_{11}$ ,  $nC_{15}$ - $nC_{16}$  y  $nC_{19}$ - $nC_{20}$  (Stout & Douglas, 2004). Además, la identificación y aislamiento de cristales de muchos diamondoides a partir del petróleo han sido reportadas por Dahl et al. (2003). Estos investigadores aislaron múltiples familias de moléculas diamondoides superiores conteniendo entre 4 y 11 unidades de adamantano.

Los diamondoides muestran propiedades únicas debido a su excepcional estructura molecular (Araujo et al., 2011). El adamantano consiste en anillos de ciclohexano en conformación tipo “silla”. El adamantano presente en el petróleo es generalmente acompañado de pequeñas cantidades de adamantanos alquilados: 2-metil-, 1-etil-, 1-metil-, 1,3-dimetiladamantano y otros (Nekhaev et al., 2011). El diamantano, el triamantano y sus derivados alquilados también están presentes en ciertos crudos de petróleo (Wingert, 1992). Los diamondoides superiores o de alto peso molecular (e.g., tetramantanos, pentamantanos y ciclohexamantano o [12312]-hexamantano) fueron observados por primera vez en 1995 en una muestra de condensado en la costa de Luisiana (EE.UU.), junto con cantidades significativas de diamantanos y triamantanos alquilados (Lin & Wilk, 1995).

Una de las primeras menciones de estos compuestos en la literatura de geoquímica orgánica (Fort & Von Schleyer, 1964) señaló la ausencia de compuestos similares a los diamondoides en la biomasa, lo que llevó a proponer que estos cicloalcanos son el producto de la conversión catagenética de otros compuestos naturales. Los terpanos tricíclicos han sido propuestos como sus precursores, así como los minerales arcillosos como catalizadores naturales para la formación de los diamondoides a partir de sedimentos modernos ricos en materia orgánica, querógeno o petróleo crudo (Wei et al., 2006), aunque este último aspecto aún resulta un tema controvertido, pues otros factores como la presencia de agua o gases inorgánicos en los sitios de generación y/o acumulación podrían interferir en la generación y liberación de

diamondoides (Olah, 1990). Sin embargo, se postula que los diamondoides inferiores en el petróleo son formados a partir de reacciones de reordenamiento de hidrocarburos catalizadas por ácidos de Lewis, compatibles con los minerales arcillosos presentes en rocas madre de petróleo (Katz et al., 2008). Asimismo, los diamondoides superiores no se formarían de la misma manera, principalmente porque es difícil encontrar hidrocarburos policíclicos superiores en la materia orgánica (Peters et al., 2005). En cambio, se ha propuesto la generación de tetramantanos, pentamantanos y hexamantanos a través de la homologación de diamondoides inferiores alquilados que se encuentran con frecuencia en el petróleo a altas presiones y temperaturas (Lin & Wilk, 1995).

Los diamondoides resisten muy bien el estrés térmico y se concentran más en los productos obtenidos a temperaturas más altas, aunque la intensidad de la formación de diamondoides disminuye debido a la pérdida en la actividad catalítica de minerales arcillosos en tales condiciones. La formación y liberación de diamondoides no sólo ocurre durante la diagénesis, sino que continúa a lo largo de la catagénesis junto con la liberación de otros hidrocarburos y de biomarcadores. Así, los polimantanos inferiores (adamantanos y diamantanos) han sido utilizados en geoquímica como parámetros para evaluar madurez térmica. Dentro del grupo de los adamantanos, el metiladamantano (ión  $m/z$  135) presenta dos estereoisómeros: 1- y 2-metiladamantano, donde el primero es más estable que el segundo debido a la posición del grupo metilo en posición de cabeza de puente. En el caso de los diamantanos (ión  $m/z$  187), el 4-metildiamantano, sustituido en cabeza de puente, es más estable que los dos isómeros 1- y 3-metildiamantanos. Es decir, el enlace del grupo metilo en un carbono secundario crea repulsiones adicionales que no existen en el enlace con el carbono terciario. El incremento en la madurez térmica ocasionará un aumento en la concentración del isómero más estable (Chen et al., 1996).

Otros resultados han llevado a la proposición del uso de los diamondoides como indicadores de facies orgánicas. La concentración relativa del 2-etiladamantano y 3,4-dimetildiamantano se han reportado mayor en las muestras de origen terrígeno (materia orgánica tipo III) que en aquellas de origen marino (materia orgánica tipo II), mientras que la materia orgánica tipo II presenta una predominancia del 4,8-dimetildiamantano (Schulz et al., 2001).

Los índices en base a dimetildiamantanos son prácticamente independientes de la madurez térmica. También, los adamantanos han sido utilizados como parámetro indicador del grado de biodegradación (Wingert, 1992). La relación metiladamantanos/adamantano varía de modo regular a lo largo del avance del proceso de biodegradación, mientras que la relación metildiamantanos/diamantano permanece casi constante hasta niveles muy elevados de biodegradación. Además, estos parámetros no son sensibles a la madurez térmica de los crudos (Grice et al., 2000).

Wei et al. (2007) investigaron las moléculas diamondoides presentes en crudos no biodegradados y alterados en California (EE.UU.). Su trabajo demostró que los diamondoides inferiores son selectivamente susceptibles a la biodegradación en el yacimiento. Estos resultados muestran que los adamantanos se ven más afectados por la biodegradación que los diamantanos, pero aún se pueden detectar cantidades relativamente altas de ambos diamondoides en muestras severamente biodegradadas. En tal sentido, a medida que aumenta el nivel de biodegradación, la concentración relativa de adamantanos y diamantanos se mantiene o aumenta, mientras que los biomarcadores están muy biodegradados. Tales resultados indican además que los alquiladamantanos son más recalcitrantes que el adamantano, mientras que por el contrario los alquiladamantanos son más fácilmente biodegradables que el diamantano.

La investigación sobre los diamondoides tiene muchas implicaciones en la geoquímica del petróleo (Grice et al., 2000; Azevedo et al., 2008; Springer et al., 2010), las moléculas diamondoides pueden ser una herramienta importante para la geoquímica avanzada. En este sentido, se considera que las moléculas diamondoides desempeñen un papel importante a la hora de evaluar el origen y extensión de biodegradación, así como para identificar la ocurrencia de petróleo crudo. Es importante señalar que, a pesar de su origen biogénico, los diamondoides no son biomarcadores, ya que no comparten similitudes estructurales con sus supuestos precursores biomoleculares.

En geología del petróleo, es habitual buscar correlaciones basadas en comparaciones geoquímicas entre petróleo crudo y/o extractos de posibles rocas madre. A partir de estas comparaciones, puede ser posible determinar si

existe una correlación genética. Las correlaciones referidas con frecuencia son: (i) crudo-roca madre de petróleo, que se basa en similitudes entre composiciones de crudos migrados y el extracto obtenido de la roca madre; (ii) crudo-crudo, que es una comparación de la composición química para estudiar el origen de los crudos bajo estudio sin identificar necesariamente las rocas madres (Peters et al., 2005). Dichas correlaciones pueden estar basadas en diamondoides.

### 1.4.2 Técnicas QEDA y CSIA-D

Las técnicas basadas en diamondoides son necesarias para correlacionar el petróleo con su fuente o con otro petróleo, una identificación que es necesaria para la correcta determinación de rocas madre efectivas en el modelado de cuencas. Primeramente, el método denominado análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA) consiste en comparar las concentraciones relativas de isómeros de diamondoides superiores y sus homólogos en crudos y extractos de roca. Las correlaciones que utilizan QEDA son muy parecidas a las correlaciones de biomarcadores. Sin embargo, debido a la estabilidad de los diamondoides, QEDA se puede realizar en fluidos de alta madurez térmica o elevados niveles de biodegradación. Asimismo, en la técnica denominada análisis de isótopos específicos de compuestos diamantoides (CSIA-D), que determina la signatura isotópica de carbono de una serie de diamantoides individuales, es otro método novedoso y complementario para vincular los fluidos a su origen. QEDA y CSIA-D son, de hecho, universalmente aplicables en geoquímica petrolera a todos los problemas de correlación (Moldowan et al., 2015). En esta tesis doctoral se analizan ejemplos de correlaciones geoquímicas utilizando QEDA y CSIA-D en muestras procedentes de Ecuador.

Los diamondoides de mayor peso molecular que el triamantano tienen múltiples isómeros estructurales, ya que hay una variedad de formas de organizar cuatro o más jaulas tipo diamante entrelazadas. El tetramantano es el primer diamondoide no sustituido que exhibe quiralidad y tiene tres isómeros, las estructuras [121], [123] y [1(2)3] conforme a la nomenclatura propuesta por Balaban and Von Scheleyer (1978). Por su parte, hay nueve pentamantanos, tres de los cuales son pares enantioméricos: [1213], [1234] y [12(1)3], mientras

que el resto son: [12(3)4], [1212] y [1(2,3)4]. También hay más de 30 hexamantanos diferentes. La distribución de estos diamondoides superiores en los crudos está relacionada con la facies generadora. Como resultado, al determinar con precisión las distribuciones de diamondoides superiores y sus concentraciones relativas, se pueden reconocer familias de crudos de la misma manera que se hace cuando se usan los biomarcadores para agrupar crudos. Las tendencias de concentración relativas entre triamantano, tetramantanos, pentamantanos y ciclohexamantano pueden variar en varios órdenes de magnitud de un tipo de facies a otro. Los diamondoides extendidos están presentes en casi todas las muestras de extractos y crudos y sus distribuciones parecen no verse afectadas por la biodegradación o la alta madurez térmica, lo que convierte a QEDA en uno de los métodos de correlación más universalmente aplicables que existen actualmente.

CSIA-D es un método complementario a QEDA, del mismo modo que el análisis de isótopos específicos de biomarcadores o alcanos individuales es un método complementario al análisis de biomarcadores en los estudios de correlación crudo-crudo o crudo-roca madre. Los diamondoides más comúnmente medibles son el adamantano, el diamantano y varios de sus derivados metilados más abundantes. Al igual que QEDA, CSIA-D es una de las tecnologías de correlación geoquímica de aplicación más universal debido a la presencia generalizada de diamondoides inferiores en el petróleo crudo y extractos de roca madre, independientemente de la madurez térmica y la biodegradación (Moldowan et al., 2013; He et al., 2013).

## **CAPÍTULO 2: OBJETIVOS**

---

### **Objetivos generales y específicos de la Tesis Doctoral**

El principal objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es la aplicación de las técnicas más destacadas de caracterización de diamondoides con el propósito de establecer correlaciones crudo-crudo y crudo roca madre, siempre y cuando el uso de los biomarcadores tradicionales no permite elucidar de manera inequívoca tales correlaciones. Es por ello que, de forma general, la investigación se centra en las técnicas fundamentales a fin de caracterizar tanto diamondoides inferiores o ligeros (CSIA-D) como superiores o extendidos (QEDA). Este tipo de estudios pueden tener un papel muy importante a la hora de definir los sistemas petroleros en un área determinada.

Para alcanzar el objetivo principal descrito, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Utilizar el examen de diamondoides superiores para caracterizar mejor los sistemas petrolíferos de una parte de la Cuenca Oriente ecuatoriana, analizando un conjunto de petróleos crudos y extractos de muestras de rocas de diferentes subfacies de una misma unidad estratigráfica para así establecer correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre.
- Realizar un estudio de geoquímica orgánica en petróleos crudos y rocas sedimentarias de la región costera sur de Ecuador a fin de definir sistemas petroleros no dilucidados en dicha provincia petrolífera haciendo uso de la técnica QEDA en combinación con otras metodologías.
- Caracterizar isotópica y molecularmente una serie de trece muestras de gas y condensado producidos a partir de reservorios del Mioceno tardío en el área del campo Amistad, ubicado al sur del Golfo de Guayaquil en Ecuador, con el fin de determinar el origen de los gases húmedos estudiados mediante CSIA-D.

## **CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA**

---

### **3.1 Preparación de las muestras**

Las muestras de crudos se recogieron en frascos de cristal y se conservaron a menos de 7°C hasta el momento de su análisis. Las muestras se limpiaron por adición de benceno (relación solvente/muestra 1:1) y después se centrifugaron hasta separar completamente agua de sedimentos.

Por otra parte, las muestras de roca se lavaron varias veces con agua destilada y con un cepillo de cuerdas de plástico. Se garantiza así la remoción de cualquier residuo orgánico. A posteriori, se lavaron con cloroformo, se secaron al aire y se almacenaron. Después, se tomaron unos 50 g de material por cada una de las muestras y se pulverizaron en equipo Shatterbox, para ser posteriormente pasados por un tamiz de malla 150 (0,1 mm) en búsqueda de homogeneizar la granulometría el material que se pulverizó. Seguidamente, este material pulverizado se desecó usando la técnica de liofilización al vacío. Esta metodología consiste en congelar el material pulverizado durante 24 h para después introducirlo en una cámara de vacío por 1 h con el fin de separar por sublimación el agua.

### **3.2 Análisis de muestras de rocas**

El análisis geoquímico característico parte de los datos que se miden a través de la técnica de pirólisis Rock-Eval, así como petrografía orgánica (%Ro) en muestras de roca y cromatografía de gases (GC) por si sola o acoplada a espectrometría de masas (GC-EM) para muestras de hidrocarburos. A partir de la información obtenida de los análisis de muestras de roca, son generados los perfiles. Estos permiten evaluar las características geoquímicas de la roca generadora en cuanto a calidad de la materia orgánica, madurez térmica y potencial de generación.

#### **3.2.1 Determinación de los porcentajes de carbono orgánico total**

Para este análisis se toma una alícuota de cada roca pulverizada (400 mg) y se le aplicó una disolución de ácido clorhídrico 2N durante 3 horas a 60°C. Luego, el residuo fue lavado con agua destilada y secado al aire. Finalmente, sobre

dicho residuo, se lleva a cabo la determinación de carbono orgánico total en un analizador de carbono Leco EC-12.

### **3.2.2 Determinación de la reflectancia de la vitrinita**

Las medidas de la reflectancia de la vitrinita en las rocas se estudia siguiendo la norma ATSM-D2798 (que equivale a la ISO 7404-5), previamente se muele las mismas hasta un tamaño de partícula inferior de 3 mm y se monta la lámina delgada utilizando resina epoxi. Se efectúa montaje en microscopio de luz polarizada Axio Imager 2.

### **3.2.3 Pirólisis de Rock-Eval**

La técnica de pirólisis Rock-Eval es una de las más eficaces herramientas analíticas que se pueden utilizar para caracterizar y evaluar rocas madre petroleras (Espitalié et al., 1977). Se basa en principios de cromatografía de gases donde la muestra que previamente se pulverizó, se somete a un calentamiento progresivo hasta que alcanzar una temperatura de 650°C en atmósfera inerte (He o H), siguiendo un programa específico (Behar et al., 2001).

Aproximadamente, de cada muestra pulverizada, se pasan 100 mg en un crisol de aleación, siendo luego introducidos en un equipo Rock-Eval 6. En este equipo fueron sometidos a un periodo inicial de pirólisis a 300°C entre 3 y 4 minutos, para después continuar con una pirólisis programada a razón de 25°C/min hasta los 650°C. La temperatura inicial del horno fue de 100°C aproximadamente. Todo este proceso fue realizado en una atmósfera de He. Para la calibración se usó una roca lutita del Toarciense inferior procedente de la cuenca de París.

### **3.2.4 Obtención de extractos de roca y maduración artificial**

La extracción del bitumen de las muestras de roca que se analizaron fue realizada mediante un sistema Dionex ACE 200 utilizando una mezcla diclorometano:metanol (3:1, v/v). Primero se pesan 4 g de muestra de roca en cartuchos de papel (ALBET) y 5 g de tierra diatomea neutral en cápsulas de Al para posteriormente mezclar ambas cantidades en un mortero hasta lograr una

mezcla homogénea. Antes de hacer el procedimiento en el equipo, se verificó que la presión de nitrógeno fuese la adecuada en cada caso. Adicionalmente se utilizaron pruebas de fugas y se comprobó que existiese la cantidad suficiente de diclorometano y metanol en las botellas para extraer la totalidad de las rocas. El extracto obtenido es concentrado en rotavapor (Heidolph) y luego se lleva a sequedad, en un vial previamente pesado, bajo corriente de nitrógeno (Lara-Gonzalo et al., 2015).

Por otro lado, la maduración artificial se realizó de 3 muestras de roca representativas durante 6 días a una temperatura 330°C de acuerdo al procedimiento establecido en Lijmbach et al. (1983).

### **3.3 Análisis de crudos y extractos**

Los biomarcadores están presentes en las muestras geológicas en concentraciones que son menores al 1%, formando parte de mezclas complejas con otros compuestos de varias clases químicas. Para su estudio es necesario extraer con disolventes orgánicos la materia orgánica hallada en los sedimentos. El extracto que se obtiene así es procesado por cromatografía en columna, con el fin de obtener fracciones menos complejas y concentradas en biomarcadores. Entonces se procede a su análisis por diversas técnicas, entre las que destaca la Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).

La extracción de los marcadores biológicos está casi enteramente determinada por el tipo de muestra, que hace diferir el esquema de extracción. Esto consiste en el empleo de solventes orgánicos que arrastran los componentes por una columna cromatográfica, los cuales son sometidos a análisis espectrométricos de masas con el fin de obtener compuestos puros, infrarrojo y de resonancia nuclear magnética de C o H.

#### **3.3.1 Separación SARA**

El fraccionamiento SARA se realizó para las muestras de crudos y extractos de roca. Consiste en obtener cuatro fracciones en función de la polaridad de los compuestos. Las cuatro fracciones que se obtienen son: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. A partir de estas fracciones fueron calculados los

porcentajes de cada una de ellas: la composición SARA. En primer lugar, cada muestra analizada se disuelve en n-hexano y se hace pasar la muestra por filtros de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.45  $\mu\text{m}$ . Tanto vial como filtro fueron lavados varias veces con n-hexano, con el fin de separar los maltenos (saturados, aromáticos y resinas). El sólido negro que queda en el filtro y en el vial se disuelve en diclorometano para obtener la fracción asfáltica. Después, los asfaltenos han sido lavados con n-heptano hasta obtener una disolución incolora, garantizándose la separación total de restos de la fracción malténica. A continuación, los asfaltenos fueron secados en corriente de nitrógeno durante 24 h para luego ser cuantificados.

Por último, los maltenos se dividen entre sí por cromatografía líquida usando pipetas serológicas de vidrio (PYREX) y, como soportes cromatográficos, sílica gel y alúmina en relación aproximada 1:6 (Bennett & Larter, 2000). La fracción de hidrocarburos saturados fue eluída utilizando n-hexano como fase móvil. Después, una vez se terminaron de extraer los hidrocarburos saturados, adicionando como fase móvil una mezcla de diclorometano y n-hexano (7:3, v/v), se separó la fracción de aromáticas, continuando la adición de la mezcla como eluyente hasta que desaparece la típica coloración naranja-amarilla de los aromáticos de la alúmina activada. Por último, la fracción de resinas es eluída con una mezcla de diclorometano:metanol (1:1, v/v). Para concluir, cada fracción fue cuantificada previa eliminación mediante rotoevaporador del eluyente correspondiente y secado final bajo corriente de nitrógeno.

### **3.3.2 Análisis de biomarcadores**

El análisis de biomarcadores fue realizado sobre las fracciones de saturados y aromáticos mediante la técnica analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Para ello se utilizó un espectrómetro de masas de alta resolución 5975C Inert XL MSD acoplado a un cromatógrafo de gases, que se equipa a su vez con sendas columnas (60 m x 0,25 mm x 0,1 mm) DB-5ms y DB-1ms, respectivamente, tanto para aromáticos como saturados, ambas de la marca Agilent. El He se utilizó como gas portador. La temperatura inicial del horno fue de 50°C durante 2 min; Se aplicó una rampa de temperatura de 2.5°C/min hasta alcanzar los 300°C, esta temperatura final se mantuvo 70 minutos. El espectrómetro de masas trabaja en modo de

ionización electrónica (EI) a 70 eV. Este detector se calibra diariamente con perfluorotributilamina (PFTBA) por un procedimiento de ajuste “autotuning”, una herramienta del programa informático “GC-MS Solution”. El modo de adquisición de los cromatogramas fue barrido o “full-scan”, con un intervalo de adquisición entre 45 y 500 m/z.

En cuanto a los fragmentogramas que se emplearon en el presente trabajo, para la fracción de hidrocarburos saturados se monitorearon los iones m/z 99 (n-alcanos e isoprenoides), 191 (tricyclopoliprenanos y hopanos) y 217 (esteranos); mientras que para la fracción de aromáticos se monitorearon los iones 156 (dimetilnaftalenos), 170 (trimetilnaftalenos), 178 (fenantreno), 184 (dibenzotiofeno y tetrametilnaftalenos), 192 (fenantrenos metilados), 198 (metildibenzotiofenos) y 231 (esteroides triaromáticos). Todas las relaciones discutidas en los diferentes tipos de muestras son derivados de la integración manual de las áreas de los picos generados en los fragmentogramas también mediante el software “GC-MS Solution” de Agilent.

### 3.3.3 Análisis de fracción de ligeros

La fracción ligera de los crudos, o lo que es lo mismo, la distribución de los hidrocarburos en el rango de las gasolinas (C4-C12) se analizó con la técnica de cromatografía de gases en crudo total (“Whole-oil” GC). Esta consiste en analizar directamente, sin previa separación SARA, cada crudo mediante dicha técnica, para la que se utiliza un cromatógrafo de gases Delta Chrom Series 9980 equipado con una columna capilar J&W PONA (50 m x 0,2 mm x 0,25  $\mu$ m), un detector de ionización a la llama (FID) y en un programador lineal de temperatura. Como gas de arrastre se utilizó He 99,95% puro. Las condiciones de operación fueron las siguientes: Temperatura del inyector, 280°C; temperatura del detector FID, 300°C; temperatura inicial de la columna, 35 °C durante 15 min; velocidad del calentamiento 2°C/min; temperatura final, 320 °C por 30 min; voltaje de ionización, 70 eV; temperatura de la fuente de ionización, 200°C y corriente del filamento, 200  $\mu$ A. Los datos fueron adquiridos usando el software “GC ChemStation” de Agilent.

### 3.3.4 Contenido en azufre, vanadio y níquel

Para el análisis de azufre total realizado en todas las muestras de crudos se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X mediante energía dispersiva (XRF), usando un equipo marca Panalytical modelo Axios. Por otro lado, las concentraciones de V y Ni se determinaron por espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), utilizando un espectrómetro secuencial Perkin Elmer modelo Optima 300 (Márquez et al., 2016). Para ello, con carácter previo, cada muestra de petróleo crudo se sometió a una digestión ácida asistida por energía de microondas. Para tal ataque se tomaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra y se colocaron en viales de 100 ml. Después, se añadieron a estos viales 6 ml de HNO<sub>3</sub> al 70%, 2 ml de HCl al 37% y 2 ml de HF al 48%. Después, los viales se introdujeron en un horno microondas donde se procedió a realizar el calentamiento, el cual fue llevado a cabo en tres etapas: La primera consistente en un incremento desde la temperatura ambiente hasta los 160 °C en 9 min, aplicando una potencia máxima de 1000 W; la segunda, que supuso un aumento de temperatura desde 160 a 210 °C en 4 min a la misma potencia máxima que la primera etapa; y la tercera, a una temperatura constante de 210°C por 25 min, a una potencia máxima de 700 W. Al finalizar este calentamiento, los viales se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y después se abrieron con el fin de añadir a cada muestra 10 ml de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (disolución al 5 % p/v) y 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30 %.

### 3.3.5 Isótopos estables del carbono

El análisis de isótopos es una herramienta muy útil para el estudio de correlaciones. En particular, la isotopía de carbono se fundamenta en el estudio de fracciones de crudos y compuestos específicos tales como los biomarcadores (Whiticar, 1996). Los compuestos de carbono de origen biológico están enriquecidos en el isótopo más liviano (<sup>12</sup>C). Por otro lado, el isótopo pesado (<sup>13</sup>C) es retenido en las formas principales del carbono inorgánico, como los carbonatos, bicarbonatos o el dióxido de carbono (Galimov, 2006).

Los isótopos de carbono dan información importante acerca del origen y los procesos sufridos durante la maduración de la materia orgánica soterrada, de

modo que las moléculas que lo constituyen sufren cambios físicoquímicos que originan el fraccionamiento isotópico del C. Estos procesos favorecen el isótopo más pesado ( $^{13}\text{C}$ ), con el aumento de la madurez (Peters et al., 2005). Los cambios isotópicos que se asocian a la madurez son más evidentes en hidrocarburos ligeros que en crudos y querógenos (Whiticar, 1996).

En el caso de las fracciones de saturados y aromáticos de crudos y extractos de roca se ha determinado la relación de isótopos estables del C o valor isotópico del  $^{13}\text{C}$  usando un analizador elemental Thermo Finigan Series 1112 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Delta C. Se usaron como materiales de referencia los siguientes: USGS-24 grafito, IAEA-CH6 sacarosa, IAEA-CH7 polietileno y NBS-22 aceite. La ratio  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  para el cálculo de la desviación isotópica “ $\delta$ ” se determinó en base al material de referencia PDB - “fósil belemnita de la Formación Peedee en Carolina del Sur” (Márquez et al., 2016).

### 3.3.6 Hidropirólisis de asfaltenos

La hidropirólisis de la fracción asfáltica (unos 50 mg) se realizó calentando cada muestra, en conjunto con 10 mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30%, a la temperatura de  $350^\circ\text{C}$  por 72 h, en tubos de vidrio (PYREX) que previamente fueron sellados y evacuados (Summons et al., 2008). Como se ha podido comprobar en la bibliografía, con temperaturas de hasta  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  se habla de termodesorción más que de una pirólisis en sí; mientras que con temperaturas de hasta  $800^\circ\text{C}$  se trata de un proceso de descomposición térmica.

### 3.3.7 Análisis de diamondoides superiores o extendidos

Por supuesto, para esta tesis fue clave realizar un análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA), que se hizo en la fracción de saturados de extractos de rocas y crudos representativos objeto de estudio (Moldowan et al., 2015). Además, una vez se realizó la hidropirólisis de asfaltenos de estas muestras de crudo, también se observaron huellas digitales QEDA en los respectivos asfaltenos hidropirólizados. Se utilizó la cromatografía de gases con espectrometría de masas de triple cuadrupolo (GC-MS/MS) para así determinar la composición de los diamondoides superiores usando un equipo Thermo Scientific de modelo TSQ8000 (Dahl et al., 1999; Pytlak et al., 2017).

Se usaron cuatro patrones internos deuterados para cuantificar el triamantano y los diamondoides extendidos, triamantano-d<sub>4</sub> y ciclohexamantano-d<sub>8</sub>, además de tetramantano-d<sub>6</sub> y pentamantano-d<sub>6</sub> para las estructuras (T1, T2, T3, P1, P2, P3 y P4) correspondientes a isómeros no enantiomórficos (Moldowan et al., 2015).

### 3.3.8 Análisis de gases

Se hicieron análisis de compuestos para muestras gaseosas por un cromatógrafo de gases multidimensional. Este sistema incluye válvulas de conmutación, una columna HP-PLOT Q de 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro interno. El programa de temperatura del horno fue de 45°C durante 6 minutos a 220°C a 20°C/min para separar gases fijos y metano de alcanos restantes. También se usó una segunda columna HP-Plot MoleSieve 4<sup>a</sup> de 30 m de longitud x 0,32 mm de diámetro interno y programa de temperatura del horno de 50°C por 10 min a 120°C (10°C/min) para la separación de metano y gases fijos. Al igual que en otros análisis, se utilizó He como gas portador. Alcanos superiores y eteno van de la primera columna desviados a la segunda para su separación y, por último, se cuantifican con un detector de conductividad térmica.

### 3.3.9 Análisis de diamondoides inferiores

Este análisis se realizó en fracciones saturadas de extractos de roca y fracciones saturadas de condensados representativos por isotopía de roca de compuestos concretos (CSIA-D) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Para ambos casos, las fracciones saturadas fueron tratadas con zeolita (ZSM-5) con el fin de eliminar n-parafinas. Después, las concentraciones totales de diamondoides fueron medidas agregando un par de compuestos deuterados (1-metiladamantano-d<sub>3</sub> y 1-metildiamantano-d<sub>3</sub>) como patrones internos a cada extracto o condensado antes de realizar el análisis en GC-MS.

Los análisis CSIA-D de las muestras seleccionadas fueron hechos usando un cromatógrafo de gases TRACE acoplado a un espectrómetro de masas Delta V Advantage con interfase GC-isolink. La columna capilar utilizada fue una DB-1ms (60 m x 0.25 mm i.d. x 0.10 µm). Se inicia el proceso con temperatura de

60°C que se mantiene por 1 minuto, que después se incrementa a 25°C/min hasta 150°C; En una segunda rampa, se incrementa a razón de 6°C/min hasta los 320°C, temperatura final que se mantiene por 20 minutos. El gas portador utilizado fue He. La temperatura del inyector en modo “splitless” fue establecida en 250°C con 1000°C de temperatura de combustión.

# **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los artículos publicados, debido a restricciones relativas a derechos de autor, han sido retirados de la tesis. En sustitución de los documentos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace al texto completo y resumen.

- Márquez, G., González, L., Permanyer, A., Boente, C., Guzmán, M. A., & Lorenzo, E. (2022). Study on spatio-compositional variations and source facies for oils from the Central Wrench Corridor of the Oriente Basin (Ecuador). In *Journal of South American Earth Sciences* (Vol. 113, p. 103672). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103672>

Enlace al texto completo:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0895981121005174>

### Resumen:

This research paper contains an integration of classical biomarker work with higher diamondoid examination to better characterize the petroleum systems in the north-central portion of the Sacha-Shushufindi Corridor in the Ecuadorian Oriente Basin. A set of crude oils, cuttings, and outcrop rock samples were analysed to address aspects such as source-rock lithology, paleo-depositional conditions, migration distances, as well as oil-oil and oil-source correlations. For this, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), GC-triple-quadrupole MS (GC-MS/MS), and carbon isotope ratio mass spectrometry (IRMS) were performed on maltene fractions both from oils and rock extracts. GC-MS/MS analyses of oil-derived asphaltene hydrous pyrolysates were also included on the study. Classical biomarker results suggest mixing of pulses from distant siliciclastic and carbonate-rich Napo source rocks, with former oil charges being slightly biodegraded during the Paleogene and fresher Neogene pulses. These two types of Early-Late Cretaceous source rocks were deposited in shallow marine to nearshore and low-oxygen inner to middle neritic environments, respectively, with considerable and scarce contribution of land-plant material in both cases. Such differentiation of the two source facies types of the Napo Group is supported by results from quantitative extended diamondoid analysis (QEDA).

- Márquez, G., Morato, A., Guzmán, M. A., Boente, C., & Witt, C. (2022). Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems. In *Marine and Petroleum Geology* (Vol. 138, p. 105545). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105545>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105545>

## Resumen:

This research paper encompasses an organic geochemical investigation on oils and sedimentary rocks from the southern coastal region of Ecuador that examines the hydrocarbon generation and accumulation in the strata of Progreso Basin Province. This petroliferous province represents an interesting area for an oil geochemistry study due to its non-elucidated petroleum systems. The present work focuses on the analysis of eighty-five oils and forty rock samples to determine kerogen types, depositional paleoenvironments, levels of thermal maturity, and in-reservoir petroleum biodegradation stages as well as to assess correlations between source facies and oil samples. Potential source rocks were selected and analysed from different outcrops and wells throughout the basin and the southern Gulf of Guayaquil. Classic biomarker, extended diamondoid, and isotope studies indicated that almost all oils from the Progreso Basin Province underwent biodegradation and were generated from multiple Tertiary source rocks deposited in a marine setting with significant influx of terrestrial organic material. Three families of oils were identified. Oil-source rock correlations suggest that the Socorro, Dos Bocas and San Eduardo formations can be considered as contributors to the studied oils. Geochemical data and previous thermal models point towards two probable hydrocarbon kitchens defined in the deepest parts of the basin as well as a third possible kitchen extended offshore beyond the Santa Elena Peninsula.

- Guzmán, M. A., Márquez, G., Boente, C., Witt, C., Morato, A., & Tocco, R. (2022). Geochemical evaluation of sedimentary rocks and hydrocarbon fluids in the Amistad offshore field, Progreso Basin Province, Southwest Ecuador. In *Journal of Petroleum Science and Engineering* (Vol. 213, p. 110410). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110410>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110410>

## Resumen:

This study contains a thorough isotopic and molecular characterization of a series of thirteen (13) gas samples and six (6) liquid hydrocarbons produced from late Miocene reservoirs in the offshore Progreso Basin (SW Ecuador), along with Rock-Eval and petrographic analyses of sixty-two (62) rock samples from the area. The principal aim of this research work is to investigate the geochemistry of hydrocarbon fluids and sedimentary rocks in the area of the Amistad field to determine the origin of the studied wet gases. Potential source rocks in the Amistad stratigraphic section are immature and have no oil-generating capability, except for the early Miocene Dos Bocas Formation. Studied low-boiling condensates have similar gas chromatographic fingerprints while their compound-specific isotopic analyses of lower diamondoids (CSIA-D) indicate an oil-source correlation between them and Dos Bocas extracts. Sampled gases are mainly methane of biogenic origin except for that from the Delfín B-17X well, which might represent the thermogenic end-member gas signature of the Amistad gases. Results suggest a complex hydrocarbon filling history with multiple

charges of thermogenic gas and hydrocarbons generated from the distal deltaic Dos Bocas source rocks followed by biodegradation, leakage and partial displacement by biogenic methane due to the uplifting of the Amistad structure. The Amistad gases form three homogeneous groups located in the southern, central and northern parts of the Progreso reservoir, although the geological segmentation of it into compartments cannot be clearly identified.

En este capítulo se presentan los resultados que se han obtenido de esta investigación a través de tres publicaciones científicas correspondidas con los objetivos planteados. Cada publicación consta de su introducción, metodología, resultados, discusión, conclusiones y referencias. Se disponen en orden creciente de factor de impacto. A continuación, se realiza un breve resumen de los principales hallazgos y conclusiones de los mismos. En la Tabla 8 se muestra un informe con el factor de impacto de las mismas según la herramienta JCR Clarivate.

**Tabla 8.** Relación de artículos publicados durante la tesis doctoral y métricas de las revistas científicas en las que han sido publicadas.

Artículo 1	<b>Título</b>	Study on spatio-compositional variations and source facies for oils from the Central Wrench Corridor of the Oriente Basin (Ecuador)
	<b>Autores</b>	G. Márquez, L. González, A. Permanyer, C. Boente, <b><u>M.A. Guzmán</u></b> , E. Lorenzo
	<b>Revista</b>	Journal of South American Earth Sciences, factor de impacto 2.453
	<b>Clasificación</b>	Q3, 125/202, Categoría: Geociencias
Artículo 2	<b>Título</b>	Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems
	<b>Autores</b>	G. Márquez, A. Morato, <b><u>M.A. Guzmán</u></b> , C. Boente, C. Witt
	<b>Revista</b>	Marine and Petroleum Geology, factor de impacto 5.361
	<b>Clasificación</b>	Q1, 29/202, Categoría: Geociencias
Artículo 3	<b>Título</b>	Geochemical evaluation of sedimentary rocks and hydrocarbon fluids in the Amistad offshore field, Progreso Basin Province, Southwest Ecuador
	<b>Autores</b>	<b><u>M.A. Guzmán</u></b> , G. Márquez, C. Boente, C. Witt, A. Morato, R. Tocco
	<b>Revista</b>	Journal of Petroleum Science and Engineering, factor de impacto 5.168
	<b>Clasificación</b>	Q1, 2/19, Categoría: Ingeniería Petrolera

## 4.1 Artículo 1

### **Study on spatio-compositional variations and source facies for oils from the Central Wrench Corridor of the Oriente Basin (Ecuador)**

Este primer trabajo de investigación contiene una integración del trabajo clásico de biomarcadores con el examen de diamondoides superiores como propuesta metodológica para caracterizar mejor los sistemas petrolíferos, en este caso, de una porción de la Cuenca Oriente ecuatoriana. Para ello, se analizó un conjunto de petróleos crudos y extractos de muestras de rocas aflorantes para así abordar aspectos como la litología de la roca madre, las condiciones paleodeposicionales de depósito, las distancias de migración y, por supuesto, las correlaciones crudo-crudo y crudo-roca madre, objetivo de la tesis.

Para ello, se analizaron fracciones malténicas de crudo y extracto de roca mediante GC-MS, GC-MS/MS e IRMS. También se incluyeron en el estudio análisis de hidropirólizados de asfaltenos derivados de petróleos crudos bajo estudio. Los resultados de los biomarcadores clásicos sugieren la mezcla de pulsos procedentes de roca madre de Napo siliciclásticas y ricas en carbonatos, con cargas de petróleo siendo ligeramente biodegradadas durante el Paleógeno y pulsos más frescos del Neógeno. Estos dos tipos de rocas madre del Cretácico Temprano-Tardío se depositaron en ambientes neríticos internos a medios con bajo nivel de oxígeno, respectivamente, con una contribución considerable y escasa de materia vegetal terrestre para ambos casos. Esta diferenciación de los dos tipos de facies generadoras del Grupo Napo se ve corroborada por los resultados del análisis cuantitativo de diamondoides extendidos (QEDA).

## 4.2 Artículo 2

### **Geochemical characterization of crude oils and potential source rocks from southern coastal Ecuador: Hypothetical petroleum systems**

La segunda investigación consiste en un estudio de geoquímica orgánica en petróleos crudos y rocas sedimentarias de la región costera sur de Ecuador que examina la generación y acumulación de hidrocarburos en los diferentes estratos de la provincia de la Cuenca Progreso. Esta provincia petrolífera representa un área interesante para un estudio geoquímico por sus característicos sistemas petroleros no dilucidados.

El presente trabajo se centra en el análisis de ochenta y cinco crudos y cuarenta muestras de rocas para determinar los tipos de querógeno, los paleoambientes de depósito, los niveles de madurez térmica y las etapas de biodegradación del crudo en el yacimiento, así como para evaluar las correlaciones entre las correlaciones geoquímicas entre las facies generadoras y las muestras de crudo.

Se seleccionaron y analizaron rocas madre potenciales de diferentes afloramientos y pozos de toda la parte norte de la cuenca y en el sur del Golfo de Guayaquil. Los estudios de biomarcadores clásicos, diamondoides extendidos e isótopos indicaron que casi todos los crudos de la Cuenca Progreso sufrieron biodegradación y se generaron a partir de múltiples rocas madre terciarias depositadas en un entorno marino con una importante afluencia de materia orgánica terrestre. Se identificaron tres familias de crudos. Las correlaciones crudo-roca madre sugieren que las formaciones Socorro, Dos Bocas y San Eduardo pueden considerarse el origen de los crudos estudiados. Los datos geoquímicos y los modelos térmicos anteriores apuntan a dos probables cocinas de hidrocarburos definidas en las partes más profundas de la cuenca, así como una tercera posible cocina mar adentro, más allá de la península de Santa Elena.

### 4.3 Artículo 3

#### **Geochemical evaluation of sedimentary rocks and hydrocarbon fluids in the Amistad offshore field, Progreso Basin Province, Southwest Ecuador**

El tercer y último estudio contiene una minuciosa caracterización isotópica y molecular de una serie de trece muestras de gas y seis muestras de condensado producidos a partir de reservorios del Mioceno tardío en la Cuenca Progreso off-shore (suroeste de Ecuador), junto con análisis Rock-Eval y petrográficos de sesenta y dos muestras de rocas de la zona.

El principal objetivo de este trabajo es investigar la geoquímica de los hidrocarburos y rocas sedimentarias en el área del campo Amistad, para así determinar el origen de los gases húmedos estudiados. Las rocas madres potenciales en la columna estratigráfica de Amistad son inmaduras y no tienen capacidad para generar petróleo, excepto la Formación Dos Bocas del Mioceno temprano. Los condensados de bajo punto de ebullición estudiados presentan firmas cromatográficas muy similares, mientras que los análisis isotópicos de compuestos específicos diamondoides inferiores (CSIA-D) indican una correlación crudo-roca madre entre ellos y los extractos de roca correspondientes a la Formación Dos Bocas. Los gases muestreados se constituyeron a partir de metano de origen biogénico, excepto en el caso del pozo Delfín B-17X, que podría representar la firma termogénica de los gases de Amistad. Los resultados sugieren una compleja historia de llenado de hidrocarburos con múltiples cargas de gas termogénico y otros hidrocarburos generados a partir de roca madre Dos Bocas depositadas en un ambiente deltaico distal, seguidas de biodegradación, fugas y desplazamiento parcial por metano biogénico como consecuencia del levantamiento de la estructura Amistad. Así, los gases de Amistad forman tres grupos homogéneos localizados en las partes sur, central y norte del yacimiento.

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

---

Esta tesis doctoral se ha enfocado en la cuantificación de hidrocarburos diamondoides en un conjunto de muestras procedentes de Ecuador, con el fin de complementar el análisis clásico de biomarcadores en los estudios de correlación crudo-crudo y crudo-roca madre en geología petrolera.

En cada uno de los tres manuscritos que integran este trabajo de Tesis Doctoral están incluidas sus propias conclusiones. De modo más general, considerando los resultados obtenidos a partir de la caracterización geoquímica de un conjunto de crudos procedentes del Corredor Central de la Cuenca Oriente y de la Cuenca Progreso, así como de una serie amplia de muestras de rocas objeto de estudio en ambas cuencas, es posible alcanzar una serie de conclusiones finales que se presentan a continuación:

1) Se demuestra la existencia de un solo grupo genético de crudos del Corredor Central de la Cuenca Oriente, siendo numerosos los indicadores geoquímicos que apoyan esta conclusión: biomarcadores clásicos, ratio de metales vanadio y níquel o la huella isotópica del carbono, entre otros. No obstante, variaciones leves a moderadas en los datos de azufre total y la distribución de diamondoides superiores apoyan la diferenciación de este conjunto de crudos en dos subgrupos: por un lado, aquellos de los campos más meridionales (Cononaco y Auca) y, por otro, todos los restantes. Por otra parte, las distribuciones de diamondoides superiores y biomarcadores clásicos permiten identificar tres agrupaciones distintas de crudos en la Cuenca Progreso: una primera que comprende casi todos los crudos de la Península Santa Elena, una segunda que incluye los crudos procedentes del sur de dicha cuenca, y una última compuesta solamente por los dos crudos del Campo Aragón.

2) La materia orgánica precursora de los crudos referidos representa un paleo-ambiente predominantemente marino, pero con una cierta influencia de materiales de origen continental; el medio de sedimentación ha sido determinado como de carácter reductor, asociado a unas facies mixtas carbonatico-siliciclásticas en el caso de la Cuenca Oriente, así como netamente carbonática (Campo Aragón) o lutítica (resto de crudos de la Cuenca Progreso). Por tanto, los fluidos estudiados se generaron a partir dos tipos de facies orgánicas: una primera que podría reflejar unas rocas madres ricas en

carbonatos, además de un segundo tipo de facies que representaría unas rocas madres siliciclásticas depositadas en ambientes marinos más someros.

3) En base a los análisis de biomarcadores y diamondoides superiores, los crudos bajo estudio pueden ser correlacionados con los extractos de las subunidades Caliza B, Lutita T (basal), Lutita U y Caliza A de la unidad estratigráfica del Cretácico Tardío Napo-Chonta, la cual sería la roca madre por excelencia de los crudos analizados de la Cuenca Oriente de Ecuador. Por otro lado, los crudos de la parte sur de la Cuenca Progreso, al sur de Ecuador, parecen estar correlacionados con la Formación Dos Bocas y/o su equivalente lateral, la Formación Heath de la Subcuenca Tumbes; asimismo, las lutitas de la Formación Socorro y las calizas de la unidad San Eduardo, respectivamente, serían las principales rocas madres de los crudos de la Península de Santa Elena.

4) Con respecto a la identificación de la roca madre de los gases naturales y condensados del Campo Amistad ubicado en la parte meridional de la Cuenca Progreso, los parámetros moleculares y los análisis isotópicos específicos de diamondoides inferiores (CSIA-D) indican una correlación crudo-roca madre entre dichos hidrocarburos y la Formación Dos Bocas. Los resultados llevan también a la conclusión de que el área del Campo Amistad ha experimentado una historia geológica compleja en la que primero se generaron hidrocarburos termogénicos y, a posteriori, los mismos fueron parcialmente desplazados por metano biogénico.

5) Por último, QEDA confirma la existencia de una mezcla en los yacimientos cretáceos del Corredor Central de la Cuenca Oriente de fluidos generados a partir de varios horizontes y dos tipos de facies generadoras: una primera claramente siliciclástica y una segunda con mayor carácter carbonático; de modo que los reservorios de los campos Cononaco y Auca tendrían una mayor contribución del tipo de facies generadora más carbonática que en el caso de los restantes crudos bajo estudio. En este sentido, la elevada similitud entre los crudos de los campos Auca o Cononaco y el fluido extraído del pozo Piuntza-1X en Perú apunta a que el petróleo crudo producido en ambos campos tendría su origen fundamentalmente en la Formación Chonta y procedería mayoritariamente de las cocinas “Santiago” y “Situcho”; mientras que el

carácter más siliciclástico de los crudos de los campos más septentrionales sugiere una migración de fluidos tanto desde las dos cocinas mencionadas, ambas ubicadas en Perú, como de una re-migración de fluido generado por el Grupo Napo y procedente de la denominada cocina “Quito” localizada en los actuales Andes ecuatorianos.

## **CAPÍTULO 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

Alberdi M. and López C., 1996, Biomarker 18 $\alpha$ (H)-oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems. *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 751-759

Alexander M., 1981, Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, 211, 132–138.

Aquino Neto F.R., Trendel J.M., Restle A., Connan J. and Albrecht P., 1983, Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. *Advances in Organic Geochemistry 1982*, 659-676.

Araujo E.S., Mansoori G.A., Xue Y. and Lopes P.L.B., 2011, Diamondoid molecules behavior prediction by ab initio methods. *Physics Express*, 2, 67–88.

Azevedo D.A., Tamanqueira J.B., Dias J.C.M., Carmo A.P.B., Landau L. and Gonçalves F.T.T., 2008, Multivariate statistical analysis of diamondoid and biomarker data from Brazilian basin oil samples. *Fuel*, 87, 10–11, 2122–2130.

Bailey N.J.L., Evans C.R. and Mimer C.W.D., 1974, Applying petroleum geochemistry to search for oil: examples from western Canada basin. *A.A.P.G Bull.*, 58, 2284-2294.

Balaban A.T. and von Schleyer P.R., 1978, Systematic classification and nomenclature of diamond hydrocarbons I – graph-theoretical enumeration of polymantanes, *Tetrahedron*, 34, 3599–3609.

Behar F., Beaumont V. and Penteado H.L., 2001, Rock-Eval 6 technology: Performances and developments, *Oil & Gas Sci. Technol., Rev. IFP*, 56, 111-134.

Bennett B. and Larter S., 2000. Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 72(5), 1039-1044.

Bennett P.C., Siegel D.E., Baedeker M.J. and Hult M.F., 1993, Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer. *Hydrogeology and inorganic geochemistry: Applied. Geochemistry* 8, 529-549.

Berg R.R., 1975, Capillary pressures in stratigraphic traps. *A.A.P.G Bull.* 59, 939-956.

Bonilla J.V. and Engel M.H., 1986, Chemical and isotopic redistribution of hydrocarbons during migration. Laboratory simulation experiments, in Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, *Organic Geochemistry*. 10, 181-190.

Bonilla J.V. and Engel M.H., 1988, Chemical alteration of crude oils during migration through quartz and clay minerals, in Mattavelli L. and Novelli L., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1987*, *Organic Geochemistry*. 13, 503-512.

Budzinski H., Garrigues Ph., Connan J., Devillers J., Domine D., Radke M. and Oudin J.L., 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. and Ehrmann U., 1988, Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracaibo Basin. *Organic Geochemistry* 13, 73–80.

Chakhmakhchev V. A., Punanova S. A. and Zharkov N. I., 1983, Percolation of oil and changes in its composition in porous media (based on experimental studies). *Int. Geol. Rev.* 25, 1233-1228.

Chen, J.H., Fu, J.M., Sheng, G.Y., Liu, D.H. and Zheng, J.J., 1996, Diamondoid hydrocarbon ratios: novel maturity indices for highly mature crude oils, *Org. Geochem.* 25, 170–190.

Clark J.P. and Philp R.P., 1989, Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Canadian Petroleum Geologist Bulletin* 37, 401-416.

Connan J. and Cassou A.M., 1980, Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* 44, 1-23.

Connan J., 1984, Biodegradation of crude oils in reservoirs. in Brooks J. and Welte D.H., (eds.) *Advances in Petroleum Geochemistry* 1, 299-305.

Creek J.L. and Schrader M.L., 1985, East Painter reservoir, an example of a compositional gradient from a gravitational field. Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, paper No. 14411, Las Vegas.

Dahl J.E., Liu S.G. and Carlson R.M., 2003, Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules, *Science* 299, pp.96–99.

Dahl J.E., Moldowan J.M., Peters K.E., Claypool G.E., Rooney M.A., Michael G.E., Mello M.R. and Kohnen, M. L., 1999. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature* 399, 54-57.

Durand B., 1980, *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Paris, Editions Technip, 512 p.

Durand B., 2003, A history of organic geochemistry, *Oil & Gas Sci. Technol.* 56, 203-231.

Escobar M.N., 1987, *Geoquímica Orgánica del Petróleo en la Región Nor-central de la Costa Occidental del Lago de Maracaibo*. Caracas, Universidad Central de Venezuela, Tesis Doctoral, 380 p.

Escobar M.N., 2008, *Curso: Fundamentos de la Geoquímica del Petróleo*. XI Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, ALAGO, Margarita, Venezuela 128p

Espitalié L., Laporte LL., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J. et Boutefeu A., 1977, Méthode rapide de caractérisation des roches meres, de leur potential pétrolier et de leur degré d' évolution, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 32, 23-42.

Evans C.R., Rogers M.A. and Bailey N.J.L., 1971, Evolution and alteration of petroleum in Western Canada. *Chemical Geology* 8, 147-170.

Farrimond P., Taylor A. and Telnaes N., 1998, Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Organic Geochemistry* 29, 1181-1197.

Fort R.C. and von Schleyer, P.R., 1964, Adamantane: consequences of the diamondoid structure, *Chem. Rev.* 64, 277–300.

Frimmel A., Oschmann W. and 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.

Galarraga F., Urbani F., Escobar M., Márquez G. Martínez M. and Tocco R., 2010, Main Factors Controlling The Compositional Variability Of Seepage Oils From Trujillo State, Western Venezuela. *Journal of Petroleum Geology* 33(3), pp 255 – 268.

Galimov E.M., 2006, Isotope organic geochemistry. *Organic Geochemistry* 37, 1200-1262.

Grice K., Alexander R. and Kagi R.I., 2000, Diamondoids hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils, *Org. Geochem* 31, 67–73.

He, M., Grama, S., Peters, K.E., 2013. A basin modeling and organic geochemistry study in the Vallecitos syncline, San Joaquin Basin, California. *Marine and Petroleum Geology*. 49,15–34.

Holba A.G., Dzou I.L., Hickey J.J., Franks S.G., May, S.J. and Lenney T., 1996, Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation. *Organic Geochemistry* 24, 1179-1198.

Huang W.Y. and Meinschein W.G., 1979, Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(5), 739–745.

Hughes W. B., 1984, The use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic source rocks. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks* (ed. J. G. Palacas); AAPG Studies in Geology 18, 181-196.

Hughes W.B., Holba A.G. and Dzou I.P., 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.M., 1979, *Petroleum Geochemistry and Geology*, San Francisco, Freeman and Company, pp. 617.

Hunt J.M., 1996, *Petroleum Geochemistry and Geology* (2nd Edition), San Francisco, Freeman and Company, 617.

Jacobson S.R., 1991, *Petroleum Source Rocks and Organic Facies*, In, *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques; Treatise Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology*, Edit. By Robert K. Merrill, 8-10.

Jinggui L., Philp P. and Mingzhong C., 2000, Methyl diamantane index (MDI) as a maturity parameter for lower Paleozoic carbonate rocks at high maturity and overmaturity, *Org. Geochem* 31, 267–272.

Kamshilov M.M., 1976, *Evolution of the Biosphere*: Moscú, MIR Publishers, 269 p.

Katz B.J., Mancini E.A. and Kitchka A.A., 2008, A review and technical summary of the AAPG Hedberg research conference on origin of petroleum biogenic and/or abiogenic and its significance in hydrocarbon exploration and production, *AAPG Bulletin* 92, 549–556.

Landa S., Machacek V., Mzourek M. and Landa M., "Title unknown" *Chim. Ind.*, 1933, Publ. No. 506\*, (Abstracts of the 12th Conference of Industrial Chemistry, Prague, Sept. 1932), *Chem. Abstr.* 27, 5949.

Lara-Gonzalo A., 2015, *Análisis forense ambiental de la contaminación multicomponente en un terreno industrial abandonado*. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo, 220 pp.

Larter S., Huang H., Adams J., Bennett B., Jokanola O., Oldenburg T., Jones M., Head I., Riediger C. and Fowler M., 2006, The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II - Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction, *AAPG Bull.* 90, 921-938.

Laskin A., 1979, *Microbial transformations of hydrocarbons*: *Am. Chem. Soc., Div. Petrol., Preprints*, 24, 848-850.

Leythaeuser D. and Welte D. H., 1969, Relation between distribution of heavy nparaffins and coalification in carboniferous coals from the Soar District,

Germany, in Schenck P.A. and Havenaar I., eds., *Advances in Organic Geochemistry*, 429-442, Oxford, Pergamon Press.

Lijmbach G.W.M., van der Veen F.M. and Englehardt E D., 1983, Geochemical characterization of crude oils and source rocks using field ionization mass spectrometry, in *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.). John Wiley and Sons, New York, pp. 788-798.

Lin R. and Wilk Z.A., 1995, Natural occurrence of tetramantane (C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>), pentamantane (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>) and hexamantane (C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>) in a deep petroleum reservoir, *Fuel*, 74, 1512–1521.

Lira-Galeana C., Firoozabadi A. and Prausnitz J.M., 1994, Computation o compositional grading in hydrocarbon reservoirs: Application to continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria* 102, 143-149.

Lorenzo G. E., 2014, *Geoquímica orgánica del petróleo en la región sureste de la cuenca del Lago de Maracaibo (Venezuela)*. Universidad de Huelva, España, Tesis de Doctorado, 181 p.

Mackenzie A.S., Brassell, S.C., Eginton, G. and Maxwell, J.R., 1982, Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* 217, 491-504.

Magoon L.B. and Dow W.G., 1994, *The Petroleum System – From Source to Trap*. A.A.P.G Memoir 60, 3-24.

Mansoori G.A., 2007, Diamondoid molecules, in Rice, S.A. (Ed.): *Advances in Chemical Physics*, Vol. 136, Chapter 4, John Wiley & Sons, New York, NY.

Márquez G., Escobar M., Lorenzo E., Duno L., Esquinas N. and Gallego, J.R., 2016. Intra- and inter- field compositional changes of oils from the Misoa B4 reservoir in the Ceuta Southeast Area (Lake Maracaibo, Venezuela). *Fuel* 167, 118-134.

Milner C.D.W., Rogers M.A. and Evans C.R., 1977, Petroleum transformations in reservoirs. *J. Geochemistry Exploration* 7, 101-153.

Moldowan J.M. and Fago F.J., 1986, Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 50, 343-351.

Moldowan J.M., Huizinga B.J., Dahl J.E., Fago F.J., Taylor D.W. and Hickey L.J., 1994. The molecular fossil record of oleanane and its relationship to angiosperms. *Science* 265, 768–771.

Moldowan, J.M., Zinniker, D., Dahl, J., Moldowan, S., Bott, G., 2013. Novel technologies for unraveling the charge history of multiply-sourced petroleum systems. In: AAPG Hedberg Research Conference, “Fundamental Controls on Petroleum Systems in Lower Paleozoic and Older Strata”, Beijing, China, Conference Guide, April 21–14, Oral Abstracts.

Moldowan J.M., Dahl J., Zinniker D. and Barbanti S.M., 2015. Underutilized advanced geochemical technologies for oil and gas exploration and production-1. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 126, 87-96.

Nekhaev A.I., Bagrii E.I. and Maximov A.L., 2011, Petroleum nanodiamonds: new in diamondoid naphthenes, *Petroleum Chemistry* 51, 86–95.

Olah G.A., 1990, Carbocation and electrophilic reactions of cage hydrocarbons, *Cage Hydrocarbons*, John Willey & Sons, Hoboken, NJ., 432 p.

Ourisson G., Albrecht P. and Rohmer M., 1982, Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in biochemical sciences*, 7, 236-239.

Palmer S.E., 1984, Effect of water washing on C15 + hydrocarbons fraction of crude oils from northwest Palawan, Phillipines. *AAPG Bull.*, 68, 137-149.

Peters K.E. and Moldowan J.M., 1993, *The Biomarker Guide*, New Jersey, Prentice Hall, 363 p.

Peters, K.E., Moldowan J.M. and Sundararaman P., 1990, Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters, Monterey phosphatic and siliceous members: *Organic Geochemistry* 15, 249-265.

Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M., 2005, *The Biomarker Guide*, Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human

History. New York, Cambridge University Press, 490 p.; The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History. New York, Cambridge University Press, 700 p.

Philp R.P., 1985, Biological markers in fossil fuel production, *Mass Spectrom. Rev.* 4, 1-54.

Philp R.P. and Gilbert T.D., 1986, Biomarkers distributions in oils predominantly derived from terrigenous source material. *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry*, 73-84.

Powell T.G. and McKirdy D.M., 1973, The effect of source material, rock type and on the n-alkane content of sediments. *Geochemica et Cosmochimica. Acta* 37, 623-633.

Price L.C., 1980, Crude oil degradation as an explanation of the depth rule. *Chemical Geology* 28, 1-30.

Pytlak L., Kowalski A., Gross D. and Sachsenhofer R.F., 2017. Composition of diamondoids in oil samples from the alpine foreland basin, Austria: potential as indices of source rock facies, maturity and biodegradation. *Journal of Petroleum Geology* 40, 153-171.

Radke M. and Welte D. H., 1983, The Methylphenanthrene Index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, Chichester, pp. 504-512.

Radke M., Hilker A., and Rullkötter J., 1998, Molecular stable carbon isotope compositions of alkylphenanthrenes in coals and marine shales related to source and maturity. *Organic Geochemistry*, 28(12), 785–795.

Radke M., Welte D.H. and Willsch H., 1982, Geochemical study on a 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.H. and Willsch H., 1986, Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. Leythaeuser D. and Rullkotter J., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1985, Organic Geochemistry* 10, 51-63.

- Rheinheimer G., 1973, *Aquatic Microbiology*: London, Wiley, 180 p.
- Schowalter T.T., 1979, Mechanisms of secondary hydrocarbons migration and entrapment. *AAPG Bull.* 63, 723-760.
- Schulz L.K., Wilhelms A., Rein E. and Steen A.S., 2001, Applications of diamondoids to distinguish source rock facies, *Org. Geochem.* 32, 365–375.
- Seifert W.K. and Moldowan J.M., 1978, Application of steranes, terpanes and monoaromatic to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 77-95.
- Seifert W.K. and Moldowan J.M., 1986, Use of biological markers in petroleum exploration. In *Biological Markers in the Sedimentary Record* (Edited by Johns R. B.). *Meth. Geochem. Geophys.* 24, 261-290. Elsevier, Amsterdam.
- Seiwert R., 1996, Prelog's Zagreb school of organic chemistry (1935–1945), *Croat Chem. Acta*, 69, 379–397.
- Springer M.V., Garcia D.F., Gonçalves F.T.T., Landau L. and Azevedo D.A., 2010, Diamondoid and biomarker characterization of oils from the Llanos Orientales Basin, Colombia, *Org. Geochem.* 41, 1013–1018.
- Stout S.A. and Douglas G.S., 2004, Diamondoid hydrocarbons – application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline, *Environ. Forensics* 5, 225–235.
- Summons R.E., Hope J.M., Swart R. and Walter M.R., 2008. Origin of Nama Basin bitumen seeps: Petroleum derived from a Permian lacustrine source rock traversing southwestern Gondwana. *Organic Geochemistry* 39, 589-607
- Ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkötter J. and Sinninghe Damste J.S., 1987, Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator *Nature*, 330, 641-643.
- Thompson K.F.M., 1987. Fractionated aromatic petroleums and the generation of gascondensates: *Org. Geochem.* 11, 573-590.
- Tissot B.P. and Welte D.H., 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*. Publisher: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.699.

Trolio R., Grice K., Fisher S.J., Alexander R. and Kagi R.I., 1999, Alkylbiphenyls and alkylidiphenylmethanes as indicators of petroleum biodegradation. *Organic Geochemistry*. 30, 1241-1253.

Tyson R. V. and Pearson T. H., 1991, Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 58(1), 1–24.

Ungerer P., Espitalié J., Béhar F. and Eggen S., 1988, Modélisation mathématique des interactions entre craquage thermique et migration lors de la formation du pétrole et du gaz, *C.R. Acad. Sc. Ser. II*, 927-934.

Vallejo C., Hochuli P.A., Winkler W. and von Salis K., 2002, Palynological and sequence stratigraphic analysis of the Napo Group in the Pungarayacu 30 well, Sub-Andean Zone, Ecuador. *Cretaceous Research* 23, 845–859

Vanderbroucke M., Durand B. and Oudin J.L., 1983, Detecting migration phenomena in a geological series by means of C1-C35 hydrocarbon amounts and distributions, in Bjoroy M. et al., eds., *Advances in Organic Geochemistry 1981*, *Organic Geochemistry* 147-155.

Wei Z., Moldowan J.M., Dahl J., Goldstein T.P. and Jarvie D.M., 2006, The catalytic effect of minerals on the formation of diamondoids from kerogen macromolecules', *Org. Geochem.* 37, 1421–1436.

Wei Z., Moldowan J.M., Peters K.E., Wang Y. and Xiang W., 2007, The abundance and distribution of diamondoids in biodegraded oils from the San Joaquin Valley: implications for biodegradation of diamondoids in petroleum reservoirs, *Org. Geochem.*, 38, 1910–1926.

Welte D.H., Kratochvil H., Rullkötter J., Ladwein H. and Schaefer R.G., 1982, Organic geochemistry of crude oils from the Vienna Basin and an assessment of their origin. *Chemical Geology* 35, 33-68.

Whiticar M., 1996, Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases. *International Journal of Coal Geology*, 32, 91-125.

Whitson C.H. and Belery P., 1994, Composition gradients in petroleum reservoirs: Tulsa,1994 U. of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium, paper SPE 2800.

Wingert, S.W., 1992, GC – MS analysis of diamondoids hydrocarbons in Smackover petroleum', Fuel, 71, 37–43.

Winters J.C. and Williams J.A., 1969, Microbiological alteration of crude oil in the reservoir: Amer. Chem. Soc. Petrol. Chem. Div., New York Meeting Preprints, 14, 22-31.

Zengler K., Richnow H.H., Rossello-Mora R., Michaelis W. and Widdel F., 1999, Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. Nature 401, 266- 269.

Zhao-An F. and Philp R.P., 1987, Laboratory biomarker fractionations y implications for migration studies: Organic Geochemistry 11, 169- 175.